



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

INGRID GRAÇA RAMOS

**ZEÓLITOS COMO DISPOSITIVO DE LIBERAÇÃO
PROLONGADA DE RINCOFOROL**

Salvador
2012

INGRID GRAÇA RAMOS

**ZEÓLITOS COMO DISPOSITIVO DE LIBERAÇÃO
PROLONGADA DE RINCOFOROL**

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Química Analítica, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador
2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ter me dado o bem mais precioso que uma pessoa pode ter: o amor da família. Com esse amor meus pais me ensinaram a ser uma pessoa digna, e me prepararam para as dificuldades da vida. Com esse amor, meu marido conseguiu superar muitos momentos de ausência, impaciência e nervosismo; e foi minha sustentação sempre que precisei. Obrigada, mãe, pai e Maurício!

Mas Deus foi ainda mais generoso, colocou pessoas no meu caminho que foram verdadeiros anjos:

Prof. Artur Mascarenhas, meu grande amigo, confidente, a quem tenho grande admiração, não só por ser uma vasta fonte de conhecimento técnico, mas por ser um poço de benevolência. Obrigada por tudo, meu amigo!

Prof. Euzébio, extraordinário mestre. Reascendeu a chama da minha esperança, quando o fogo estava quase extinguindo. Colocou-me de volta no caminho que eu sempre desejei percorrer. Obrigada, professor, a bolsa que me concedeu foi imprescindível para que eu chegasse ao final dessa etapa!

Marcelo Zangrando, ex-chefe, grande amigo, possuidor de minha profunda admiração. Ensinou-me a arte de vender com muita competência e paciência. Foi a voz de fé que ecoou por muito tempo na minha consciência. Obrigada, Marcelo, por ter acreditado que eu conseguiria concluir essa etapa!

Márcio Inomata, pessoa generosa, sempre disposta a ouvir, que me abriu as portas do Lapesca, laboratório que tem se tornado minha casa.

Prof^a. Janice, coordenadora do Lapesca, exemplo de obstinação e garra. Confiou-me a chave do laboratório e deu-me acesso integral à estrutura de seu laboratório. Obrigada, professora, espero que nossa parceria ainda gere muitos frutos!

Agradeço também à prof^a. Heloysa por ter me apoiado em todas as decisões que tomei e ter-me aberto as portas para a SINC, onde descobri um mundo de oportunidades e superei grandes desafios.

Agradeço aos amigos do Labcat: Ed, Fábio, Camila Carriço, Fernanda, Raildo, Jefferson, Camila Abreu, Maurício, Marina, Allison, e Renan. Obrigada pela força e companheirismo!

Agradeço aos recentes amigos do Lapesca: Jaff, Carol, Luciane, Lídia, Anderson, Denilson, Diego, Eli, Everton, Jaciene, Jânia, Jeane, Larissa, Tamara, Tamiris e Samantha. Muito obrigada pela hospitalidade e amizade!

Agradeço à prof^a. Silvana Mattedi, que me permitiu livre acesso ao espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier.

Agradeço ao Vilberto, pelas análises de difratometria de Raios-x. Obrigada, Vilberto, pela compreensão nos momentos de urgência.

Agradeço imensamente todos àqueles que mesmo distante sempre desejaram meu sucesso e me estimularam força. Em especial aos meus grandes amigos, Andréia Máris, José Luiz da Costa, Olivalter e Cássio.

Agradeço à Interacta Química Ltda. pela oportunidade de trabalhar nesse envolvente trabalho e pela bolsa concedida.

No meio de toda dificuldade encontra-se a
oportunidade

ALBERT EINSTEIN

RAMOS, Ingrid Graça. Zeólitos como dispositivo de liberação prolongada de rincoforol. 178 f. il. 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

RESUMO

O rincoforol (2-metil-5(E)hepteno-4-ol) é o maior constituinte do feromônio de agregação do macho do *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), um besouro que ataca diversas espécies de palmeiras e é o principal vetor do nematódeo *Bursaphelenchus cocophylus*, agente causador da doença do anel vermelho. No Brasil, esse besouro ataca principalmente o coqueiro e o dendezeiro, culturas de grande relevância econômica para o país. Esse feromônio vem sendo utilizado em iscas do tipo eppendorf com um orifício na tampa para controlar a população do besouro. Esse dispositivo facilita a liberação lenta quando comparada à evaporação direta do estado líquido. No entanto, a validade dessas iscas depende da velocidade de evaporação do rincoforol através do dispositivo, que libera quantidade excessiva do feromônio. Com o objetivo de prolongar o tempo de liberação do rincoforol, diferentes zeólitos foram sintetizados, caracterizados e avaliados em relação à sua utilização como adsorvente para o rincoforol. Para isso, a influência de variáveis como: estrutura do zeólito, razão Si/Al, natureza do cátion de compensação, dimensão de poros e acidez foi verificada para o processo de adsorção. Devido à falta de informações referente à estabilidade do rincoforol, foi realizado um estudo termogravimétrico sobre seu comportamento térmico. Estudos de recuperação demonstraram que houve interação entre o rincoforol e os zeólitos ZSM-5 e MCM-22 nas diferentes razões Si/Al, resultando na degradação do feromônio, inviabilizando seu uso como suporte para liberação prolongada. Os materiais silicalita-1, zeólito Y e zeólito L apresentaram bons resultados de recuperação e a liberação do rincoforol a partir desses materiais foi medida em uma termobalança em condição isotérmica. Resultados promissores foram observados quando a velocidade de liberação obtida a partir dos zeólitos foi comparada com o rincoforol comercial. Assim, os estudos realizados nesse trabalho permitiu selecionar zeólitos com grande potencial comercial como dispositivo liberador do rincoforol por um período prolongado.

Palavras-chave: rincoforol, zeólitos, liberação prolongada, *Rhynchophorus palmarum*, análise termogravimétrica.

RAMOS, Ingrid Graça. Zeolites as rhynchophorol prolonged release device. 178 pp. ill. 2012. PhD thesis – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

ABSTRACT

The rhynchophorol (2-methyl-5(E)-heptene-4-ol) is the major constituent of aggregation pheromone of the male *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), a beetle that attacks several species of palm tree and is the main vector of the *Bursaphelenchus cocophylus* nematode, causative agent of the red ring disease. In Brazil, this beetle primarily attacks the coconut and oil palm, crops of great economic importance to the country. This pheromone has been used in Eppendorf type baits with a hole in the lid to control the beetle population. This device facilitates the slow release when compared to the direct of the liquid. However, the validity these baits depends on the evaporation rate of the pheromone through the device, which releases excessive amount of pheromone. Aiming to prolong the release of the pheromone, different zeolites were synthesized, characterized and evaluated for its use as an adsorbent for rhynchophorol. For this, the influence of variables such as: the structure of the zeolite, Si/Al ratio, nature of the compensation cation, pore size and acidity was observed for the adsorption process. Due to lack of information regarding the stability of the pheromone, studies on their thermal behavior were carried out with the aim of improving conditions of thermogravimetric analysis. Recovery studies showed that there was interaction between the pheromone and the zeolite ZSM-5 and MCM-22 at different ratios Si/Al, resulting in degradation of the pheromone, precluding its use as support for prolonged release. The materials silicalite-1, zeolite Y and zeolite L had good recovery results, and the release of the pheromone from these materials was measured in thermobalance in isothermal condition. Promising results have been observed when the rate of release from the zeolites obtained was compared with the commercial pheromone. Thus, the studies in this work allowed select zeolites with great commercial potential as a device releasing pheromone for prolonged periods.

Palavras-chave: rhynchophorol, zeolites, prolonged release, *Rhynchophorus palmarum*, thermogravimetric analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de classificação dos infoquímicos.....	22
Figura 2 – Utilização das terras no Brasil em 2006.	30
Figura 3 - Tipos de iscas comerciais à base de feromônios.	36
Figura 4 – Armadilha tipo Lindgren.	40
Figura 5 – Liberador tipo “corda torcida” em plantação de morango.....	41
Figura 6 – Dispositivo para tipo bolsa com filme laminado.	43
Figura 7 – Classificação das microcápsulas quanto à morfologia.	44
Figura 8 – Mecanismos de preparação de microcápsulas por policondensação interfacial.....	46
Figura 9 – <i>Rhynchophorus palmarum</i> adulto.	49
Figura 10 – Larva de <i>Rhynchophorus palmarum</i>	50
Figura 11 – Pupa de <i>Rhynchophorus palmarum</i> .’	50
Figura 12 – Características da doença do anel-vermelho em coqueiro.	51
Figura 13 – Fórmula estrutural do rincoforol	52
Figura 14 – Armadilha McPhail.	55
Figura 15 – Armadilhas do tipo balde e tipo sanduíche utilizadas por Oehlschlager et al.	56
Figura 16 – Armadilhas utilizadas por Oehlschlager et al.....	56
Figura 17 – Armadilhas testadas por Chinchilla e Oehlschlager para capturar <i>Rhynchophorus palmarum</i>	58
Figura 18 – Armadilha desenvolvida por Hernández et al.	59
Figura 19 – Procedimentos recomendados pela Interacta Química Ltda. para confecção de armadilhas tipo balde para captura de <i>R. palmarum</i>	61
Figura 20 – Armadilha tipo pet desenvolvida pela Embrapa para a captura de <i>R. palmarum</i> . ..	62
Figura 21 – Sistema de coleta de voláteis desenvolvida por Tomaszewska et al.	66
Figura 22 – Unidade estrutural dos zeólitos.....	68
Figura 23 – Algumas unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas.	69
Figura 24 – Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros dos zeólitos X e Y, ZSM-12 e ZSM-5.	69
Figura 25 – Processo de síntese hidrotérmica de zeólito.	72
Figura 26 – Estrutura da ZSM-5.....	73
Figura 27 – Representação esquemática da estrutura MWW.....	74
Figura 28 – Representação esquemática da formação da estrutura do zeólito MCM-22.	75
Figura 29 – Estrutura do zeólito Y.....	76
Figura 30 – Representação da formação da estrutura do zeólito L.....	77
Figura 31 – Estrutura do zeólito L.	77
Figura 32 – Preparo dos zeólitos para análise por EDX em condição de vácuo.....	83
Figura 33 - Difrátogramas de raios X dos zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 nas formas recém-sintetizadas e calcinadas.....	91
Figura 34 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 nas formas recém-sintetizadas e calcinadas.	93

Figura 35 – Curvas TG e DTG para as amostras de zeólito ZSM-5 e silicalita-1 na forma recém-sintetizada.	94
Figura 36 - Curvas TG para as amostras de zeólito ZSM-5 e silicalita-1 MFI na forma calcinada.	96
Figura 37 - Micrografia de varredura eletrônica para amostras da família MFI.	97
Figura 38 – Isotermas de adsorção de nitrogênio dos zeólitos da família MFI e distribuição de tamanhos de poro.	99
Figura 39 - Perfis de TPD-NH ₃ dos zeólitos da família MFI.	102
Figura 40 - Difractogramas de raios X dos zeólitos MCM-22 nas formas recém-sintetizadas e calcinadas.	103
Figura 41 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos MCM-22 nas formas recém-sintetizadas e calcinadas.	105
Figura 42 - Curvas TG e DTG para as amostras de zeólito MCM-22 na forma recém-sintetizada.	107
Figura 43 - Curvas TG dos zeólitos MCM-22 na forma calcinada.	108
Figura 44 - Micrografia de varredura eletrônica para amostras da família MWW.	109
Figura 45 – Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros dos zeólitos da família MWW.	111
Figura 46 - Perfis de TPD-NH ₃ dos zeólitos da família MWW.	113
Figura 47 - Difractogramas de raios X do zeólito Y nas formas sódica e amoniacal antes e após calcinação.	114
Figura 48 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos Y nas formas recém-sintetizadas e calcinadas.	116
Figura 49 - Curvas TG e DTG para as amostras de zeólito Y antes e após calcinação.	117
Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura para amostras da família FAU.	117
Figura 51 - Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros dos zeólitos da família FAU.	118
Figura 52 - Perfis de TPD-NH ₃ dos zeólitos da família FAU.	119
Figura 53 - Difractogramas de raios X do zeólito L nas formas recém-sintetizada e calcinada.	121
Figura 54 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos L nas formas recém-sintetizada e calcinada.	121
Figura 55 - Curvas TG e DTG para as amostras do zeólito L na forma recém-sintetizada e calcinada.	123
Figura 56 - Micrografia de varredura eletrônica para o zeólito L.	123
Figura 57 – Isoterma de adsorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poro do zeólito L (LTL).	124
Figura 58 - Perfil de TPD-NH ₃ do zeólito L (LTL).	125
Figura 59 – Estrutura 3D do rincoforol gerada pelo ACDLABS 12.0™.	127
Figura 60 – Cromatograma para o rincoforol puro e comercial.	128
Figura 61 – Espectro infravermelho do rincoforol comercial.	129
Figura 62 – Curva DSC para o rincoforol puro.	131
Figura 63 – Curva TG para o rincoforol puro.	131

Figura 64 – Cromatogramas obtidos para o rinofoforol puro após tratamento térmico.	132
Figura 65 – Influência da temperatura na velocidade de evaporação do rinofoforol comercial.	133
Figura 66 – Evaporação do rinofoforol à 40 °C.	135
Figura 67 – Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação do processo de evaporação do rinofoforol.	136
Figura 68 – Efeito da massa da amostra na velocidade de evaporação do rinofoforol a 40 °C.	137
Figura 69 – Efeito da vazão de N ₂ na velocidade de evaporação do rinofoforol à 40 °C.	138
Figura 70 – Comparação entre os espectros de infravermelho obtido para o rinofoforol comercial, zeólito e rinofoforol adsorvido nos zeólitos da família MFI.	140
Figura 71 – Curvas DTG obtida para o rinofoforol comercial e rinofoforol adsorvido nos zeólitos da família MFI, adsorvido nos zeólitos da família MWW, adsorvido nos zeólitos da família FAU e, adsorvido no zeólito L.	142
Figura 72 – Cromatogramas obtidos após extração do rinofoforol dos materiais zeolíticos.	146
Figura 73 – Curva termogravimétrica em condição isotérmica dos sistemas rinofoforol/zeólitos.	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa de mercado de semioquímicos de 2009.	28
Tabela 2 – Estimativa das áreas tratadas com produtos baseados em feromônios sexuais para interrupção de acasalamento.	28
Tabela 3 – Principais culturas agrícolas do Brasil.	30
Tabela 4 – Feromônios comerciais no Brasil.	32
Tabela 5 – Classificação dos microporos em zeólitos.	70
Tabela 6 – Parâmetros reacionais na síntese do zeólito ZSM-5.	79
Tabela 7 - Parâmetros reacionais na síntese do zeólito MCM-22.	80
Tabela 8 – Cristalinidade relativa das amostras dos zeólitos ZSM-5.	92
Tabela 9 - Análise elementar por EDX dos zeólitos da família MFI.	92
Tabela 10 - Perdas de massa observadas na análise termogravimétrica dos materiais ZSM-5 e silicalita-1 na forma recém-sintetizada.	95
Tabela 11 - Perdas de massa observadas na desidratação do material ZSM-5 e silicalita-1 na forma calcinada.	96
Tabela 12 - Propriedades texturais dos zeólitos da família MFI.	100
Tabela 13 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos zeólitos da família MFI.	102
Tabela 14 – Cristalinidade relativa dos zeólitos MCM-22 sintetizados com diferentes razões molares SiO ₂ /Al ₂ O ₃	104
Tabela 15 - Análise elementar por EDX dos zeólitos da família MWW.	104
Tabela 16 - Perdas de massa observadas na análise termogravimétrica dos materiais MCM-22 recém-sintetizado.	108
Tabela 17 - Perdas de massa observadas na desidratação dos zeólitos MCM-22 na forma calcinada.	108
Tabela 18 - Propriedades texturais dos zeólitos da família MWW.	112
Tabela 19 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos zeólitos da família MWW.	113
Tabela 20 - Análise elementar por EDX dos zeólitos Y.	115
Tabela 21 – Propriedades texturais dos zeólitos da família FAU.	119
Tabela 22 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos zeólitos da família FAU.	120
Tabela 23 - Propriedades texturais do zeólito L (LTL).	124
Tabela 24 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH ₃ do zeólito L.	125
Tabela 25 – Síntese das etapas de caracterização.	126
Tabela 26 – Propriedades dos sistemas de canais e/ou cavidades presentes nos zeólitos em estudo.	127
Tabela 27 – Coeficiente de evaporação (k) para o rincoforol.	136
Tabela 28 – Capacidade de adsorção de rincoforol nos zeólitos por titulometria.	138
Tabela 29 – Características visuais apresentadas pelos materiais zeolíticos uma semana após a adsorção com rincoforol.	139
Tabela 30 – Informações obtidas da curva TG das amostras de zeólito-rincoforol.	145
Tabela 31 – Taxas de liberação média do rincoforol a partir dos sistemas zeólito-rincoforol.	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Coeficiente de Langmuir
β	Taxa de aquecimento
μm	Micrômetro
2θ	Ângulo de Bragg
3D	Três dimensões
Å	Angstrom
ABPM	Associação Brasileira de Produtores de Maçã
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia à gás
Cidasc	Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina
CNA	Confederação Nacional da Agricultura
$\text{CuK}\alpha$	Radiação na frequência de raios-X da linha do átomo de cobre
dm	Varição da massa
d_p	Diâmetro de poro
DRX	Difratometria de raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória de Varredura)
dt	Varição do tempo
DTG	Termogravimetria Derivada
E_a	Energia de ativação
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X
Emater-RS	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ename	Países da Europa, Norte da África e Oriente Médio
EP	<i>European Patent</i> (Patente Européia)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
Epagri-SC	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização de Chama)
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
HMI	Hexametilenoimina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Iupac	International Union of a Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
IZA	<i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólitos)
k	Coeficiente de evaporação
LSCAT	Laboratório de Síntese de Catalisadores
M	Massa molar

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Manejo Integrado de Pragas
MM	Massa molecular
P	Pressão
PET	Politereftalato de Etileno
PIB	Produto Interno Bruto
PVC	Cloreto de Polivinila
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PVG	Vidro poroso Vycor
R	Cosntante Universal dos Gases Perfeitos
r	raio
SAR	<i>Silica/Alumina ratio</i> (razão molar sílica/alumina)
S _{BET}	Área Superficial por BET
T	Temperatura
TG	Termogravimetria
T _m	Temperatura média
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio
TPD-NH ₃	<i>Thermo Programmed Desorption Ammonia</i> (Dessorção Termoprogramada de Amônia)
Ufal	Universidade Federal de Alagoas
UV	Ultravioleta
v	Velocidade de evaporação
V _{micro}	Volume de microporos
V _P	Volume médio de mesoporos
ΔH _{vap}	Calor latente de vaporização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 GERAL.....	19
2.2 ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SEMIOQUÍMICOS.....	20
3.2 FEROMÔNIOS DE INSETOS E SUA UTILIZAÇÃO NO MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS (MIP)	22
3.3 USO DE FEROMÔNIOS: PANORAMA MUNDIAL	25
3.4 USO DE FEROMÔNIOS: PANORAMA BRASILEIRO.....	29
3.5 DISPOSITIVOS UTILIZADOS COMO LIBERADORES DE FEROMÔNIO	35
3.5.1 Sistemas Matriciais	36
3.5.2 Sistemas Reservatório	39
3.5.3 Sistemas Microencapsulados	44
3.6 A COCOICULTURA NO BRASIL	47
3.7 O INSETO <i>Rhynchophorus palmarum</i>	48
3.8 CONTROLE DE <i>R. palmarum</i> UTILIZANDO RINCOFOROL.....	52
3.9 ARMADILHAS UTILIZADAS PARA CAPTURAR <i>R. palmarum</i>	54
3.10 MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DISPOSITIVOS DE LIBERAÇÃO EM LABORATÓRIO.....	62
3.11 ZEÓLITOS COMO DISPOSITIVO DE LIBERAÇÃO DE FEROMÔNIO	67
3.11.1 Estrutura do Zeólito ZSM-5	72
3.11.2 Estrutura do Zeólito MCM-22	74
3.11.3 Estrutura do Zeólito Y	75
3.11.4 Estrutura do Zeólito L	76
4 MATERIAL E MÉTODOS	78
4.1 SÍNTESE DOS ZEÓLITOS	78
4.1.1 Zeólito ZSM-5	78
4.1.2 Silicalita-1	79

4.1.3 MCM-22.....	80
4.1.4 Zeólito Y	81
4.1.5 Zeólito L	81
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS.....	82
4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)	82
4.2.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	83
4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)...	83
4.2.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	84
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
4.2.6 Análise Textural.....	85
4.2.7 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH3).....	85
4.3 ESTUDOS REALIZADOS COM O RINCOFOROL COMERCIAL.....	86
4.3.1 Caracterização do Rincoforol	86
4.3.1.1 Cromatografia a gás (CG)	86
4.3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	87
4.3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	87
4.3.1.4 Estudo da degradação térmica do rincoforol.....	87
4.3.2 Estudos de evaporação do rincoforol.....	88
4.4 ADSORÇÃO DO RINCOFOROL NOS ZEÓLITOS	89
4.4.1 Determinação da capacidade de adsorção	89
4.4.2 Preparação dos sistemas rincoforol/zeólitos	89
4.4.3 Caracterização dos Sistemas Rincoforol-Zeólitos	89
4.4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	89
4.4.3.2 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	89
4.4.4 Estabilidade do rincoforol adsorvido	90
4.4.5 Estudos de Liberação do Rincoforol.....	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS.....	91
5.1.1 ZSM-5 e Silicalita-1 (topologia MFI)	91
5.1.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	91

5.1.1.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX).....	92
5.1.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	93
5.1.1.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	94
5.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	96
5.1.1.6 Análise textural.....	98
5.1.1.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃)	100
5.1.2 MCM-22 (topologia MWW).....	103
5.1.2.1 Difratometria de raios X (DRX).....	103
5.1.2.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX).....	104
5.1.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	105
5.1.2.4 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada(DTG).....	106
5.1.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108
5.1.2.6 Análise textural.....	110
5.1.2.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃)	112
5.1.3 Zeólito Y (estrutura FAU)	114
5.1.3.1 Difratometria de raios X (DRX).....	114
5.1.3.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX).....	114
5.1.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	115
5.1.3.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	116
5.1.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	117
5.1.3.6 Análise textural.....	118
5.1.3.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃)	119
5.1.4 Zeólito L (topologia LTL)	120
5.1.4.1 Difratometria de raios X (DRX).....	120
5.1.4.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX).....	121
5.1.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	121
5.1.4.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	122
5.1.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	123
5.1.4.6 Análise textural.....	124
5.1.4.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃)	124

5.1.5 Síntese dos resultados obtidos com a caracterização	125
5.2 ESTUDOS REALIZADOS COM O RINCOFOROL COMERCIAL	127
5.2.1 Caracterização do Rincoforol	128
5.2.1.1 <i>Cromatografia à gás</i>	128
5.2.1.2 <i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i>	128
5.2.1.3 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	130
5.2.1.4 <i>Estudo da degradação térmica do rincoforol</i>	131
5.2.2 Estudos de evaporação do rincoforol	133
5.2.2.1 <i>Influência da temperatura</i>	133
5.2.2.2 <i>Influência da massa da amostra</i>	136
5.2.2.3 <i>Influência da vazão de purga</i>	137
5.3 ADSORÇÃO DO RINCOFOROL NOS ZEÓLITOS	138
5.3.1 Determinação da capacidade de adsorção	138
5.3.2 Caracterização dos sistemas rincoforol-zeólito	139
5.3.2.1 <i>Características visuais</i>	139
5.3.2.2 <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	139
5.3.2.3 <i>Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)</i>	141
5.2.3 Estabilidade do rincoforol adsorvido	146
5.2.4 Estudos de Liberação do Rincoforol	148
6 CONCLUSÕES	150
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	151
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

1 INTRODUÇÃO

Durante muitas décadas, o controle químico foi o único método de combate de pragas na lavoura. No entanto, as consequências e riscos inerentes ao uso descontrolado desses pesticidas, tais como: toxicidade para humanos e animais superiores; falta de seletividade, que pode eliminar também os predadores naturais; e a resistência desenvolvida pelos insetos, que exige cada vez mais o aumento da dose do pesticida para que este permaneça eficiente; impôs ao governo instituir políticas de restrição para seu uso. Assim, método alternativo, como a utilização de controle biológico tem se mostrado promissor pela segurança, eficiência e viabilidade econômica que oferece.^{1,2,3}

A tecnologia de feromônio para o controle biológico de pragas permite a redução ou até mesmo eliminação de defensivos químicos, reduzindo o nível de intoxicações de trabalhadores rurais, poluição ambiental e o teor de resíduos químicos nos produtos agrícolas, além de contribuir para o aumento de sua produtividade.^{3,4}

Os feromônios são “substâncias químicas secretadas por um indivíduo e recebidas por um segundo indivíduo da mesma espécie, no qual provoca uma reação específica, um comportamento ou processo de desenvolvimento fisiológico definido”.¹ São os mais importantes elementos da comunicação entre os insetos. A detecção desses compostos voláteis ocorre por receptores biológicos que interagem e identificam a mensagem mesmo em concentrações muito baixas e em distância relativamente longas.⁵ Na natureza, são responsáveis pela atração de indivíduos da mesma espécie para acasalamento, demarcação de território e outros tipos de comportamento.¹

Basicamente são duas as formas de utilização de feromônios no controle de pragas. Por monitoramento da praga, através do uso de armadilhas; ou para controle, através das técnicas de coleta em massa, atraindo e mata ou confusão sexual.^{4,6,7}

Em todas as técnicas citadas acima, existe a necessidade de dispositivos que liberem os feromônios por longos períodos, pois diferente dos inseticidas projetados para matar por contato ou por ingestão por uma única aplicação, sistemas de liberação de feromônios devem permitir uma liberação constante e adequada

durante toda a estação de crescimento, enquanto insetos adultos estão presentes.^{4,8} Assim, as condições ideais para a liberação são: 1) a cinética de emissão deve ser de ordem zero, ou seja, a velocidade da liberação não deve variar em função do tempo; e deve ser próxima da velocidade ótima que depende das condições do campo, da intensidade da praga, e do tipo de técnica que está sendo empregada;^{4,9} 2) O dispositivo de liberação deve ser adaptável de forma que atenda às necessidades do feromônio em relação ao tipo de tratamento e condições climáticas (deve ser resistente à oxidação e raios UV);^{4,8} 3) A emissão de misturas de feromônios deve ser exata e proporcional, isto porque a maioria dos feromônios são misturas complexas de compostos, que freqüentemente tem diferentes volatilidades, e devem ser emitidos em proporções adequadas durante o tratamento;⁴ 4) O dispensador deve respeitar o ambiente.^{4,9}

Considerando os fatores mencionados acima, os materiais zeolíticos podem ser uma escolha eficiente para serem utilizados como carreadores de feromônios devido às características de sua estrutura.⁴

Quimicamente, os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Em geral, sua fórmula química é $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot zSiO_2$, onde n é a valência do cátion, e M e z podem variar de dois até infinito segundo a regra de Loewenstein.¹⁰

Estruturalmente, os zeólitos possuem um arranjo tridimensional de tetraedros (SiO_4 ou AlO_4^-) que pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, gerando sistemas porosos. Os tetraedros são ligados entre si através dos átomos de oxigênio formando subunidades, e finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos, as celas unitárias. A estrutura porosa do zeólito com suas redes de canais permite a passagem de massa através dos espaços intracristalinos. Essa passagem é limitada pelo diâmetro de seus poros. Assim, só poderão entrar ou sair do espaço intracristalino moléculas cujas dimensões são inferiores a um dado valor crítico, variando de um zeólito para outro.¹⁰

Contudo, a seleção do zeólito pelo dimensionamento do diâmetro do poro, entre outras características de estrutura compatível com o feromônio permite controlar a velocidade de difusão da molécula e conseqüentemente, alcançar a liberação prolongada do semioquímico adsorvidos. Além disso, o uso simultâneo de dois ou mais zeólitos com diferentes propriedades de adsorção e difusão poderá permitir um controle maior de emissão.⁴

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo desse trabalho é estudar o potencial emprego de materiais zeolíticos como sistemas de liberação prolongada de feromônios, utilizando nesse caso o rincoforol, visando sua aplicação no controle de pragas na agricultura.

2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos no equilíbrio de vaporização do rincoforol;
- Avaliar diferentes zeólitos microporosos como sistemas armazenadores e de liberação lenta de rincoforol;
- Avaliar como as diferentes topologias zeolíticas (estrutura porosa, diâmetro de poros e janelas de acesso) afetam a taxa de liberação do rincoforol;
- Investigar a natureza das interações químicas entre o rincoforol e os sítios dos zeólitos;
- Determinar taxas de liberação do rincoforol nos diferentes sistemas zeólito-rincoforol;
- Selecionar os potenciais materiais para avaliação em câmaras de aeração.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SEMIOQUÍMICOS

Os insetos se adaptam e interagem com o ambiente que os cerca através de sinais visuais, acústicos, táteis e/ou químicos. No entanto, a importância para cada um deles difere sensivelmente entre as espécies. Diferentemente dos outros animais, que utilizam ampla visão e audição no processo de comunicação, os insetos dependem do sistema olfativo através da transmissão de compostos químicos para exercer funções vitais como: acasalamento, alimentação, escolha do local de oviposição, defesa de predadores e organização de suas comunidades, no caso dos insetos sociais.^{1,11}

Essa transmissão envolve a produção e liberação de compostos químicos específicos, denominados semioquímicos, pelo emissor; e disparam processos fisiológicos de reações comportamentais apropriadas pelo receptor.^{1,7}

Os semioquímicos que fornecem informações em uma interação entre dois indivíduos são designados infoquímicos.¹² Quando os compostos são mediadores de comunicação intraespecífica, isto é, emissor e receptor do sinal químico são da mesma espécie, este infoquímico é denominado de feromônio. Quando estes compostos intermedeiam comportamentos de indivíduos de espécie diferentes, denominada relação interespecífica, estas substâncias são classificadas como aleloquímicos.⁷

A origem semântica da palavra feromônio está relacionada com a palavra grega *pherein* e *horman*, que significam carregar e estimular, respectivamente. Este termo foi proposto pela primeira vez por Karlson e Lüscher para designar um grupo de substâncias biologicamente ativas secretadas por um indivíduo, lançadas ao exterior e recebidas por um segundo indivíduo da mesma espécie, no qual provocam uma reação específica, um comportamento ou processo de desenvolvimento fisiológico definido.¹

Os feromônios são, em geral, misturas multicomponentes de substâncias com diferentes volatilidades, que contém um gradiente de concentração das diferentes substâncias que o integram. Isto permite a emissão de mensagens complexas, que veiculam diferentes informações ao mesmo tempo.¹ As propriedades de volatilidade,

estabilidade e persistência no ambiente variam com sua estrutura molecular; e diferentes tipos de substâncias químicas podem agir qualitativamente do mesmo modo para diferentes espécies, assim como, uma mesma substância química, encontrada em diferentes espécies, podem induzir atividades comportamentais diferentes.¹¹

Os feromônios que agem na fisiologia e no desenvolvimento do organismo receptor, exercendo efeito mais lento e prolongado são denominados preparadores. Aqueles que atuam diretamente sobre o sistema nervoso central e provocam uma mudança imediata no comportamento do emissor são designados desencadeadores.^{1,12}

Os feromônios desencadeadores são classificados de acordo com o tipo de comportamento que estes produzem no receptor em (Figura 1): feromônios sexuais, quando envolve a atração de indivíduos do sexo oposto para acasalamento; feromônios de agregação, quando envolve a agregação de indivíduos de ambos os sexos para um local específico para alimentação, acasalamento e/ou oviposição; feromônios de marcação ou trilha, quando envolve a demarcação de espaço ou formação de trilhas; e feromônios de alarme, quando envolve um estado de alerta pela aproximação de algum predador natural. Além destes, insetos sociais utilizam uma variedade de feromônios para organizar as atividades na colônia.^{1,7}

A subclassificação dos aleloquímicos (Figura 1) é um pouco mais complexa. Diferenciam-se de acordo com o organismo que está sendo beneficiado na comunicação. Assim, três classes de aleloquímicos foram definidas: os cairomônios, infoquímicos relacionados à biologia de um organismo que, quando em contato com um indivíduo de outra espécie, desencadeia neste, uma resposta que lhe é adaptativamente favorável, mas que em nada auxilia ao emissor; da mesma forma, os alomônios, beneficiam apenas ao emissor; e os sinomônios, que beneficiam tanto o agente emissor quanto receptor do sinal.^{1,7,12}

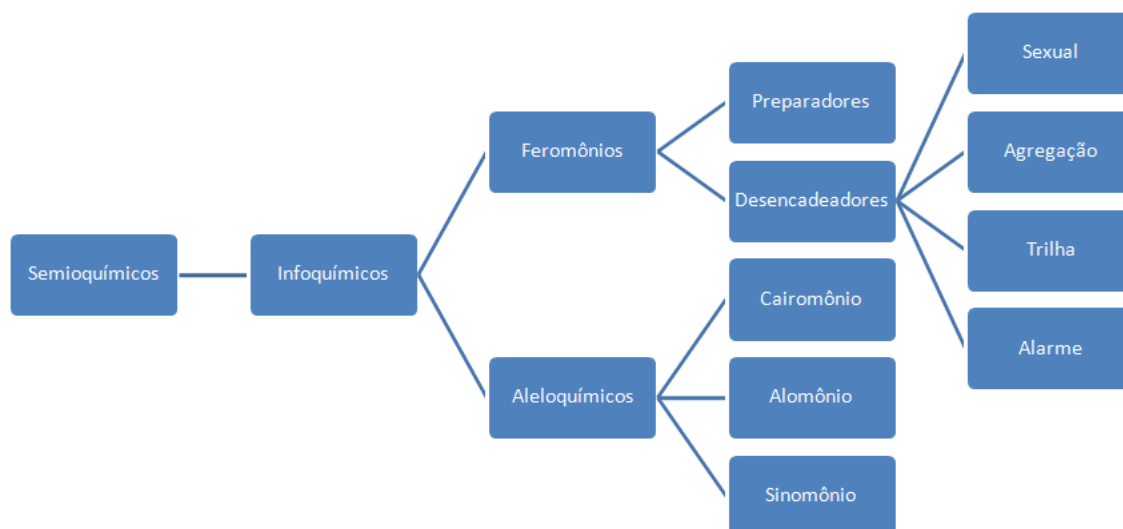


Figura 1 - Diagrama de classificação dos infoquímicos.

3.2 FEROMÔNIOS DE INSETOS E SUA UTILIZAÇÃO NO MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS (MIP)

Uma espécie de inseto torna-se praga agrícola quando sua população cresce sem limites. Este crescimento é, basicamente, decorrente dos seguintes fatores: oferta de alimento, alta taxa reprodutiva, hábito alimentar polífago e ausência de inimigos naturais.⁷

O controle dos insetos-praga passou por diversas etapas até alcançar o modelo ideal, denominado de manejo integrado de pragas (MIP). O MIP é definido como uma ampla abordagem sistemática à proteção de uma determinada cultura agrícola, fundamenta-se no acúmulo de informações para auxiliar no processo de intervenção, com a finalidade de reduzir a aquisição de insumos e minimizar as consequências sociais, econômicas e ambientais do processo de controle da praga alvo.⁷ Geralmente neste tipo de manejo utiliza-se várias estratégias de defesa do cultivo contra o inseto-praga tais como: variedades resistentes, monitoramento com feromônio, uso de agroquímicos específicos, plantas geneticamente modificadas, uso de predadores ou parasitóides e utilização de micro-organismos causadores de doenças nos insetos, denominados de entomopatógenos.⁷

No Brasil, o MIP é mais difundido em cultivos de frutas para exportação, pois a técnica é uma das exigências de boas práticas agrícolas dos países desenvolvidos.

Existem duas formas de se utilizar feromônios como estratégia no MIP. A primeira é a utilização para o monitoramento de pragas e a segunda finalidade é manter os insetos-praga abaixo do nível de dano econômico.¹

Dentre os feromônios, os mais empregados na agricultura, como parte integrante de táticas de MIP, são os feromônios sexuais e os de agregação.¹¹

A técnica empregada para monitorar pragas consiste em armadilhas contendo quantidade diminuta de feromônio sintético, para atração de espécies de praga alvo, sempre quando o nível populacional dessa praga é reduzido.¹³ A quantidade de insetos retidos na armadilha indica a densidade deste na lavoura, informando ao agricultor o nível de desenvolvimento do inseto-praga. Essa informação poderá ser aplicada no MIP, pois permite a identificação da ocorrência de um determinado inseto em áreas livres do mesmo (monitoramento quarentenário); determina de maneira mais precisa o momento da intervenção, limitando a utilização desnecessária de inseticida, além de permitir estabelecer a distribuição do inseto na área e no tempo.^{1,7,11}

A armadilha ideal para monitoramento deverá sempre permitir a captura de insetos proporcional à população de insetos existente, assim poderá gerar uma estimativa correta da densidade do inseto. No entanto, alguns desafios tecnológicos devem ser considerados na utilização dessa técnica. Tais desafios podem ser devido aos fatores como:

- Ineficiência do projeto da armadilha; Ainda que o semioquímico possa ser altamente atrativo, a captura pode ser baixa devido a falhas no projeto da armadilha e o inseto não é encorajado a entrar^{14,15} Recursos visuais e pistas olfativas secundárias podem ser necessários. Por exemplo, o índice de captura de *Ephestia cautella* aumentou em 20% (com ar em movimento) e 45% (com ar parado) quando se utilizou armadilhas adicionadas de uma tira ao lado de fora do funil.¹⁵
- Saturação da armadilha;^{14,15} Um exemplo a ser citado desse problema é o caso da mosca *Dasyneura mali*, que ataca a maçã. Os machos são tão fortemente atraídos por fêmeas virgens que 900 machos foram coletados em 20 minutos, saturando a base de cola coletora.¹⁴
- Pobre liberação ou duração do feromônio; O feromônio precisa ser liberado a uma velocidade e por um período de duração adequado para ser efetivo.¹⁵

A coleta em massa consiste na utilização de altas densidades de armadilhas para a captura de uma grande quantidade de insetos através da utilização do feromônio como atrativo para um recipiente de contenção, visando a eliminação ou redução populacional. Nesse caso utiliza-se feromônios de agregação, que atrai tanto fêmeas quanto machos.⁷ Uma das grandes dificuldades no emprego da coleta massal é que necessita de vistorias regulares; e para assegurar um controle efetivo há carência de informações em relação à proporção com que a população do inseto-praga necessitaria ser aprisionada e o número ideal de armadilhas por área, pois esta técnica exige o emprego de armadilhas em número variável por hectare em função espécie. Entretanto, em muitos trabalhos tem sido observada uma redução significativa ou a ausência na aplicação de inseticidas para diversos insetos-praga. Os melhores resultados têm sido obtidos com pragas cujas densidades populacionais estavam baixas durante o seu emprego e, normalmente, em culturas perenes ou semi-perenes e de produtos armazenados, enquanto que, limitado sucesso tem sido alcançado em culturas anuais.¹¹

O sistema de aniquilamento de machos (atrai-e-mata) associa o uso de feromônio sexual (atrai), que promove uma potente atração de uma praga específica; e inseticida químico (mata), que possui um efeito letal em discretas quantidades. É uma variação da coleta em massa.^{13,16} Nesse caso, o uso do feromônio sintético atua como interruptor de acasalamento; e o controle é feito através da inibição da procriação e conseqüentemente evitando a ocorrência de alta populacional. Essa técnica, devido à aplicação localizada do inseticida químico, impede que este atinja o ambiente e o produto a ser colhido.¹

Com a disponibilidade comercial de feromônios sexuais de insetos para diversas pestes da agricultura na década de 70, cientistas e empresários voltaram sua atenção para a técnica de confusão sexual, confundimento, ou ainda interrupção do acasalamento, considerando esta uma abordagem “biorracional” para o controle de insetos.¹³ O mecanismo envolvido não está completamente entendido, entretanto, os três modos de ação mais comuns são baseados na interrupção do acasalamento através da liberação de altos níveis de feromônio impedindo o inseto macho de encontrar a fêmea. Sem o acasalamento, a população de inseto decresce, e a população é controlada:^{7,13,15}

- Adaptação sensorial e habituação do sistema nervoso central dos machos;

- Camuflagem da pluma de feromônio natural da fêmea (chamada para acasalamento);
- Pista falsa.

O controle biológico que envolve a atração de insetos requer menos feromônio que a técnica que utiliza confusão sexual e apresenta maior custo-benefício, embora essa vantagem possa ser diminuída pela necessidade de adquirir e manter um sistema de armadilha através de reaplicação.^{6,15} Em termos práticos, a técnica que envolve a interrupção de acasalamento só será viável se o feromônio utilizado tiver um baixo custo de produção.¹⁵

3.3 USO DE FEROMÔNIO: PANORAMA MUNDIAL

Os primeiros relatos acerca dos compostos envolvidos na comunicação entre insetos datam de 1959, com descoberta do feromônio sexual do bicho da seda *Bombyx mori* pelo bioquímico alemão Adolf Butenandt. Após a análise de mais de meio milhão de mariposas o feromônio conhecido como bombicol, produzido pela fêmea, foi isolado e identificado.¹⁷ No mesmo ano, o bioquímico alemão Peter Karlson e o entomologista suíço Martin Lüscher introduziram o termo “feromônio”.¹⁸ Porém, somente em 1960 é que se despertou o interesse geral relacionado aos aspectos envolvidos na comunicação química entre indivíduos, com a sugestão do químico Morton Beroza, do departamento de agricultura dos Estados Unidos, de utilizar feromônios sexuais para interromper o acasalamento de insetos através de confundimento.^{17,18} Durante a década de 60, o feromônio de 11 insetos foram identificados.¹⁹ Em 1967, o entomologista Harry Shorey, da Universidade da Califórnia, Riverside, demonstrou que feromônios podem ser usados para o controle de populações de insetos.¹⁸

As pesquisas com feromônios sexuais aumentaram nos anos subseqüentes com o uso de técnicas de cromatografia à gás, espectrometria de massas e ressonância nuclear magnética associada à técnica de eletroantenograma.¹⁸ Com o sucesso desses estudos, o primeiro feromônio comercial utilizado para interromper o acasalamento da *Pectinophora gossypiella* (lagarta rosada) foi registrado nos Estados Unidos, em 1978.^{18,19} Até 1997, foram registrados mais de 30 feromônios

pela *United States Environmental Protection Agency* (EPA) para o controle de mais de 12 pragas.¹⁹

Em 1978, um programa para a erradicação do o bicudo-do-algodoeiro (*Anthonomus grandis*) foi iniciado na Carolina do Norte e Virginia, nos Estados Unidos.¹³ O programa incluía 2 etapas. No primeiro ano, a população de insetos seria reduzida através de tratamento com inseticidas e medidas de controle culturalⁱ. No segundo ano, a população reduzida seria eliminada com o uso de armadilhas contendo feromônio de agregação, liberação de machos estéreis, e aplicação limitada de inseticidas.^{15,20} Devido ao estado da Virginia estar localizado em uma posição mais isolada da região leste do país, que cultivava o algodoeiro, e permitia assim uma barreira natural à disseminação do bicudo, o programa poderia promover a sua erradicação com probabilidade de 99,83% de sucesso.²¹ Desde então, o programa expandiu-se para a Carolina do Sul, Georgia, Flórida e Alabama. Tais estados são atualmente reconhecidos como livre do bicudo. O programa ainda está em andamento em estados como Mississippi, Tennessee, Missouri, Arkansas, Oklahoma, Louisiana, Texas e New Mexico, onde o bicudo ainda é considerado um problema.^{21,22}

A técnica da coleta massal iniciada em 1979 e conduzida até 1980 salvou as florestas coníferas da Suécia e da Noruega de uma epidemia devastadora por besouros *Ips typographus* L.^{13,15,18} Para a aplicação da técnica utilizou-se uma mistura de 2-metil-3-buten-2-ol e (1S,4S,5S)-cis-verbenol, feromônio recém identificado.²³

Também em 1979, logo após a identificação do feromônio sexual acetato de 96:4 E/Z-4 tridecenila, da *Keiferia lycopersicella* (traça que ataca o tomate),²⁴ foi desenvolvido uma formulação de fibra oca contendo o feromônio para controle da praga no México, onde metade dos tomates consumidos nos Estados Unidos é cultivado.^{13,18} No final da década de 80, após falhas devido ao extraordinário nível de resistência com programas que utilizavam inseticidas convencionais, os produtores adotaram o MIP utilizando feromônios para interrupção do acasalamento para

ⁱ Método cultural: baseiam-se na utilização dos conhecimentos ecológicos e biológicos das pragas, empregando práticas culturais. As mais comuns são: uso de sementes sadias; eliminação de plantas vivas doentes ("rouging"); eliminação ou queima de restos de cultura; inundação de campos; incorporação de matéria orgânica no solo; preparo do solo; adubação; irrigação; densidade de plantio; épocas de plantio e colheita; e barreiras físicas.

controlar a praga.^{13,25} Para plantios de inverno e primavera, áreas convencionais sofreram um dano de 75-90%, enquanto esses danos foram reduzidos à 33-35% com a implantação do MIP.^{18,25}

No início da década de 90, Shani realizou uma pesquisa para determinar o uso mundial de feromônios. Foram enviados questionários para 142 pesquisadores, cientistas e pessoas ligadas à indústria e comércio de feromônios; no total 25 países foram representados. Das respostas recebidas, aproximadamente 60% dos consultados, verificou-se que 1.313.000 ha. foram tratados com feromônios, ou seja 1% da área cultivável do planeta.^{1,26}

Considerando dados de 2001, em termos de mercado de inseticidas, os semioquímicos correspondem a 2,8%.²⁷ Considerando os biopesticidas, ou seja, bactérias, vírus, inseticidas botânicos, nematóides entomopatogênicos, insetos benéficos etc., os semioquímicos correspondem a 30% do mercado de produtos biológicos, e é, provavelmente, o terceiro em importância depois de bactérias e inseticidas botânicos.²⁸ O diretor de tecnologia da AgriSense BCS (subsidiária da Mitsui AgriScience International, parte Japonesa Mitsui & Co), Dr. Owen Jones, estimou que em 2001 o mercado mundial de semioquímicos foi de cerca de US\$ 90 milhões. US\$ 35 milhões referem-se à América do Norte, US\$ 30 milhões referem-se à Europa, Norte da África e Oriente médio (Ename); e os US\$ 25 milhões restantes para China, Índia e Japão. Estimou ainda que cerca de 80% dessas vendas são provenientes de 12 empresas, sendo que mais da metade são americanas. Cerca de 30% das vendas de semioquímicos são atribuídas à técnica de monitoramento de pragas (cerca de US\$ 10 milhões na América do Norte e Ename) e o restante é atribuído à técnica de interrupção de acasalamento. As principais pragas monitoradas na América do Norte são: mariposa cigana, mosca da fruta, traça e pragas de produtos armazenados. No Ename as pragas monitoradas são, principalmente, para vinho, suco de frutas, algodão e pragas de produtos armazenados. Outros mercados importantes para semioquímicos incluem controle a traça-do-tomateiro (especialmente no México), mosca doméstica, besouro da casca (atacam pinheiros) e lagarta do arroz.²⁹

Baseado em um relatório adquirido da Frost & Sullivan, o Dr. Jones verificou que, aparentemente, o mercado de semioquímicos europeu tem crescido 10% ao ano, representando apenas 20% do potencial. O país que lidera as vendas é a França, com US\$ 4,1 milhões, seguida pela Itália (US\$ 3,7 milhões),

Espanha/Portugal (US\$ 3,1 milhões), Alemanha (US\$ 2,6 milhões), Benelux (US\$ 2,5 milhões) e Inglaterra/Irlanda (US\$ 1,1 milhão).²⁹

Em 2004 essa mesma taxa de crescimento foi verificada para o mercado mundial de feromônio à partir de uma base de US\$ 100 – 250 milhões.³⁰

Tabela 1 – Estimativa de mercado de semioquímicos de 2009²⁷

Região	Vendas de produtos baseados em semioquímicos em US\$	Principais produtos
Europa	40 milhões	Suco de frutas e vinho
NAFTA	80 milhões	Silvicultura, suco de frutas e vinhos
América Latina	20 milhões	Suco de frutas e vinho
África	10 milhões	Suco de frutas e vinho (Sul da África)
Ásia	30 milhões	Frutas e vegetais
Oceania	20 milhões	Suco de frutas e vinho
Total	200 milhões	

Nas Tabelas 1 e 2 são mostradas as estimativas mais recentes (publicadas em 2009) do mercado de produtos baseados em semioquímicos em valores (Tabela 1) e por área tratada (Tabela 2) apresentadas pelo Dr. Jones, na “2nd Conference on Pheromones, Food Lure, Traps and Biological Control: Alternatives for the 21th Century”. Embora impressionante à primeira vista, o mercado de produtos baseados em semioquímicos é ainda corresponde a apenas 2,8% do mercado de inseticidas convencionais, como mencionado anteriormente.²⁷

Tabela 2 – Estimativa das áreas tratadas com produtos baseados em feromônios sexuais para interrupção de acasalamento²⁷

Principais regiões	Áreas tratadas em hectares
Europa	250.000
NAFTA	320.000
América do Sul	100.000
Austrália e África do Sul	50.000
Restante do mundo	30.000
Total	750.000

Finalmente, cabe ressaltar que nos últimos cinco anos, a resistência das pragas aos inseticidas tem sido o direcionador para a adoção de tecnologias à base de feromônios para a proteção de culturas. No entanto, com a política da União Européia de redução dos riscos dos pesticidas para o homem e o ambiente, promovida pela Diretiva Européia 91/414 (Regras harmonizadas para pesticidas), a

aplicação legislativa agora tem sido o principal motivo para a adoção de tecnologias de feromônios em muitos países. Isso porque essa diretiva retirou uma série de princípios ativos de inseticidas e muitas culturas ficaram sem soluções convencionais para o controle de pragas.²⁷

3.4 USO DE FEROMÔNIOS: PANORAMA BRASILEIRO

Conforme estimativas da ONU a população mundial cresce a taxa de 1,26% ao ano.³¹ O Brasil segue à essa tendência. Segundo os resultados do Censo Demográfico 2010, a população alcançou a marca de 190.755.799 habitantes na data de referência. Em comparação com o Censo 2000, a população do Brasil cresceu 12,3%, o que resulta em um crescimento médio anual de 1,17%.^{32,33} Assim, o aumento na produção de alimentos é uma necessidade evidente. No entanto, o aumento da produção de alimentos via expansão da área agrícola é limitada no Brasil.

Conforme é ilustrada na Figura 2, da área total brasileira (8.514.876,500 Km², aproximadamente 851 milhões de hectares), cerca de 349 milhões são utilizados para a agropecuária. Dessa área, 172 milhões para pastagens; 100 milhões correspondem às florestas naturais, em que mais da metade são protegidas por lei; e 77 milhões para lavouras.³⁴ Grande parte do restante do território brasileiro apresenta severas restrições para o cultivo devido ao relevo e clima. As regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste concentram a produção agrícola no Brasil e considerar expansão nessas regiões é muito difícil devido à falta de área obsoleta. Um possível aumento da área cultivada poderia ser obtido nas regiões Norte e Nordeste, entretanto, o nordeste enfrenta condições edáficas desfavoráveis e a Amazônia está com 93% da sua totalidade inviável para agricultura devido à criação e sobreposição de unidades de conservação.⁷ Nesse caso, a solução seria a utilização de novas tecnologias agrícolas para conseguir um aumento da produtividade nas culturas ocupando a mesma área de exploração.

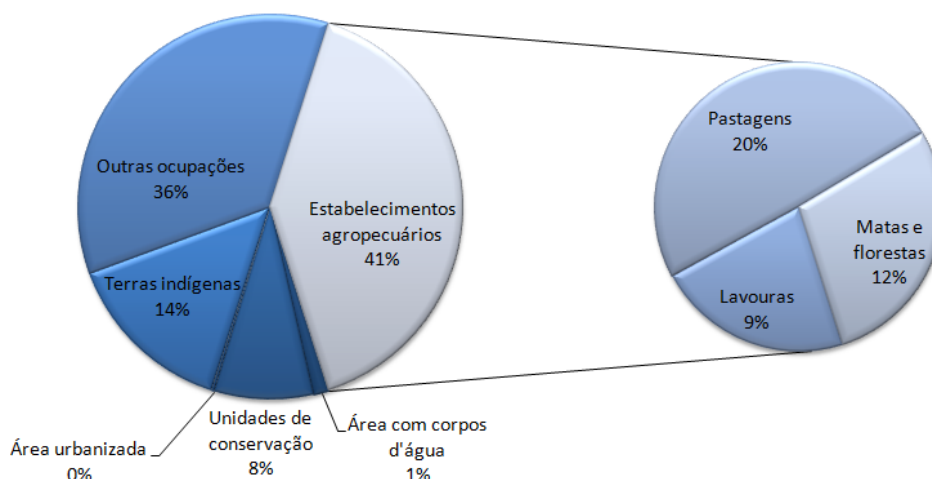


Figura 2 – Utilização das terras no Brasil em 2006.

O agronegócio representa a geração de US\$ 6,6 trilhões/ano no mundo e, em torno de R\$ 350 bilhões, ou 26% do PIB (29%, segundo a Confederação Nacional da Agricultura – CNA), no Brasil.³⁵ Considerando que as perdas na produção devido ao ataque de insetos são de aproximadamente 38% em países em desenvolvimento⁷, verifica-se que os danos causados pelos insetos geram prejuízos econômicos da ordem de 100 bilhões de reais.

Conforme dados do IBGE relativos à safra de 2010, descritos na Tabela 3 –, verifica-se que no Brasil as 9 principais culturas representam cerca de 72% da área plantada total.³⁶ As culturas de citros, soja, arroz, milho e feijão são as que apresentam maior número de insetos-praga e a *Spodoptera frugiperda* (nome popular: lagarta-do-cartucho, lagarta militar) é principal praga da agricultura brasileira por atacar 14 diferentes culturas que, somadas, representam 97% de toda a área plantada no país.⁷

Tabela 3 – Principais culturas agrícolas do Brasil

Cultura agrícola	Área plantada (hectare)	% em relação à área plantada
Soja	23.305.167	30
Cana-de-açúcar	10.100.713	13
Milho	7.724.918	10
Feijão	3.709.513	5
Arroz	2.766.761	4
Mandioca	2.495.057	3
Café	2.386.133	3
Trigo	2.178.078	3
Laranja	1.000.267	1
Σ	55.666.607	72

Os produtos à base de feromônios disponíveis no mercado atendem 28 das 49 culturas do país. No entanto, apesar de ser um número aparentemente significativo, verifica-se que a indústria de semioquímicos avançou mais em culturas com o manejo integrado mais consolidado, mas de quase nenhuma expressão para a economia do país, como pode ser observada na Tabela 4.⁷

Tabela 4 – Feromônios comerciais no Brasil

Feromônio	Inseto-praga	Cultura
Acetato de (E,Z)-3,5-dodecadienila + Acetato de (Z)-5-dodecenila + Acetato de (Z)-9-hexadecenila	<i>Bonagota cranaodes</i> (Lagarta-enroladeira-da-folha)	Maçã
Acetato de (E,Z)-4,7-tridecadienila	<i>Phthorimaea operculella</i> (Traça-da-batatinha, Cegadeira)	Batata, tomate, fumo, berinjela e pimentão
Grandlure (I, II, III e IV)	<i>Anthonomus grandis</i> (Bicudo)	Algodão
5,9-dimetilpentadecano	<i>Leucoptera coffeella</i> (Bicho-mineiro-do-café, Larva-minadora)	Café
Metanol + Etanol	<i>Hypothenemus hampei</i> (broca-do-café)	Café
Metil eugenol	<i>Bactrocera carambolae</i> (Mosca da carambola)	Carambola, jambo branco, laranja azeda, goiaba, manga, jambo roxo, fruta-pão, caju, pimenta picante, jaca, pitanga, laranja doce, tangerina, tomate, castanheira e jambo
1,4-dimetoxibenzeno	<i>Diabrotica speciosa</i> (Vaquinha-verde-amarela, larva-alfinete)	abóbora, abobrinha, alface, amendoim, aveia, batata, berinjela, beterraba, brócolis, cenoura, cevada, chicória, chuchu, couve, couve-flor, cravo, crisântemo, ervilha, feijão, feijão-vagem, fumo, jiló, melancia, melão, milho, pepino, pimenta, pimentão, repolho, soja, tomate e trigo
(Z)-11-Hexadecenal + (Z)-9-Hexadecenal	<i>Heliothis virescens</i> (Lagarta-das-maçãs)	Algodão e fumo
Gossiplure	<i>Pectinophora gossypiella</i> (Lagarta-rosada)	Algodão
Álcool laurílico	<i>Grapholita molesta</i> (mariposa-oriental)	Maçã e pêssego
Sordidim	<i>Cosmopolites sordidus</i> (moleque-da-bananeira, broca-do-rizoma)	Banana
Acetato de (Z)-9-tetradecenila + Acetato de (Z)-9-dodecenila + (Z)-11-Hexadecenal	<i>Spodoptera frugiperda</i> (Lagarta-Militar)	Algodão
Acetato de (Z)-8-dodecenila + acetato de (E)-8-dodecenila + (Z)-8-dodecenol	<i>Grapholita molesta</i> (Mariposa-oriental)	Maçã e pêssego
Serricornim	<i>Lasioderma serricornis</i> (Bicho-do-fumo, carruncho-do-fumo)	Fumo
N-2'S-metilbutil-2-metilbutilamida	<i>Migdolus fryanus</i> (Broca-da-cana, migdolus)	Cana-de-açúcar
Rincoforol	<i>Rhynchophorus palmarum</i> (Bicudo, Broca-do-olho-do-coqueiro)	Coco
Rincoforol	<i>Bursaphelenchus cocophilus</i> (Anel-vermelho)	Dendê
Cipermetrina + acetato de (E,Z)-3,5-dodecadienila	<i>Grapholita molesta</i> (Mariposa-oriental) e <i>Bonagota cranaodes</i> (Lagarta-enroladeira-da-folha)	Maçã
Acetato de (E)-8-dodecenila + acetato de (Z)-8-dodecenila + Z-8-dodecenol	<i>Grapholita molesta</i> (Mariposa-oriental)	Maçã
Acetato de (E,Z)-3,5-dodecadienila + Acetato de (E)-8-dodecenila + Acetato de (Z)-8-dodecenila + Z-8-dodecenol	<i>Grapholita molesta</i> (Mariposa-oriental) e <i>Bonagota cranaodes</i> (Lagarta-enroladeira-da-folha)	Maçã
Grandlure (I, II, III e IV) + Malationa	<i>Anthonomus grandis</i>	Algodão

No Brasil, os estudos com feromônios foram impulsionados a partir de 1990. Alguns trabalhos já estão em fase adiantada, gerando resultados promissores.

A serricornina, feromônio do bicho-do-fumo (*Lasioderma serricorne*) foi o primeiro feromônio comercializado no país e vem sendo utilizado desde 1986 para o monitoramento deste inseto em armazéns de fumo nas principais regiões produtoras do país. A armadilha comercial é composta pelo feromônio e um atraente alimentar, para aumentar a eficiência do produto.¹¹

Desde 1983 o bicudo-do-algodoeiro (*Anthonomus grandis*) tem tido sua movimentação detectada por armadilhas à base de feromônio. Levantamentos populacionais desta praga também têm sido realizados para a obtenção de informações sobre seu comportamento e sua sincronia com a fase suscetível da lavoura; e sua sobrevivência na entressafra. As armadilhas de feromônios (formulação grandlure – tipo sanduíche) têm sido utilizadas no MIP, juntamente com inseticidas seletivos, com plantas-isca e com outras medidas culturais.^{1,11}

Nos pomares de maçã dos estados do sul do Brasil, armadilhas iscadas com feromônio são empregadas para monitorar a infestação da lagarta-enroladeira (*Bonagota cranaodes*) obtendo resultados muito satisfatórios.¹ Em 2006 os pesquisadores da Embrapa Uva e Vinho, no Rio Grande do Sul, em parceria com a Isca Tecnologias enviaram aos órgãos reguladores os relatórios técnicos de eficiência agrônômica visando permitir o uso de uma nova formulação de feromônios sexuais para o controle simultâneo da lagarta-enroladeira e da mariposa-oriental (*Grapholita molesta*), na cultura da macieira. O uso do feromônio de forma conjunta permitiu uma redução de, no mínimo, 50% do número de aplicações de inseticidas nos pomares, com perdas na colheita equivalentes ao manejo com base no uso de inseticidas tóxicos.³⁷

Além dos insetos citados acima, outras espécies também são monitoradas com o uso de feromônio tais como: *Spodoptera frugiperda* (lagarta-do-cartucho), *Ceratitis capitata* (mosca-das-frutas), *Cosmopolites sordidus* (moleque-da-bananeira) e *Ecdyolopha aurantiana* (bicho-furão).¹

Ainda em relação à cultura da maçã, um programa coordenado pelo Ministério da Agricultura e com apoio da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) uva e vinho, Associação Brasileira de Produtores de Maçã (ABPM), Escritórios Estaduais de Assistência Técnica (Emater-RS e Epagri-SC), Secretarias Municipais de Agricultura e da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola

de Santa Catarina (Cidasc) foi criado para monitorar a *Cydia pomonella*, um inseto introduzido no país, com potencial de tornar-se uma praga importante. A praga ainda não foi detectada nos pomares comerciais de macieira, somente em hospedeiros nas áreas urbanas. De acordo com portarias do Ministério da Agricultura, a *C. pomonella* é considerada uma praga quarentenária A2ⁱⁱ, pois se encontra em áreas restritas e sob controle oficial do Ministério da Agricultura. O monitoramento tem sido efetuado em quatro estados (RS, SC, PR, e SP) com uma concentração maior de armadilhas no RS e SC por serem os maiores produtores de maçã. Considerando que a *C. pomonella* foi detectada na região de produção de maçã e está restrita às áreas urbanas, optou-se pelo sistema de aniquilamento de machos (atrai-e-mata), uma vez que a confusão sexual não é um método recomendado para áreas urbanas, pois os edifícios impedem a distribuição uniforme do feromônio. As armadilhas são constituídas por septos de borracha impregnados com o feromônio e o inseticida (Naled 860 à 5%) na base da armadilha (cola). Na safra de 1998/99 foram instalados 40.000 painéis na área urbana de Vacaria e 15.000 em Bom Jesus. Nessas duas cidades observou-se uma redução superior a 90% na captura de machos em armadilhas com feromônio, demonstrando que o método de controle escolhido foi adequado.³⁸

A técnica de coleta massal tem se mostrado viável para o controle de *Migdolus fryanus*, besouro que ataca a cana-de-açúcar. Nesse caso, minúsculos pellets contendo apenas 1 miligrama de feromônio sintético, começaram a ser colocadas nos carreadores dos canaviais de usinas paulistas e paranaenses no início de 1995. Afixadas a armadilhas de plástico enterradas no solo, elas atraem os besouros para uma cavidade ligada a um recipiente plástico do qual não conseguem sair. A coleta de besouros atraídos pelas iscas contidas em 4 mil armadilhas chegou a 6 milhões de machos.^{1,26}

Já a técnica do confundimento ainda é pouco utilizada no Brasil. No entanto, acredita-se em um crescimento do seu uso, pois muitas culturas que hoje utilizam o feromônio para monitoramento tem grande potencial para o emprego na confusão sexual. Algumas pesquisas tem demonstrado a viabilidade e o uso comercial em *Grapholita molesta*, *Bonagota salubricola* e *Gymnandrosoma aurantianum*.¹¹

ⁱⁱ Uma praga de expressão econômica potencial para a área posta em perigo e onde ainda não está presente, ou se está não se encontra amplamente distribuída e é oficialmente controlada.

Atualmente já está disponível no mercado nacional uma grande quantidade de feromônios. Na Tabela 4 são apresentados os produtos formulados a partir de feromônios registrados na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e descritos no banco de dados Agrofit, disponibilizado para uso público pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil.

3.5 DISPOSITIVOS UTILIZADOS COMO LIBERADORES DE FEROMÔNIO

Como já mencionado, o feromônio pode ser usado de 4 formas: como iscas em armadilhas para monitorar a população da praga (monitoramento), como um sinal de transmissão para interromper o acasalamento dos insetos (confusão sexual), como isca em armadilhas desenhadas para aprisionar os indivíduos de uma população (coleta massal), e como atrativo em uma isca contendo inseticida (atrai-e-mata).^{4,6,7,39}

A aplicação prática dos feromônios para o gerenciamento de pragas requer que o ativo químico específico seja isolado, identificado e produzido sinteticamente.³⁹ No entanto, para que sistemas baseados em feromônios sejam eficientemente utilizados para monitorar e controlar insetos-pragas é necessário que o dispositivo permita o armazenamento, proteção e liberação adequada do feromônio. Além disso, deverá considerar o comportamento da espécie a ser capturada, tais como: tendência para voar, busca de locais protegidos, atração por cores, entre outros.^{1,25,40}

Várias formas têm sido utilizadas para distribuir o feromônio no campo para uma determinada cultura, dentre elas, pulverização de um fluido funcionalizado contendo o feromônio, distribuição mecânica de partículas sólidas contendo feromônio incorporado, e volatilização do feromônio de liberadores localizados em armadilhas.⁴¹

O feromônio distribuído por essas vias são sensíveis aos ventos fortes, chuvas e radiação UV e por isso os fazendeiros são forçados a distribuir o feromônio diversas vezes por estação de crescimento para manter o nível de concentração suficiente.⁴¹ Assim, a aplicação de feromônios requer a utilização de materiais conhecidos como liberadores para garantir que ocorra a liberação do ativo a uma velocidade relativamente constante durante o período de captura do inseto-alvo.⁴²

Diversas formulações e liberadores têm sido desenvolvidos e comercializados com várias capacidades de controle na velocidade de liberação.⁴³ Esses grupos

podem ser classificados entre sistemas matriciais, sistemas reservatórios e sistemas microencapsulados.

3.5.1 Sistemas Matriciais

Em sistemas matriciais o feromônio está incluso em uma rede formada por cadeias de uma ou várias substâncias químicas polimerizadas, denominada matriz, que atuam como agentes moduladores da liberação.^{44,45} Nesses tipos de sistema, o feromônio é adsorvido na matriz de forma a ser liberado com velocidade determinada pela velocidade de difusão do feromônio, dependendo amplamente dos parâmetros geométricos da matriz.⁴

O sistema matricial de liberação mais popular é constituído por um septo de borracha ou de plástico impregnado pelo ativo, que é liberado lentamente ao longo de um período de vários dias ou semanas (Figura 3.A). Essa isca é utilizada, primariamente, para a detecção e monitoramento de mariposas. Para isso, podem ser colocadas sobre uma superfície pegajosa de armadilhas delta ou outra; ou pendurada no telhado da armadilha, melhorando a dispersão do feromônio.³⁹ Para a impregnação o feromônio é aplicado ao orifício do septo como uma solução diluída em hexano; tipicamente, 0,1 mL de uma solução 10 mg/mL. O solvente é, então, evaporado à temperatura ambiente em uma coifa, ou sob vazão controlada de nitrogênio. É importante que o volume do solvente utilizado não seja menor que 100 μ L, pois se o volume for insuficiente, pode não ocorrer a retenção do ativo abaixo da superfície da borracha e uma alta velocidade de liberação pode ocorrer no primeiro dia de exposição.⁴⁶



Figura 3 - Tipos de iscas comerciais à base de feromônios.⁴⁷

A cinética de liberação dos septos de borracha são de primeira ordem, que significa que a velocidade de liberação é dependente da quantidade remanescente.⁴⁶

Cork e colaboradores descreveram uma formulação baseada em resina de cloreto de polivinila que foi modificada para melhorar as características de liberação de diversos feromônios e alcançou um alto nível de proteção dos compostos quimicamente instáveis.⁴⁸

Tiboni, em 2007, preparou vidros porosos via processo sol-gel para adsorção de 1-dodecanol, acetato de dodecenila, 5-9-dimetilpentadecano, compostos feromonais do *Pseudopiazurus obesus* (grandisal, grandisol e papaianol) e compostos feromonais da *Grapholita molesta* (acetato de (Z)-8-dodecadienila, Acetato de (E)-8-dodecadienila e (Z)-8-Dodecen-1-ol). Vidro poroso Vycor (PVG) e septos de borracha também foram testados para posterior comparação. Verificou-se que materiais porosos como PVG e vidros sol-gel apresentaram-se como excelentes opções para que possam ser utilizados como armazenadores e liberadores de feromônios de inseto, uma vez que permitem a incorporação e liberação de moléculas de feromônios constituídas de grupos funcionais diversos, incluindo álcoois, acetatos, aldeídos, cadeias carbônicas simples, além de feromônios constituídos de sistemas multicomponentes.⁴²

Em 2008, Takahashi e Assis utilizaram peças sinterizadas porosas produzidas a partir de pó de vidro comercial como matrizes de liberação controlada de (E)-2-hexenal. Embora o material produzido quando comparado com isca comercial polimérica (elemento plástico da New Serrico, Fuji Flavor Co., Ltd., Japão) tenha apresentado menor permeabilidade, menor porosidade e menor liberação volumétrica inicial, a velocidade de liberação resultante foi da mesma ordem de grandeza, podendo substituir satisfatoriamente o dispositivo polimérico comercial.⁵

Yosha e colaboradores desenvolveram um sistema de liberação lenta baseado em contas de alginato-gelatina contendo gotículas microscópicas de feromônio. Na preparação, a primeira etapa consistiu da emulsificação do feromônio (fase oleosa) com solução de gelatina (fase aquosa). Para confirmar que a gelatina estabiliza a emulsão através de adsorção, e não através de gelificação da fase aquosa contínua, microscopia confocal foi utilizada usando um corante fluorescente hidrofóbico dissolvido dentro das gotículas. Assim, a gelatina envolve as gotículas do feromônio e ao mesmo tempo está presente na fase contínua da emulsão. A gelatina foi

utilizada porque é um polímero biodegradável com superfície ativa, que pode funcionar como um componente da matriz polimérica. A seguir, a emulsão foi misturada à solução de alginato, e gotejada na solução de CaCl_2 para a formação das ligações cruzadas. Para esse sistema foi verificado que o mecanismo de liberação é a difusão do componente volátil através das paredes do poro; a matriz possui poros de dois tamanhos: micrométrico, determinado pelo tamanho das gotículas do feromônio, e nanométrico, existentes dentro das paredes dos poros grandes, atribuído ao processo de ligações cruzadas do alginato e pela composição da matriz. Finalmente foi verificado que a liberação do feromônio pode ser controlada pela mudança no tamanho dos poros, variando a concentração de gelatina e alginato.⁴⁹

Muñoz-Pallares e colaboradores estudaram materiais zeolíticos com a finalidade de verificar sua eficiência como liberador de semioquímicos. Os seguintes materiais microporosos foram verificados: zeólito X, zeólito Y, ZSM-5, zeólito beta, utilizando n-decanol (feromônio sexual da *A. segetum* e *Cidya Pomonella*) e trimedlure (composto sintético atraente do macho de *Ceratitis capitata*). Fatores como razão molar silício/alumínio (Si/Al), cátion de compensação, presença e força de sítios ácidos de Brønsted, tamanho e características dos poros, e parâmetros relacionados à compressão do material foram avaliados. Concluiu-se que materiais zeolíticos são adequados para aplicação como liberadores de semioquímicos. Concluiu-se também que o nível de retenção do feromônio no material pode ser facilmente alterado variando esses parâmetros estudados, permitindo que sua cinética de emissão possa aproximar-se da ordem zero. Além disso, a combinação de diferentes zeólitos pode suportar misturas de dois ou mais feromônios em uma mesma formulação de forma a ajustar a cinética de liberação desses feromônios, de maneira semelhante à que ocorre na natureza.⁴

Zada e colaboradores desenvolveram um material produzido a partir de processo sol-gel para a incorporação de feromônios de diferentes grupos funcionais e comprimento da cadeia carbônica.⁸ Tal processo consiste na obtenção de polímeros inorgânicos, geralmente silicatos, formados a partir da condensação dos componentes parcialmente hidrolizados de metais alcóxidos para a formação de partículas de tamanho coloidal e posterior formação da rede tridimensional.⁵⁰ O método de produção do material foi otimizado de forma a considerar as propriedades dos feromônios, tais como lipofilicidade e degradação em baixas

temperaturas (geralmente, < 200 °C). Verificou-se que a natureza amorfa dos materiais produzidos a partir do processo sol-gel permite a manipulação da velocidade de liberação do semioquímico simplesmente aumentando a razão feromônio/gel e a quantidade de sol/gel, além de ser ambientalmente inertes, já que os produtos de sua degradação são água e sílica. O estudo demonstrou também que a velocidade de liberação dos feromônios, em campo, foi quase constante durante o período estudado (21 dias), indicando ampla aplicabilidade do método proposto. No entanto algumas limitações foram verificadas, tais como: tempo relativamente longo para secagem após a incorporação do feromônio e pouca reprodutibilidade em relação ao tamanho dos poros.

Hellmann e colaboradores utilizaram poliamida e acetato de celulose na forma de nanofibras produzidas pela técnica de *electrospinning* como carreadores poliméricos para liberação de acetato de (Z)-9-dodecenila, feromônio utilizado para interromper o acasalamento da borboleta da baga da uva (*Eupoecilia ambiguella*). Estudos de liberação *in vitro* demonstraram que o feromônio é liberado da nanofibra de uma forma quase linear ao longo de um período de muitas semanas.⁴¹

3.5.2 Sistemas Reservatório

Em sistemas reservatório, um núcleo (reservatório) contendo o princípio ativo é revestido por uma capa polimérica.²⁵ Nesses sistemas o feromônio é liberado por difusão através das paredes de espessura constante do reservatório.⁵¹

Existem vários tipos de sistemas reservatório, dentre eles: recipientes de polietileno, fibras ocas, “corda-torcida”, bolsas e microcápsulas.^{25,44,45,51}

Os recipientes de polietileno são bastante usados e podem ser exemplificados por alguns dispositivos comerciais, tais como:

- Dispositivo tipo “garrafa” (Figura 3.E). Promove velocidades de liberação do feromônio intermediária em armadilhas tipo Lindgren (Figura 4). Em armadilhas Lindgren, a isca deve ser colocada em repouso dentro da coluna central aberta. É usada também para liberar pequenas quantidades de compostos voláteis de árvores, como alfa-pineno e mirceno.⁴⁷



Figura 4 – Armadilha tipo Lindgren.

- Dispositivo tipo “tubo Eppendorf” (Figura 3.F). São frascos de polietileno de baixa densidade de paredes espessas (1,5 mm). Geralmente possuem 8 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento.

De forma geral, o feromônio é dispensado no vial em 0,1 mL de hexano, aguarda-se o solvente evaporar e fecha-se a tampa sob pressão. Assume-se que a liberação do feromônio ocorre através das paredes do frasco. No entanto, para compostos muito polares, tais como ácidos carboxílicos alifáticos, a liberação através da fenda entre a tampa e as paredes do frasco podem ser considerada, já que quando a tampa é selada através de aquecimento, a liberação do ativo é essencialmente interrompida.⁴⁶ Frascos de polietileno exibem cinética de primeira ordem, assim como os septos de borracha.⁴⁶

A desvantagem dessa classe de liberadores é que a velocidade de liberação é dependente do nível de enchimento do recipiente. Como resultado, ocorre um comportamento não linear de liberação, devido ao decréscimo na velocidade de liberação em função do tempo.⁵¹

Os sistemas de liberação de feromônio do tipo fibras ocas tem sido empregados desde a década de setenta em programas de interrupção de acasalamento.²⁵ As fibras consistem de um tubo de plástico curto e impermeável, selado em uma das pontas e preenchido com o feromônio.^{25,52} A liberação do feromônio, excluindo a liberação através das paredes, ocorre em três etapas: evaporação na interface líquido-vapor, difusão da extremidade do capilar através da coluna vapor-ar, e finalmente convecção da extremidade do capilar. A difusão parece ser a etapa limitante.⁵²

O dispositivo tipo “corda torcida” (Figura 5). Consiste de um tubo de plástico de aproximadamente 15 cm, selado em ambos os lados, preenchido com feromônio. O

tubo é equipado com arame ao longo de seu eixo, permitindo que o sistema possa ser enrolado diretamente na planta ou em qualquer estrutura.^{25,52}



Figura 5 – Liberador tipo “corda torcida” em plantação de morango.⁵³

Uma particularidade desse sistema é que permite a liberação grandes doses (entre 30-300 mg). Assim, pode permanecer em função durante um longo tempo (30-200 dias).⁵² Essa técnica de liberação foi aplicada com sucesso como parte do MIP em cultura de morango orgânico para reduzir a população de *E. postvittana*, nos campos de Watsonville, nos Estados Unidos.⁵³

Os sistemas reservatório constituídos por membranas de controle, geralmente, possuem a característica de liberação constante, controlada pela composição e área superficial da membrana.⁴⁴ O dispositivo tipo bolsa é um exemplo dessa classe de sistema. É constituído de um filme plástico, permeável ao feromônio.⁵⁴ Geralmente, para tal finalidade utiliza-se o polipropileno e o polietileno. No entanto, esses materiais apresentam uma superfície de evaporação muito grande, sendo necessário diminuir a velocidade de difusão para que altas velocidades de liberação não sejam alcançadas.⁵¹

Na patente EP 0194896 (A2)⁵⁵ Wilk estendeu a aplicação para feromônios do dispositivo tipo bolsa que descreveu inicialmente para a liberação de fragrâncias sob a patente U.S. n° 3.951.622. Para a liberação do feromônio, com a intenção de diminuir a velocidade de difusão, Wilk descreu o mesmo sistema, constituído por uma bolsa, cujo revestimento pode ser polietileno, polipropileno e seus copolímeros, com uma espessura dimensionada, de forma que a membrana seja permeável ao ativo. Entretanto, um solvente é adicionado ao feromônio, geralmente um álcool de 5 carbonos ou menos. O inconveniente deste dispositivo é quando solvente e ativo

possuem diferentes velocidades difusionais. Isso porque ao longo do tempo, a composição da solução é alterada e a velocidade de liberação não é constante.⁵¹

O dispositivo comercial tipo bolha (Figura 3.D) pode ser incluso nessa classificação de liberador. Tal dispositivo é frequentemente utilizado para liberar feromônio de besouro. Consiste de um líquido contendo o ativo em um reservatório com revestimento impermeável e uma membrana fina de plástico lacrada através de calor sobre a bolha. É tipicamente suspensa dentro da coluna central de armadilhas Lindgren.⁴⁷

Ainda com a finalidade de diminuir a velocidade de difusão em dispositivos tipo bolsa, o feromônio foi adsorvido em matrizes porosas e pastosas.^{51,56} No entanto, nesse caso, o sistema matricial acaba determinando o perfil de liberação do ativo.⁵¹

A Figura 3.C (pág. 36) ilustra a isca comercial tipo “manga”, tal sistema exemplifica um dispositivo misto constituído por reservatório que utiliza matriz polimérica para adsorver feromônio. Esta isca é utilizada para liberar grandes quantidades de voláteis de plantas hospedeiras, tais como etanol e alfa-pineno. Consiste de um núcleo de polímero de uretano impregnado de feromônio no interior de uma “manga” de cloreto de polivinila (PVC). Iscas do tipo manga, quando largas, são colocadas do lado de fora de armadilhas Lindgren e armadilhas do tipo painel.^{47,57}

Na patente U.S. nº 4.923.119⁴⁵ é descrito um dispositivo tipo bolsa em que a diminuição da velocidade de difusão é alcançada utilizando-se filmes laminados. A Figura 6 ilustra a secção transversal desse dispositivo. O filme laminado 3 é composto de pelo menos duas camadas das quais uma é um filme **A** de um poli (cloreto de vinilideno) ou um copolímero principalmente composto de cloreto de vinilideno (pelo menos 50% em peso) de 4-20 µm de espessura; e **B** um filme polimérico, diferente do polímero de cloreto de vinilideno, geralmente, do grupo das poliolefinas. Como pode ser verificado na Figura 6, o filme **A** pode formar a camada exterior ou interior, assim como o filme **B**. Também existe a possibilidade das camadas **A** e **B** serem constituídas de diversos filmes de diferentes polímeros (**A1**, **A2**,... e **B1**, **B2**...), assim como de diversas ordens de laminação (B1-A-B2, B1-A-B2-B3, B1-B2-A-B3,...). O uso do filme **A** supera os problemas e desvantagens de liberadores do tipo bolsa convencionais em que a ação de barreira contra a permeação do feromônio através das paredes é baixa e um controle efetivo da velocidade de emissão pode ser obtido somente por um período de tempo muito

limitado. Além do fato de que quando é exposto ao ambiente, à uma temperatura relativamente alta e vento fraco, a velocidade de permeação através das paredes da bolsa polimérica é tão elevada a ponto de exceder a velocidade de vaporização através da superfície da bolsa, de modo que esta torna-se úmida com o feromônio líquido, acelerando o processo de deposição de poeira resultando em um indesejável decréscimo no desempenho do liberador.

A ação de barreira da camada **B** ou das outras camadas que não sejam a **A** é baixa. A função dessas camadas é reforçar a camada **A**, que sozinha tem baixa resistência mecânica. Além disso, os polímeros utilizados para essas camadas têm relativamente alta afinidade pelo feromônio, assim agem como uma proteção, conferindo a capacidade de adaptação às mudanças do ambiente externo.

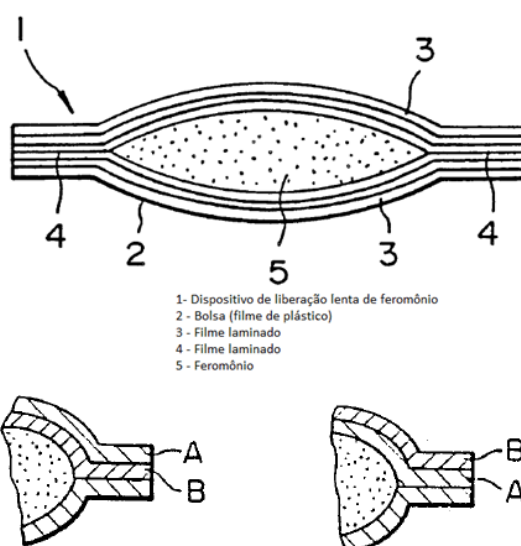


Figura 6 – Dispositivo para tipo bolsa com filme laminado.⁴⁵

Sistemas reservatório que utilizam filmes laminados frequentemente apresentam problemas de reprodutibilidade em relação às velocidades de liberação, pois flutuações na espessura e/ou densidade do laminado, produz uma grande diferença no comportamento de liberação.⁵¹

A Figura 3.B ilustra a isca flexível (*flexlure*). Esta é constituída por um tubo polimérico permeável constituído por um centro composto por uma matriz homogênea de poliuretano preparada a partir de uma mistura reativa entre um poliálcool e um agente de ligação cruzada (isocianato) na presença de semioquímicos não reativos e aditivos; e uma membrana polimérica permeável, que envolve a matriz e regula a liberação do semioquímico.⁵⁸ O tubo contendo a mistura de uretano e

semioquímico pode ser usado como cilindros longos ou curtos para a distribuição do feromônio.^{47,58,59}

3.5.3 Sistemas Microencapsulados

As microcápsulas de feromônio são pequenas gotículas ou partículas (1-1000 µm) de feromônios envoltos por uma parede polimérica, geralmente constituída por poliamida, poliuréia, gelatina, goma arábica, éster de celulose e copolímeros de anidrido estireno-maleico.⁶⁰ Essas cápsulas protegem o feromônio da oxidação e da luz durante o período de armazenamento e liberação e pode ainda, controlar a velocidade de liberação do feromônio.⁶¹ Frequentemente, essas microcápsulas podem ser dispersas em uma matriz líquida e aplicadas em formulação spray.^{60,61,62} O produto 3M™ MEC-GM *Sprayable Pheromone*® desenvolvido pela 3M do Canadá é um exemplo desse tipo de formulação. Nesse produto 20% de dispartlure racêmico, o feromônio sexual da mariposa cigana, uma das pragas mais destrutivas de árvores do hemisfério norte, estão microencapsulados.⁶³

As microcápsulas podem ser classificadas quanto à sua morfologia em: mononucleada, polinucleada e matricial, conforme é ilustrado na Figura 7.⁶⁴ Microcápsulas mononucleadas tem apenas uma câmara dentro da cápsula; as microcápsulas polinucleadas tem diversas câmaras de diferentes formas e tamanhos; e micropartículas do tipo matricial possui o composto ativo dentro da disperso em uma matriz.⁶⁴

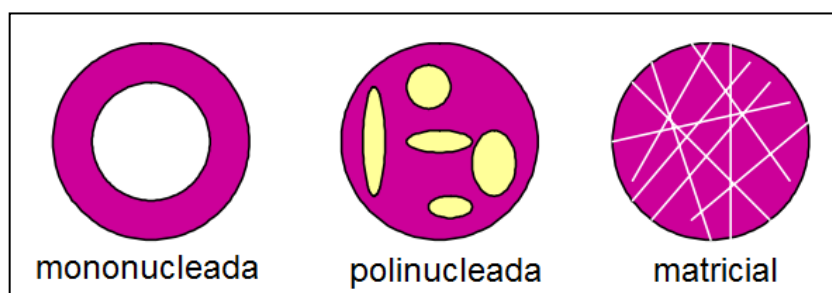


Figura 7 – Classificação das microcápsulas quanto à morfologia.⁶⁴

Vários são os métodos descritos para a preparação das microcápsulas. No entanto, os métodos mais empregados para a preparação de microcápsulas de feromônios são coacervação e a policondensação interfacial.⁶⁵

Na coacervação o processo de separação das fases pode ser simples ou complexo. A coacervação simples envolve o uso de um único polímero em meio

aquoso ou orgânico, a depender do polímero utilizado. A coacervação complexa envolve dois materiais poliméricos de cargas opostas. Em ambos os casos, a coacervação é provocada pela dessolvatação gradual das moléculas de polímero totalmente solvatadas.⁶⁴

A microencapsulação por coacervação é realizada pela preparação do polímero em solução aquosa (1-10%) à 40-50°C em que o material núcleo (hidrofóbico) é disperso. Um adequado estabilizante pode ser adicionado na mistura para manter a individualidade das microcápsulas. O agente de dessolvatação (agente coacervante) adequado é gradualmente introduzido na mistura, conduzindo à formação de moléculas poliméricas parcialmente dessolvatadas, e conseqüentemente à sua precipitação na superfície do núcleo da partícula. O coacervado é, então, resfriado à cerca de 5-20°C, seguido pela adição de agente de reticulação para endurecer a parede da microcápsula formada ao redor do núcleo.⁶⁴ Microcápsulas produzidas por coacervação utilizam, geralmente, gelatina, gomas, derivados de celulose e polímeros sintéticos.⁶⁴

Chen *et al.*⁶⁵ preparou microcápsulas contendo os feromônios sexuais da *Plutella xylostella* (traça das crucíferas), através do método de coacervação utilizando gelatina e goma arábica como polímero formador da cápsula. Esse método foi escolhido porque os feromônios dessa praga são pertencentes aos grupos álcool e aldeído. Sendo assim, álcoois não podem ser encapsulados por métodos interfaciais existentes, pois reagem rapidamente como monômeros eletrofílicos; e aldeídos não podem ser encapsulados satisfatoriamente sem perda do ativo por policondensação envolvendo poliaminas alifáticas, já que estas reagem com o aldeído durante a encapsulação e armazenagem. A efetividade das microcápsulas obtidas foi comparada com a efetividade de septos de borracha impregnados com os mesmos feromônios, na mesma quantidade. Verificou-se que a utilização da microcápsulas foi superior ao septo de borracha, tornando-se um novo método de controle da *P. xylostella*.

Kong *et al.*⁶¹ também utilizou gelatina e goma arábica para encapsular feromônio. O trabalho envolveu a preparação de uma série de cápsulas contendo dodecanol com diferentes concentrações de gelatina, goma arábica e diferentes agentes de reticulação, via coacervação complexa. Para a maioria das amostras, a liberação de dodecanol ocorreu em três etapas: uma rápida liberação no estágio

inicial, seguida por uma etapa lenta e terminando por uma velocidade de liberação constante maior.

A preparação de microcápsulas por policondensação interfacial envolve a policondensação de dois monômeros complementares na interface de duas fases. Para as preparações das microcápsulas, o sistema de duas fases é misturado em condições cuidadosamente controladas para formar pequenas gotas de uma fase (fase dispersa) em outra (fase contínua/meio suspenso). O material a ser encapsulado deve ser escolhido de forma a estar presente (dissolvido ou disperso) nas gotículas. É necessário também utilizar uma pequena quantidade de estabilizante para prevenir a coalescência das gotículas durante o processo de policondensação e formação da cápsula. A técnica de policondensação interfacial pode ser utilizada para produzir microcápsula mononucleada ou matricial, a depender da solubilidade do policondensado na fase das gotículas. Esses dois mecanismos básicos conduzem à formação de ambos os tipos de microcápsulas e podem ser mais bem entendido através do esquema abaixo (Figura 8). Assim, se o polímero é solúvel nas gotículas, microcápsulas do tipo matricial são formadas. Por outro lado, se o polímero é insolúvel, ele precipita ao redor da gotícula e ocorre formação de microcápsulas do tipo mononucleada.⁶⁴ Preparação de microcápsulas por policondensação interfacial é aplicável a um grande número de polímeros incluindo: poliamidas, poliuréias, poliuretanos e poliéster.⁶⁴

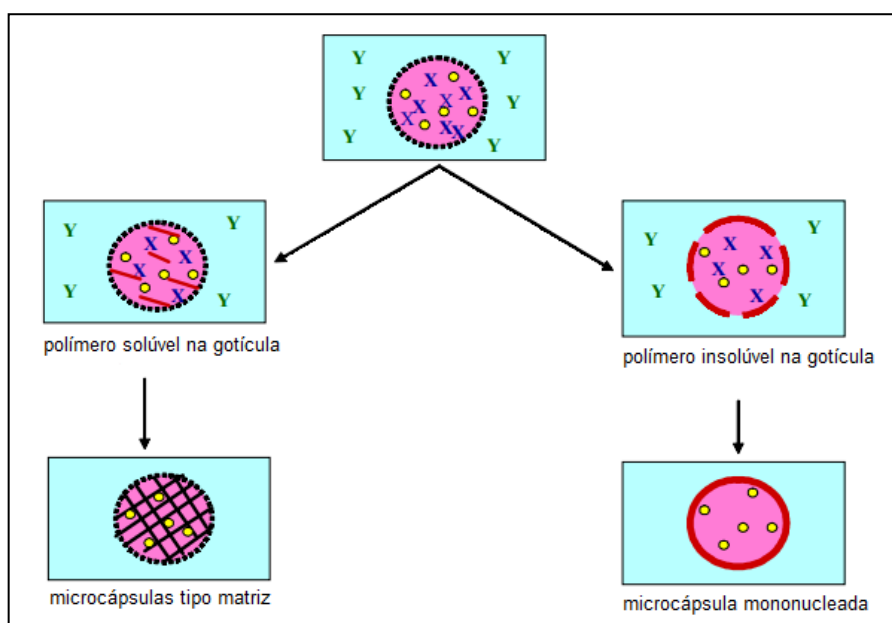


Figura 8 – Mecanismos de preparação de microcápsulas por policondensação interfacial.⁶⁴

Microcápsulas com revestimento biodegradável foram produzidas por Mihou e colaboradores através de policondensação interfacial para liberação prolongada de (Z)-11-hexadecenil acetato, principal componente do feromônio sexual de diversas mariposas da família Noctuidae. Nesse trabalho, microcápsulas de poliuréia foram preparadas pela condensação interfacial entre um poliisocianato e uma poliamina na presença de um emulsificante não iônico. Essas microcápsulas liberaram o feromônio de forma relativamente lenta, com duração de aproximadamente um mês tanto em condições de laboratório tanto com condições semi-campo. Bioensaios preliminares revelaram satisfatória atração de machos de *Sesamia* em doses de 50 e 500 mg de microcápsulas secas.⁶⁶

Stipanovic e colaboradores revestiram micropartículas de diversos materiais para avaliar a liberação de disparlure (composto modelo: 1-dodecanol) e codlemone (composto modelo: 1,2-epoxioctadecano), ferômonios sexuais da mariposa cigana (*Lymantria dispar*) e traça das frutas (*Cydia pomonella*), respectivamente. As micropartículas contendo o feromônio adsorvido foram revestidas através de sua dispersão em solução aquosa de polímero, seguida de filtração a vácuo ou centrifugação e secagem à temperatura ambiente. O estudo evidenciou que para micropartículas não revestidas os parâmetros que definiram a velocidade de liberação foram área superficial e volume de microporos, enquanto que o efeito da composição química foi relativamente importante para substratos derivados de celulose. As micropartículas com revestimento apresentaram um adicional grau de controle da volatilidade. O melhor revestimento foi verificado para o acetato ftalato de celulose.⁹

3.6 A COCOICULTURA NO BRASIL

O coqueiro sempre foi tratado no mundo como palmeira oleaginosa. No entanto, no Brasil, a cultura destinou-se à produção de frutos, tanto para o consumo *in natura*, quanto para a industrialização, obtendo-se os produtos: leite de coco, coco ralado e água de coco.⁶⁷

A cocoicultura está distribuída por quase todo o território nacional, com exceção dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, em função de suas limitações climáticas durante parte do ano. Gera emprego e renda para mais de

500.000 pessoas envolvidas diretamente no processo, além dos inúmeros empregos indiretos gerados ao longo da cadeia produtiva.⁶⁸ É uma das mais importantes culturas do Norte e Nordeste brasileiro e, responde a aproximadamente 86% da produção nacional.^{68,69} Nessa região a cocoicultura gera emprego e renda para mais de 220.000 produtores, sendo que mais de 85% deles são pequenos produtores familiares, localizados principalmente nas regiões litorâneas, com propriedades inferiores a 10 ha.⁶⁸

Das 579 pragas que atacam o coqueiro no mundo, algumas são relevantes para o Brasil, pois aparecem com maior frequência e geram prejuízos significativos, são elas: broca-do-olho (*Rhynchophorus palmarum*), broca-do-estipe (*Rhinostomus barbirostris*), traça da inflorescência (*Hyalospila ptychis*), ácaro (*Eriophyes guerreronis*), lagartas-das folhas (*Brassolis sophorae* e *Automeris* sp), além das formigas cortadeiras.⁷⁰ As principais doenças relacionadas às pragas que atuam como vetores na transmissão são: anel-vermelho, transmitida pelo *Rhynchophorus palmarum*; murcha-de-phytomonas, transmitida pelos isetos *Lincus* spp e *Ochlerus* sp; e podridão seca, transmitidas pelos insetos *Sogatella cubana* e *S. kolophon*.⁶⁸ Verifica-se, portanto, que o *Rhynchophorus palmarum* é a principal praga na cultura do coco no Brasil.

3.7 O INSETO *Rhynchophorus palmarum*

O *Rhynchophorus palmarum* também é conhecido como bicudo-do-coqueiro, broca-do-olho-do-coqueiro, elefante, aramandaiá e moleque; é uma praga importante da cultura do coqueiro (*Cocos nucifera*) na região neotropicalⁱⁱⁱ.^{69,71,72} Os países que mais sofrem com os ataques do inseto são: Costa Rica, Colômbia, Venezuela e Brasil.⁷³

Deve-se mencionar também que o *R. palmarum* tem sido relatado em 35 espécies de plantas de 12 famílias diferentes, apesar de ser predominantemente encontrado em Arecaceae. Nesse caso, os principais hospedeiros, além do coqueiro, são: *Elaeis guineensis* (dendezeiro), *Euterpe edulis* (palmito-juçara),

ⁱⁱⁱ Região neotropical é a região biogeográfica que compreende a América Central, incluindo a parte sul do México, a península da baixa Califórnia, o sul da Flórida, todas as ilhas do Caribe e a América do Sul.

Metroxylon sagu (saguzeiro), *Phoenix canariensis* (palmeira-das-canárias), *Phoenix dactylifera* (tamareira), *Saccharum officinarum* (cana-de-açúcar). Outros hospedeiros de menor significância são: *Ananas comosus* (abacaxizeiro), *Annona reticulata* (fruta do conde verdadeira ou condessa), *Artocarpus altilis* (fruta-pão), *Carica papaya* (mamoeiro), *Citrus* spp (frutas cítricas), *Mangifera indica* (mangueira), *Musa* spp (bananeira), *Persea americana* (abacateiro), *Psidium guajava* (goiabeira), *Theobroma cacao* (cacaueiro).⁷³ É importante salientar que o *R. palmarum* é considerado como praga em culturas de palmeiras (coco e dendê, principalmente) e cana-de-açúcar. Quando encontrado em outras plantas foi alimentando-se de frutos maduros, sem causar danos econômicos.⁷³

O *Rhynchophorus palmarum* é um inseto que apresenta metamorfose completa, ou seja, o ovo origina a larva que passa para a fase de pupa e posteriormente atinge a fase adulta.⁶⁹

O inseto adulto (Figura 9) é um besouro de cor negra de 45 a 60 mm de comprimento, 14 mm de largura e peso de 1,6 a 2 g. Possui cabeça pequena e rostro recurvado desenvolvido, medindo de 10 a 12 mm de comprimento. Os élitros são curtos (não encobrem a extremidade do abdômen) e têm 8 sulcos longitudinais. A espécie apresenta dimorfismo sexual em nível do rostro, sendo mais comprido, delgado e curvo na fêmea do que no macho. Este apresenta abundantes pêlos rígidos na parte dorsal do rostro, excetos em indivíduos e pequeno tamanho.^{69,71,73} Possui hábito diurno e crepuscular.⁶⁹



Figura 9 – *Rhynchophorus palmarum* adulto.⁷⁴

As larvas (Figura 10) são ápodas (sem pernas) de coloração branco-creme e cabeça castanho-escura. Possui corpo recurvado, sendo mais volumoso no meio e afilado nas extremidades, subdividido em 13 anéis enrugados. Quando totalmente desenvolvida atinge até 75 mm de comprimento e 25 mm de largura. Possuem peças bucais esclerosadas com mandíbulas fortes.^{68,69,71,73}



Figura 10 – Larva de *Rhynchophorus palmarum*.⁷⁵

A pupa (Figura 11 – esquerda) é de tipo exarado e de coloração marrom claro, e se abriga dentro de um casulo (Figura 11 – direita) de fibras da planta hospedeira organizada em espiral, o qual mede de 70 a 90 mm de comprimento e de 30 a 40 mm de diâmetro transversal.⁷³



Figura 11 – Pupa de *Rhynchophorus palmarum*.^{75,76}

O macho de *R. palmarum* é atraído pelo odor da fermentação da seiva de plantas que sofreram ferimento mecânico. Ao encontrar a planta hospedeira libera um feromônio de agregação que atrai tanto machos quanto fêmeas para a fonte de alimento. Quando ambos os sexos se encontram no mesmo ambiente, ocorre a cópula. As fêmeas fazem posturas nos ferimentos recém-abertos na planta,

reiniciando todo o ciclo de vida do besouro. As larvas se alimentam dos tecidos internos da coroa das plantas podendo causar a sua morte pelas lesões produzidas.^{69,71,77}

Além de causar danos diretos, o inseto também é o principal vetor do nematóide *Bursaphelenchus cocophilus* (mesmo que *Rhadinaphelenchus cocophilus*), agente causador da doença do anel-vermelho.^{71,69,78} O ciclo da doença inicia quando o *R. palmarum* se alimenta de plantas debilitadas pelo anel-vermelho. A doença no coqueiro pode ser detectada pelos sintomas externos e internos. Externamente, as folhas murcham, tornando-se amarelo-ouro, começando na ponta dos folíolos e avançando em direção à ráquis (Figura 12.A). Em estágios mais avançados essas folhas quebram, permanecendo por alguns dias somente um tufo de 4 ou 5 folhas verdes (Figura 12.B). Ocorre perda parcial de frutos, mas as inflorescências permanecem normais. Internamente o sintoma mais evidente é uma faixa avermelhada de 2 a 4 cm de largura no estipe do coqueiro (Figura 12.C).^{69,71,73,78}

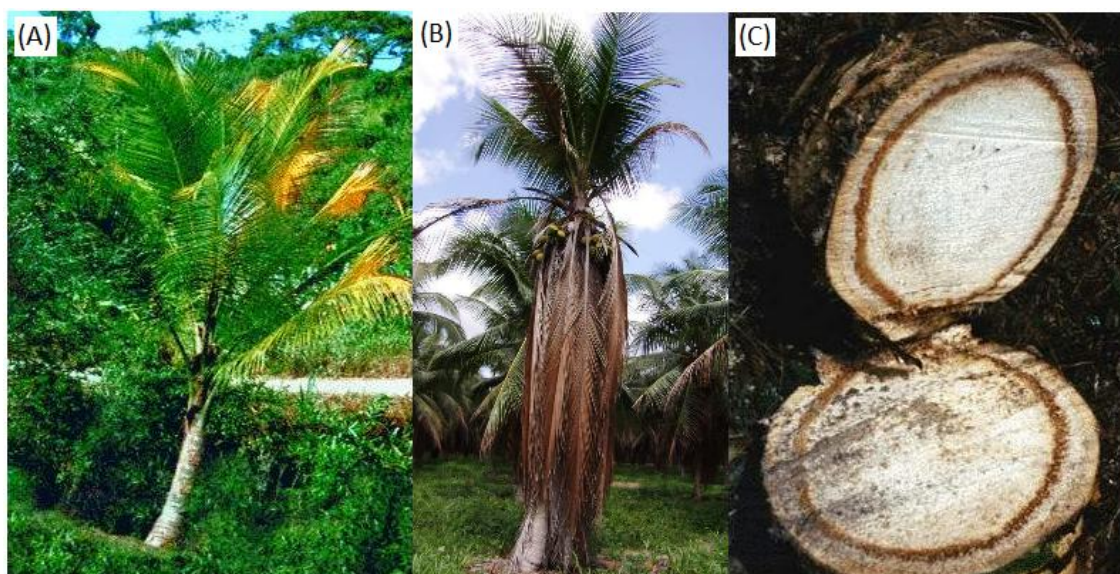


Figura 12 – Características da doença do anel-vermelho em coqueiro.^{79,80}

Antes do desenvolvimento de armadilhas de feromônio, o controle de *R. palmarum* era baseado em práticas culturais e iscas atrativas, principalmente a base de estipe de dendezeiros e coqueiros ou roletes de cana-de-açúcar colocadas em diversos tipos de armadilhas para capturar e matar os adultos.^{77,81} No entanto,

tecidos de plantas mostram um máximo de atratividade por quatro à sete dias após a colocação da armadilha.⁸²

Hoje o controle de *R. palmarum* utilizando feromônio já é uma realidade no Brasil. O rincoforol, feromônio de agregação liberado pelo macho quando este encontra alimento, tem sido usado com sucesso para o monitoramento, quando associado à atrativos alimentares (rolete de cana-de-açúcar ou pedaços do tronco de coqueiro e dendezeiro).^{1,77} No sudoeste da Bahia, após a eliminação de coqueiros com sintomas da doença do anel-vermelho e redução da fonte de inóculo através de ações conjuntas incluindo controle químico, cultural e da técnica de coleta massal empregando feromônio, a população do *R. palmarum* diminuiu significativamente e a incidência da doença nos anos seguintes foram reduzidas a níveis aceitáveis.¹

3.8 CONTROLE DE *R. palmarum* UTILIZANDO RINCOFOROL

O rincoforol ($d = 0,8626 \text{ g.mL}^{-1}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$, estrutura ilustrada na Figura 13 foi isolado e identificado em 1991, por Rochat e colaboradores.⁷² Em 1992, Oehlschalger *et al.* definiram sua estereoquímica absoluta como sendo S(-) (2E)-6-metil-2-hepten-4-ol e demonstraram que o isômero (R)-Rincoforol não possui atividade inibitória sobre o isômero ativo (S), permitindo assim a utilização no campo do racemato sintético, (\pm)-Rincoforol.^{69,82,83}

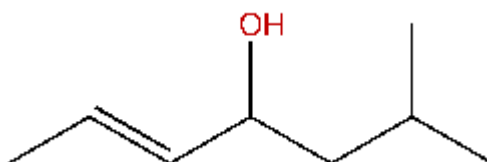


Figura 13 – Fórmula estrutural do rincoforol.

Com a descoberta do rincoforol esperava-se uma redução no uso de atrativos alimentares. Entretanto, testes de campo mostraram que armadilhas iscadas apenas com o feromônio de agregação, ou com partes de plantas hospedeiras, não são muito eficientes na captura do *R. palmarum*. Porém, quando associados, o efeito sinérgico potencializa sua atratividade.^{82,84,85,86}

Oehlschlager e colaboradores, capturaram de quatro a dez vezes mais adultos de *R. palmarum* quando utilizaram rincoforol associado à roletes de cana-de-açúcar em plantações de dendezeiro, na Costa Rica.⁸³ Esses resultados foram confirmados por Tiglia e colaboradores, em 1998.⁸⁵

Jaffé e colaboradores, em 1993, estudaram alguns compostos voláteis derivados de tecidos de plantas para mostrar a influência desses compostos no efeito sinérgico com o rincoforol. Eles verificaram que acetato de etila e etanol são produzidos por tecidos de abacaxi e coco e esses compostos exerceram atratividade em testes com olfatômetro. Verificaram também que o tecido de coco também produz isopentanal, hexanal e pentano, mas que apesar desses compostos não exercem atratividade, potencializam os efeitos de uma mistura de etanol-acetato de etila. Em testes de campo, várias formulações de misturas desses seis compostos, em proporção similar à decomposição do tecido de coco não atraiu *R. palmarum*. Esses resultados contraditórios encontrados em testes com olfatômetro e campo foram atribuídos à dois tipos de mecanismos que o inseto pode utilizar para localizar a planta hospedeira: um sinal de orientação anemotático de longo alcance e um sinal de orientação clinocinético de curto alcance modulado por misturas de etilacetato, etanol, pentano e outros voláteis ainda não conhecidos. Ao rincoforol é atribuído um sinal de longo alcance.⁸²

Ainda não foi determinada a velocidade de liberação efetiva de rincoforol em armadilhas e o número ideal de armadilhas/ha.

Oehlschlager e colaboradores verificaram que a uma velocidade de 30 mg de rincoforol puro por dia capturou mais insetos que que armadilhas que liberaram 0,3 mg por dia do feromônio ao final de sete dias, quando armadilhas colocadas a 27 m de distância e demais blocos experimentais a 80 m.⁸³

Em outro trabalho, Oehlschlager e colaboradores verificaram que não houve diferenças significativas quando se utilizou armadilhas tipo balde iscadas com cana-de-açúcar tratadas com furadan® e rincoforol às velocidades de 0,3 mg/dia, 20 mg/dia e 200 mg/dia.⁸⁷

Tiglia e colaboradores verificaram que rincoforol liberado à 7 mg/dia mostrou-se superior na atração e conseqüente captura de *R. palmarum* quando comparado à formulação com liberação de 0,03 mg/dia. Nesse estudo cada armadilha ficou pelo menos 30 m da outra na mesma linha do bloco, sendo a distância entre as

repetições de aproximadamente 90 m, e os insetos foram contados diariamente durante sete dias.⁸⁵

Navarro e colaboradores, determinou que a velocidade de liberação de 150 µL de rincoforol acondicionado em cápsulas de plástico do tipo *Eppendorf Safelock*®, contendo um orifício de 1 mm de diâmetro na tampa, em casa de vegetação, foi de 4,3 mg/dia.⁶⁹

Duarte e colaboradores utilizaram armadilhas iscadas distantes 5 km umas das outras, com velocidades de liberação de rincoforol variando de 2,2 mg/dia a 68,8 mg/dia em experimentos de longa duração e observaram que a velocidade de 4,3 mg/dia foi a mais econômica, uma vez que os índices de captura obtidos não diferiam dos demais tratamentos com velocidades superiores. No entanto, quando se comparou com uma liberação de 2,2 mg/dia, eles observaram que o índice de captura foi significativamente menor.⁸⁴ Tais resultados diferem daqueles obtidos por Oehlschlager e colaboradores que afirmaram não haver diferenças significativas nos níveis de captura de adultos de *R. palmarum*, mesmo quando a quantidade de feromônio liberada no ambiente variou de 0,3 mg/dia a 200 mg/dia.⁸⁸ Duarte e colaboradores justificaram que essa discordância se deve ao fato das armadilhas no estudo de Oehlschlager e colaboradores⁸⁸ estarem posicionadas em uma única área, muito próximas umas das outras, e por isso não conseguiram detectar diferenças significativas em seus experimentos.⁸⁴ Além disso, nos experimentos conduzidos por Oehlschlager e colaboradores, as observações foram limitadas a um período de sete dias, deixando dúvidas quanto à eficiência em experimentos de longa duração.⁸⁸

3.9 ARMADILHAS UTILIZADAS PARA CAPTURAR *R. palmarum*

Diversos tipos de armadilhas têm sido descritas para atrair e capturar adultos de *R. palmarum*. O uso de árvore-armadilha, que consiste no aproveitamento de plantas atacadas pelo anel-vermelho impregnadas com inseticida e feromônio foi utilizada por Moura *et al.*⁷⁷ No entanto, a maioria das armadilhas é baseada em recipientes que atraem o inseto com odores produzidos por tecidos de plantas e rincoforol, que pode ser obtido sinteticamente ou utilizando-se besouros machos, ativando-os com acetato de etila para induzir produção do feromônio.⁸⁹

Oehlschlager e colaboradores, avaliou a eficiência de quatro tipos de armadilhas para capturar *R. palmarum*.⁸⁷

- Armadilha McPhail (Figura 14) contendo 5 cm de uma solução de detergente a 3% (para reduzir a tensão superficial e promover o umedecimento dos insetos), amarradas em dendezeiro, a 1,7m do solo;
- Armadilha tipo tubo, construída de PVC, com 45 cm de comprimento, 20 cm de diâmetro, selada pela metade em cada extremidade com lata galvanizada fixada com silicone selante. O tubo foi cheio até a meia altura com solução detergente a 3%. Um pedaço de cana-de-açúcar de 30 cm dividido ao meio foi suspenso por um arame acima da solução. As armadilhas foram penduradas a 1,7 m do solo.



Figura 14 – Armadilha McPhail.

- Armadilha de Lindgren ou funil múltiplo (Figura 4) constituída de 16 funis. O topo foi suspenso a 2,5 m acima do solo, através de cordas amarradas entre dois dendezeiros.
- Armadilha tipo balde, constituído de plástico branco de 19 L modificado (Figura 15.a), utilizando cana-de-açúcar tratada com Lannate®. Essas armadilhas foram penduradas em dendezeiros a 1,7 m.

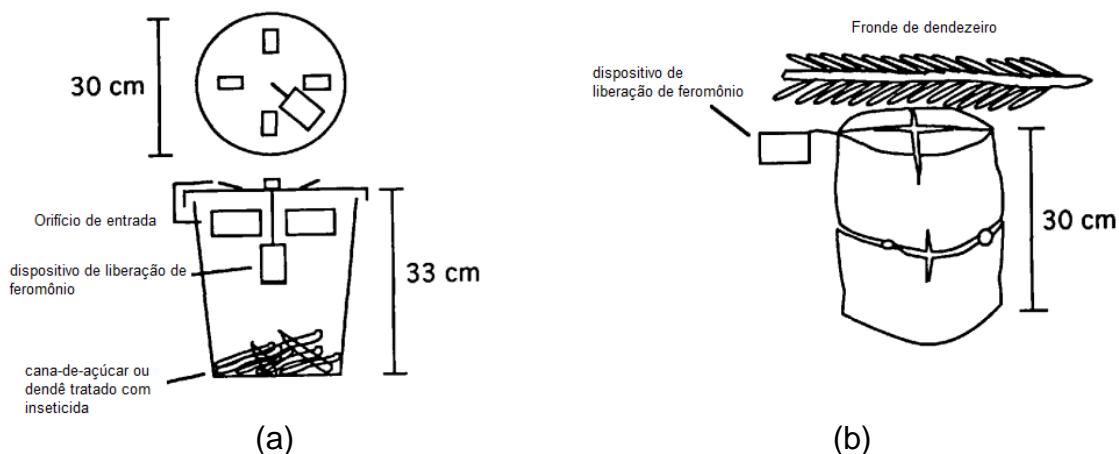


Figura 15 – Armadilhas do tipo: (a) tipo balde e (b) tipo sanduíche utilizadas por Oehlschlager *et al.*⁸⁷

Foi observado que a armadilha tipo balde foi significativamente mais eficiente que as demais testadas.

Ainda nesse trabalho, Oehlschlager e colaboradores compararam armadilhas do tipo balde iscada com rincoforol e roletes de cana-de-açúcar tratadas com furadan; e armadilhas do tipo sanduíche de tronco de dendezeiro iscada com rincoforol (Figura 15).⁸⁷

O índice de captura de *R. palmarum* em armadilhas do tipo balde foi menor que aquelas utilizando armadilhas do tipo sanduíche iscadas com rincoforol durante os primeiros dois dias, mas armadilhas do tipo balde capturaram significativamente mais insetos durante os dez dias de experimento. Os autores atribuíram que o aumento do índice de captura em armadilhas do tipo balde a partir do terceiro dia ou ao processo de fermentação, que tornaram os roletes de cana-de-açúcar mais atrativos; ou interferência da armadilha do tipo sanduíche nos primeiros dias de experimento. A armadilha do tipo balde também foi avaliada por Oehlschlager e colaboradores em relação à armadilha do tipo tronco (Figura 16.A), cuja superfície exposta foi periodicamente renovada; e armadilha tipo cova (Figura 16.B).⁸⁷

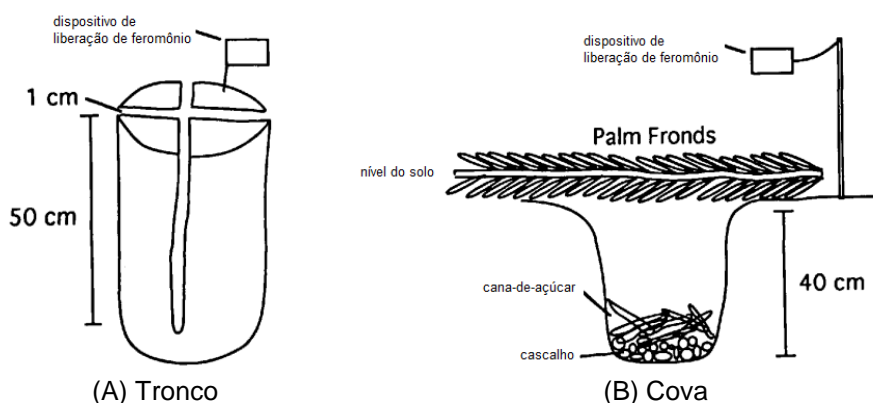


Figura 16 – Armadilhas utilizadas por Oehlschlager *et al.*⁸⁷ (A) Tronco - (B) Cova.

Foi observado que em três semanas de experimento as armadilhas do tipo balde e do tipo tronco capturaram número equivalente de insetos, enquanto armadilhas do tipo cova capturou número significativamente menor. Entretanto, a armadilha do tipo tronco apresentou a desvantagem de apresentar falta de atratividade já no terceiro dia.

Considerando o fácil manuseio e o alto índice de captura em armadilhas do tipo balde, Oehlschlager e colaboradores adotou esta armadilha, contendo isca de rincoforol sendo liberada a 20 mg/dia e 15 roletes de cana-de-açúcar tratada com furadan ou lannate como padrão. A armadilha padrão foi avaliada em diferentes cores e esse fator mostrou-se insignificante na captura dos insetos. A distância do solo, por sua vez, foi um parâmetro de influenciou a captura. Armadilhas posicionadas ao nível do solo mostraram-se mais eficiente quando comparadas às armadilhas posicionadas a 1,7 m e 3,1 m do solo.⁸⁷

A Figura 17 mostra as armadilhas utilizadas por Chinchilla e Oehlschlager, em 1992.⁸⁶ As armadilhas testadas consistiram de pedaços de tronco de dendezeiro (Figura 17 A, B, C, D e E) e recipientes plásticos (Figura 17 F e G). Nesse estudo os autores verificaram que a captura de insetos com armadilhas construídas com troncos de dendezeiro aumentou nos primeiros dois dias, alcançou um pico no terceiro ou quarto dia e então diminuiu, sendo necessário substituí-las em uma semana. Com a adição do feromônio a captura aumenta e a atratividade da armadilha é mantida por cerca de 10 dias. Particularmente, a armadilha do tipo tronco oco (Figura 17 E) apresentou captura relativamente baixa sem a utilização do feromônio e roletes de cana-de-açúcar e o período de eficiência foi similar às demais armadilhas construídas de pedaços de tronco do dendezeiro. No entanto, quando roletes de cana-de-açúcar foram adicionados, a captura aumentou significativamente. O período de eficiência dessas armadilhas foi estimado em três meses e a atratividade mostrou-se dependente da renovação dos roletes de cana-de-açúcar. A substituição da tampa dessa armadilha por uma fresca também promoveu um aumento no índice de captura.

O padrão de captura diária indicou que os insetos preferem as armadilhas construídas com pedaços de tronco de dendezeiro às armadilhas do tipo balde. Depois de poucos dias, entretanto, a liberação dos compostos voláteis provenientes dos atrativos alimentares é diminuída e a armadilha do tipo balde se torna mais

eficaz. Com exceção da armadilha do tipo tronco oco, a armadilha do tipo balde capturou o maior número de insetos.⁸⁶

Algumas informações adicionais foram observadas por Chinchilla e Oehlschlager.⁸⁶ Os orifícios superiores retangulares em armadilhas do tipo balde não melhorou significativamente a captura dos insetos; e a captura em recipientes plásticos de 5 L foi similar ou pouco maior que a captura em armadilhas do tipo balde.

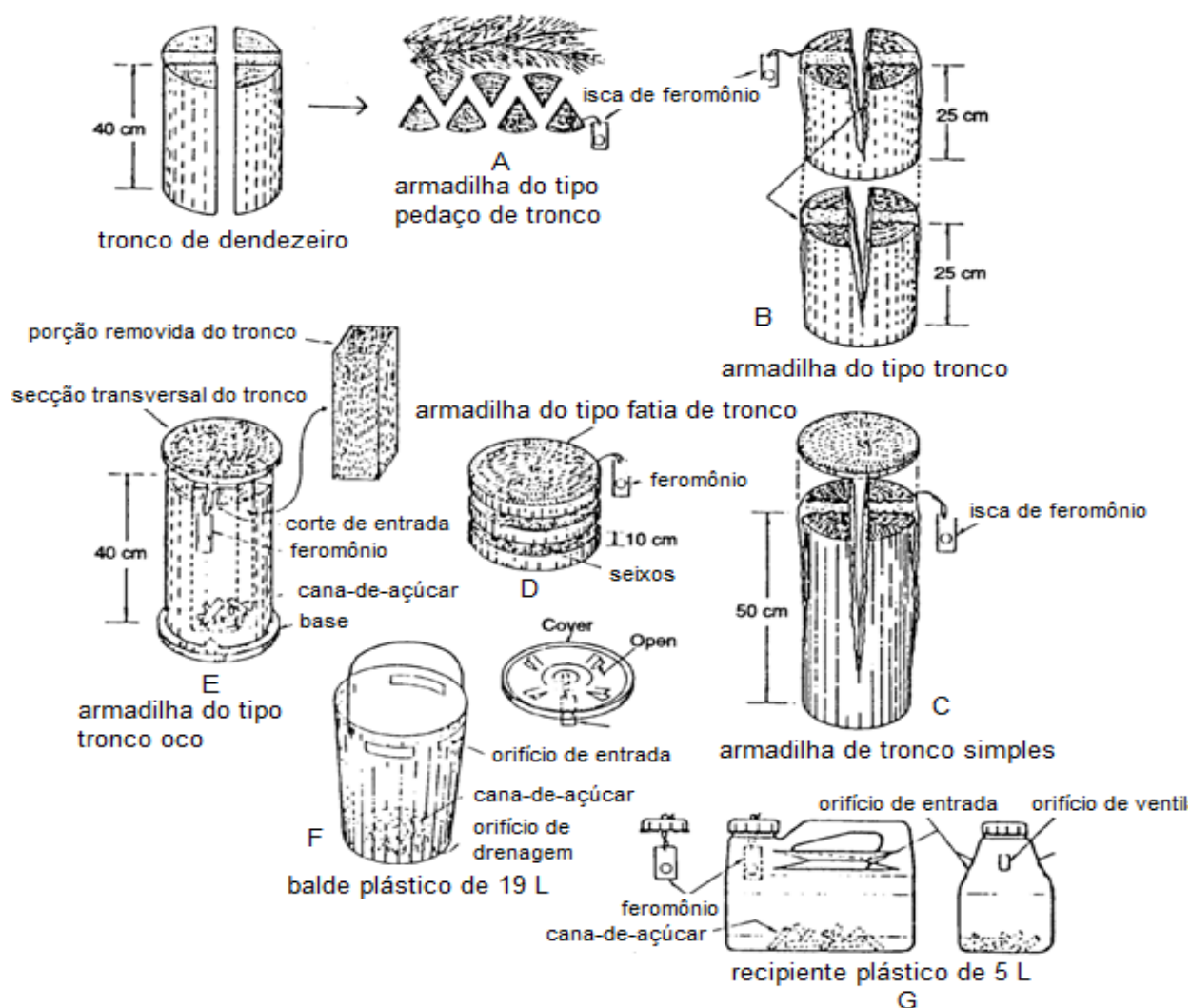


Figura 17 – Armadilhas testadas por Chinchilla e Oehlschlager para capturar *Rhynchophorus palmarum*.⁸⁶

Jaffé e colaboradores utilizaram as mesmas armadilhas utilizadas por Hernández e colaboradores.⁹⁰ (Figura 18) Tal armadilha consistia de um recipiente plástico, com entradas laterais com plataformas para facilitar a aterrissagem do inseto. Para evitar sua saída, um funil de 27 cm de altura no terço final da armadilha foi colocado. As fontes de aroma foram localizadas em uma malha metálica de 27

cm de diâmetro por 34 cm de altura, liberando os odores através das janelas laterais, no local de entrada dos insetos. No entanto, diferente do trabalho de Hernández e colaboradores, que utilizaram apenas atrativos alimentares como isca,⁹⁰ Jaffé e colaboradores utilizaram a armadilha para testar rincoforol sintético e diferentes tipos de compostos voláteis liberados por atrativos alimentares.⁸²

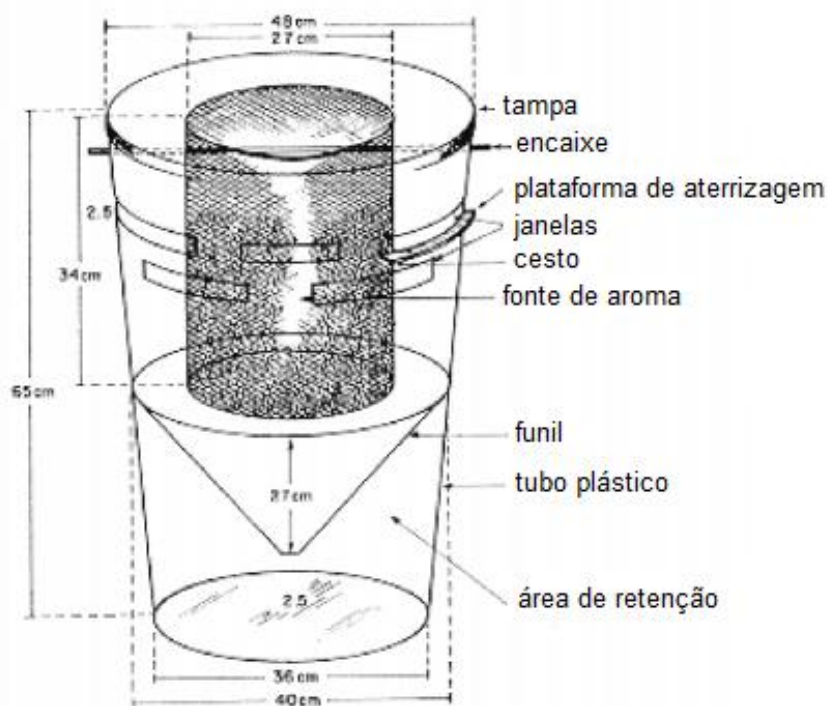


Figura 18 – Armadilha desenvolvida por Hernández *et al.*⁹⁰

Em 1998, Tiglia e colaboradores testaram a eficiência de três tipos de armadilhas, tendo como isca o rincoforol e/ou roletes de cana-de-açúcar.⁸⁵

- Armadilha tipo balde, constituída de balde plástico de 100 L de capacidade, com tampa provida de quatro orifícios equidistantes, sendo que em cada um deles foi colocado um funil plástico de 10 cm de diâmetro com o bico cortado para permitir a passagem dos insetos;
- Armadilha tipo tanque fechado, de alvenaria, medindo 1 x 1 x 0,4 m, com tampa constituída de ripas de madeira separadas uma da outra em 5 cm, em forma de grade;
- Armadilha do tipo tanque com janelas, de alvenaria, com dimensões e tampa idênticas à armadilha do tipo tanque fechado e com janelas de 10 x 7 cm na parte lateral superior, possibilitando entradas adicionais aos insetos, bem como para a saída dos odores das iscas.

Desse trabalho, os autores concluíram que armadilhas do tipo balde que utilizaram rincoforol e roletes de cana-de-açúcar apresentou o maior índice de captura e *R. palmarum*. As armadilhas do tipo tanque, apesar do seu baixo desempenho, podem, ser consideradas para uso em função do seu menor custo e do fato de não serem retiradas da área por transeuntes.⁸⁵

Duarte e Lima também utilizaram armadilhas do tipo balde em seus experimentos. Assim, um funil de plástico foi adaptado na tampa de um balde plástico com capacidade de 10 L.⁸⁴

Armadilhas do tipo balde também foram utilizadas por Duarte e colaboradores, em 2003.⁸⁴ Para isso, um funil de plástico foi adaptado à tampa de rosca de um balde plástico de 5 L. Essas armadilhas foram enterradas no solo para facilitar o manuseio e diminuir a possibilidade de serem danificadas.

Desde 1995, o Laboratório de Ecologia Química do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, através da Interacta Química Ltda. vem fornecendo rincoforol aos agricultores, juntamente com instruções sobre como utilizá-lo.⁹¹ A Figura 19 ilustra esses procedimentos.

Inicialmente, roletes de 10 cm deverão ser cortados, divididos ao meio, amassados e inseridos em um balde. A seguir, o bico de um funil de plástico de diâmetro de aproximadamente 10 cm deverá ser cortado para facilitar a entrada do besouro. À tampa do balde deverá ser feito um orifício onde o funil se encaixará. A cápsula contendo o feromônio deverá ser furada com auxílio de uma agulha e pendurada no centro da tampa. O balde fechado deverá ser enterrado para evitar que sejam removidos.



Figura 19 – Procedimentos recomendados pela Interacta Química Ltda. para confecção de armadilhas tipo balde para captura de *R. palmarum*.⁹¹

Algumas desvantagens são atribuídas às armadilhas do tipo balde, tais como: elevado custo do recipiente; perdas por roubo e vandalismo; possibilidade de quebra e ressecamento; e um maior gasto com atrativo alimentar.⁹² Devido a esses fatores a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Tabuleiros Costeiros desenvolveu um sistema de armadilha para a captura de *R. palmarum* feita de material reciclado que foi denominada de armadilha tipo PET por utilizar na sua fabricação três garrafas plásticas de refrigerante de 2 L.⁹² A armadilha tipo PET é feita basicamente constituída de três partes (Figura 20). Parte A: garrafa com o gargalo voltado para baixo, formando um funil que permite entrada do besouro; Parte B: garrafa cortada a meio centímetro do final da parte afunilada e que serve como câmara de captura; e parte C: componente fixado na parte A com pedaços de arame e na parte B pela pressão das duas garrafas entre si, para facilitar a troca do atrativo e a coleta dos insetos. É recomendado que pequenos furos sejam feitos no fundo da parte B, para evitar o acúmulo de água; e também nas laterais (partes B e C) para facilitar a aeração no interior da câmara de captura e a difusão do odor dos atrativos para o exterior da armadilha.

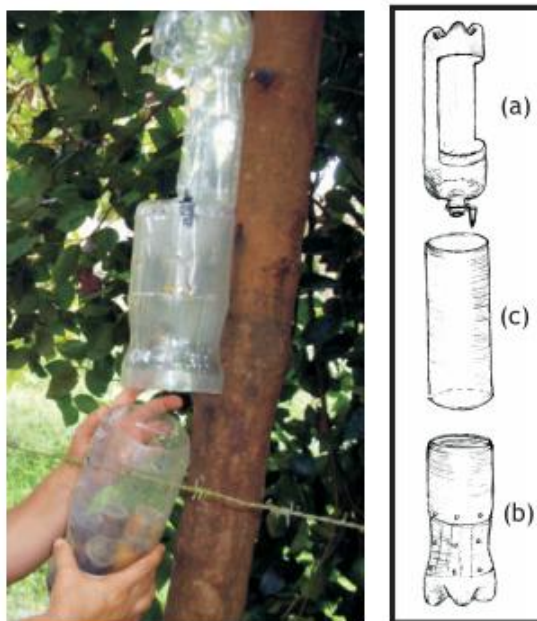


Figura 20 – Armadilha tipo pet desenvolvida pela Embrapa para a captura de *R. palmarum*.⁹²

3.10 MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DISPOSITIVOS DE LIBERAÇÃO EM LABORATÓRIO

A determinação da velocidade de evaporação de um feromônio a partir de dispositivos de liberação não determina sua eficiência biológica, mas pode dar uma estimativa sobre seu comportamento em condições semi-controladas.⁴³ Três diferentes técnicas são utilizadas para avaliar a velocidade de liberação de semioquímicos a partir de formulações em condições de laboratório.^{43,93}

O método gravimétrico consiste na pesagem do dispositivo em intervalos pré-determinados durante um período de tempo para o cálculo da perda de massa em função do tempo. A maior desvantagem dessa técnica é a falta de precisão e exatidão no cálculo da velocidade de liberação. Algumas vezes, a massa aumenta ao invés de diminuir devido à presença de umidade e poeira depositada no dispositivo.^{43,93}

A gravimetria foi utilizada por Stipanovic e colaboradores.⁹ Nesse estudo os autores avaliaram a velocidade de liberação dos feromônios através de dois métodos. Em ambos os métodos a perda de massa foi monitorada em função do tempo a uma temperatura constante e foi assumido esta ser devido à liberação do feromônio e umidade residual. A perda de massa devido à degradação do feromônio

ou substrato não foi considerada. O primeiro método foi baseado na perda de massa em função do tempo em uma estufa com circulação forçada de ar. Nesse caso a amostra foi mantida em recipiente de alumínio ou plástico, sob vazão de 180 L min⁻¹.

O segundo método foi baseado na utilização de uma balança termogravimétrica, ajustada com vazão de N₂ em 66 mL min⁻¹ em condição isotérmica. As perdas de massa resultantes desse procedimento foram extrapoladas para temperaturas inferiores através do uso da regressão linear baseada na curva de Arrhenius [ln(velocidade de liberação) *versus* 1.T⁻¹ (K)] construída para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

Hellmann e colaboradores também utilizaram a termogravimetria para os estudos de velocidade de liberação. Assim, os dispositivos de liberação contendo o feromônio foram mantidos em recipientes à temperatura ambiente por diferentes intervalos de tempo e o efeito da vazão de ar não foi estudado.⁴¹

Takahashi e Assis utilizaram uma balança analítica automática conectada a um computador para monitorar em tempo real a velocidade de liberação de (E)-2-hexenal.⁵

O método da extração total com solvente orgânico implica no uso de solvente orgânico para extrair o semioquímico do dispositivo em que se encontra para a determinação de sua concentração residual, geralmente, por cromatografia à gás. Esta técnica é mais precisa na estimativa do produto liberado⁹³, apresenta a vantagem de possibilitar a quantificação do semioquímico e seus produtos de degradação^{43,93} e permite calcular a velocidade de liberação em um determinado intervalo de tempo.⁹³ Entretanto, o método de extração deve ser validado de modo a garantir a completa dissolução do feromônio a partir da matriz sólida.⁹³

Muñoz-Pallares e colaboradores utilizaram esse método para estudar a cinética de liberação de n-decanol e trimedlure de zeólitos. Para isso, os autores prepararam dez comprimidos do material contendo o feromônio. Dois comprimidos foram mantidos com a concentração inicial, enquanto os outros oito foram mantidos em um aerador, com um vazão de ar de 80 mL min⁻¹ à 25 °C. O aerador consistiu de um cilindro de vidro com diâmetro de 12 cm e altura de 10 cm. Uma placa porosa (160 µm x 250 µm) foi ajustada na base do cilindro para distribuir uniformemente o gás de entrada através da tubulação inferior. A vazão de ar foi mantida à temperatura constante por uma tira de aquecimento, que foi ativada por um controlador de temperatura. Os comprimidos foram colocados em uma grade e distribuídos em

círculo, à mesma distância da parede do cilindro. Periodicamente, o feromônio foi extraído dos comprimidos via Soxhlet, com etanol ou clorofórmio, e a concentração residual foi determinada por cromatografia à gás.⁴

Corma e colaboradores também utilizaram aerador para estudar a velocidade de liberação de (E,E)-8,1-dodecadien-1-ol de materiais da família M41S. Nesse trabalho, os autores prepararam comprimidos do feromônio incorporado ao material e mantiveram no aerador sob vazão de 80 mL min⁻¹ à 25°C. Regularmente, o feromônio foi extraído do material e a concentração residual foi obtida por análise química.⁹⁴

Yosha e colaboradores utilizaram câmara climática ajustada com uma velocidade de vazão de ar de 0,5 m.s⁻¹, à 35 °C e 3-5% de umidade para avaliar a velocidade de liberação de dodecil acetato de esferas de gelatina-alginato. Em período pré-determinado duas amostras eram retiradas da câmara e adicionadas em um frasco contendo etanol para extração e posterior injeção em cromatógrafo à gás.⁴⁹

Kong e colaboradores mantiveram as amostras em uma incubadora com temperatura ajustada para 35 °C e umidade de 50%. A amostragem foi efetuada regularmente e analisadas por cromatografia à gás e gravimetria.⁶¹

Cork e colaboradores avaliaram liberadores de PVC-resina utilizando túnel de vento de Perspex® à uma velocidade de de 8 Km h⁻¹. Foram estudadas temperaturas de 22, 27 e 34 °C. Durante um período de 40 dias, amostragens foram realizadas e o feromônio foi extraído com hexano para posterior análise por cromatografia à gás.⁶

O método da coleta dinâmica de voláteis consiste em uma amostragem dinâmica em um adsorvente a partir do dispositivo de liberação durante um determinado período. O sistema de coleta dos voláteis é geralmente composto por uma câmara em que a vazão de ar atravessa o dispositivo. O semioquímico volátil é conduzido até o cartucho contendo o adsorvente, seguido por extração por solvente ou dessorção térmica e analisado por cromatografia à gás. Nesse método é essencial que a medida da velocidade em cada período seja feita nas mesmas condições de pressão, umidade e vazão de ar para a obtenção de análises análogas em função do tempo. Entretanto, liberadores constituídos de matrizes sólidas não são uniformes em seus tamanhos e formas, e por isso podem impactar em variações de vazão de ar. Assim, um sistema de coleta dinâmica de voláteis ideal deverá

permitir uma recuperação quantitativa do vapor, minimizando a decomposição dos compostos liberados.^{43,93}

Atterholt e colaboradores construiu uma câmara ambiental com vinte e sete células de fluxo com controle de temperatura e vazão de ar para avaliar os efeitos de vários parâmetros em formulações de liberação controlada de feromônio. As células de fluxo foram feitas de alumínio, com 8,3 cm de diâmetro e 5,4 cm de profundidade. Uma tampa de alumínio foi parafusada no topo de cada célula de fluxo e selada com uma junta de teflon. Cada célula foi colocada em um forno e mantida à temperatura constante durante o experimento. A linha de ar comprimido foi transferida para um coletor que dividiu a vazão de ar para as vinte e sete células, providas de medidor de vazão, para arrastar o feromônio liberado até a saída da célula de fluxo, onde foi localizado um *trap* contendo o adsorvente polímero divinilbenzeno. Periodicamente, o feromônio foi eluído do *trap* com etanol, para quantificação por cromatografia à gás.⁹⁵

Tomaszewska e colaboradores desenvolveram um sistema de coleta de voláteis para avaliar rapidamente o comportamento de liberadores de feromônio. Para esse sistema eles utilizaram uma fonte de ar pressurizada provendo vazão constante para cinco câmaras montadas conforme a Figura 21. Na tubulação de saída de cada câmara um cartucho de adsorvente foi posicionado para a retenção do feromônio a ser liberado. Em cada câmara, um único liberador, juntamente com uma quantidade conhecida de uma substância controle aplicada em um pequeno pedaço de papel de filtro de microfibras de vidro foi suspenso no centro da câmara. A substância controle foi utilizada para permitir uma forma de avaliação da confiabilidade e desempenho do sistema.⁹³



Figura 21 – Sistema de coleta de voláteis desenvolvida por Tomaszewska *et al.*⁹³

Para a coleta da amostra, em cada câmara, a vazão de ar foi ajustado para 10 L min^{-1} à temperatura ambiente ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por 2 h. Após a coleta da amostra, o cartucho contendo o adsorvente, o papel de filtro fortificado com a substância controle e água proveniente da lavagem da câmara foram removidos e colocados em um recipiente contendo solução etilacetato 10%/hexano 90% e procedimentos de extração e concentração foram realizados. A solução obtida foi injetada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas para quantificação da fração de feromônio retida e cálculo da velocidade de liberação.

Método semelhante foi utilizado por Cuthbert e colaboradores para avaliar a velocidade de liberação de iscas Hercon® e Conrel®. Ao invés de utilizar um adsorvente para reter o feromônio liberado, este foi condensado em um tubo imerso em um banho de gelo seco-acetona. Durante 85 dias três dispositivos de cada foram mantidos em uma câmara de aeração de aproximadamente 24 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro interno, sob vazão de 65 mL min^{-1} , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a coleta do feromônio liberado, o tubo em U foi conectado à câmara de aeração três horas. Após esse período, o tubo foi desconectado e o feromônio foi removido com hexano.⁹⁶

3.11 ZEÓLITOS COMO DISPOSITIVO DE LIBERAÇÃO DE FEROMÔNIO

Peneiras moleculares já foram citadas como suporte para liberação de semioquímicos em algumas patentes.^{2,97,98,99} No entanto, testes utilizando zeólitos para liberação de feromônios foram publicados pela primeira vez por Muñoz-Pallares e colaboradores,⁴ culminando na patente U.S. nº 6.432.476 B1.² Nesse estudo, os autores avaliaram a interação de diferentes zeólitas com n-decanol e trimedlure e concluíram que esses materiais são adequados para utilização como liberadores de semioquímicos, sendo necessário algumas modificações em sua estrutura para adaptá-los às diferentes moléculas de feromônio. É necessário considerar, entretanto, a possibilidade dessas moléculas serem alteradas por sítios ativos da rede zeolítica.

A patente WO2011091450¹⁰⁰ descreve como obter granulados de zeólitos impregnados com feromônio. Assim, uma solução diluída de feromônio é misturada ou aspergida em uma quantidade adequada de zeólito com umidade próxima de 1-1,5% em massa, de forma a obter uma umidade final em torno de 7-8%.

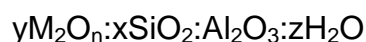
A aplicação de zeólitos como liberadores de feromônio já está disponível comercialmente. O produto Zentinel® consiste em um difusor do feromônio sexual que atrai machos da *Tuta absoluta*, um inseto que ataca o tomateiro. O produto promete velocidade de liberação constante durante 45 dias.¹⁰¹

Considerando a importância da estrutura dos zeólitos na aplicação como dispositivos liberadores de feromônio, um melhor entendimento sobre sua natureza e características se faz necessário.

Zeólitos foi o termo designado pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765) em 1756, para denominar uma família de minerais naturais com a propriedade de perder água quando aquecida. O termo deriva do grego e significa “pedras que fervem” (“zeo” (ferver) e “lithos” (pedra)).^{102,103} Todavia, foi apenas em 1926 que as características de adsorção dos zeólitos foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo assim, o termo “peneira molecular”, em 1932, por J. W. McBain.^{103,104,105}

Segundo a definição clássica, o termo zeólitos abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados constituídos de unidades tetraédricas TO₄ (onde T = Si ou Al), ligados por oxigênios comuns, formando as unidades básicas de

construção (UBC).¹⁰⁵ Em razão da tetracoordenação, os átomo de alumínio apresentam uma carga negativa que é compensada por cátions (contra-íons), geralmente alcalinos ou alcalinos terrosos, conforme pode ser observado na Figura 22.¹⁰⁶ A mobilidade desses cátions dá a característica de troca iônica e catalítica dos zeólitos e materiais similares.¹⁰⁶ Sua fórmula empírica é descrita pela seguinte expressão:



em que M representa os cátions permutáveis, que geralmente pertence aos grupos I e II, podendo ser também de outros metais, não-metais e cátions orgânicos.; o n é a carga de valência do cátion; e x, y e z são coeficientes que podem ser variados a fim de se obter géis com diferentes razões SiO_2/Al_2O_3 , alcalinidade e diluições.^{106,107}

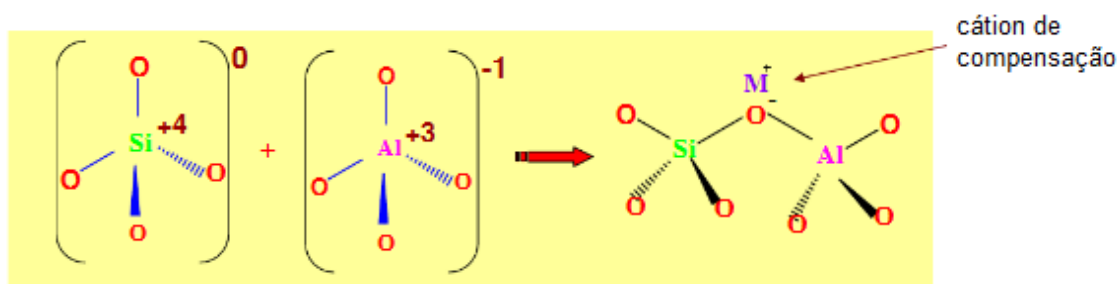


Figura 22 – Unidade estrutural dos zeólitos.

A quantidade de alumínio na rede pode variar de $Si/Al = 1$ até ∞ . É habitual se referir os zeólitos pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al ou como razão molares dos óxidos, SiO_2/Al_2O_3 conhecido como SAR (do inglês, *Silica/Alumina Ratio*).¹⁰⁸

Os tetraedros TO_4 se encadeiam tridimensionalmente gerando as unidades secundárias de construção (USC). Algumas dessas unidades podem ser vistas na Figura 23, em que os átomos T(Si, Al) estão representados pelos vértices das estruturas, enquanto às arestas representam as pontes T-O-T, onde o O está aproximadamente a 0,3-0,7 Å da mediana.¹⁰⁴

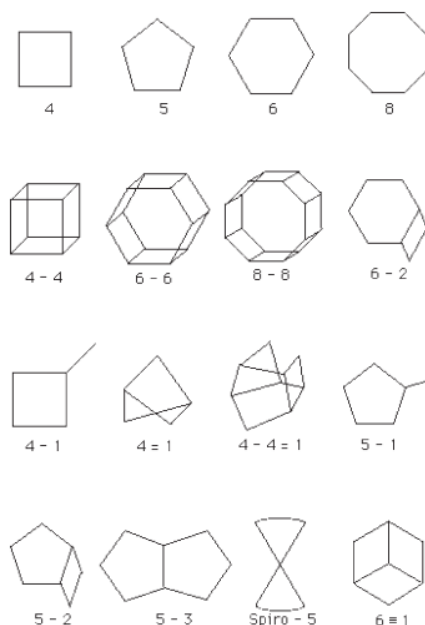


Figura 23 – Algumas unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas.¹⁰⁴

As USC agrupam-se em poliedros, de dimensões moleculares, que são também conhecidos como cavidades¹⁰⁹. São essas cavidades que possibilitam a passagem de materiais entre o meio externo e o espaço intracristalino do zeólito.¹⁰³ As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros conectados. O tamanho limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel, que pode envolver 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio, podendo alcançar um máximo de abertura com anéis regulares, como pode ser visualizado na Figura 24.¹¹⁰

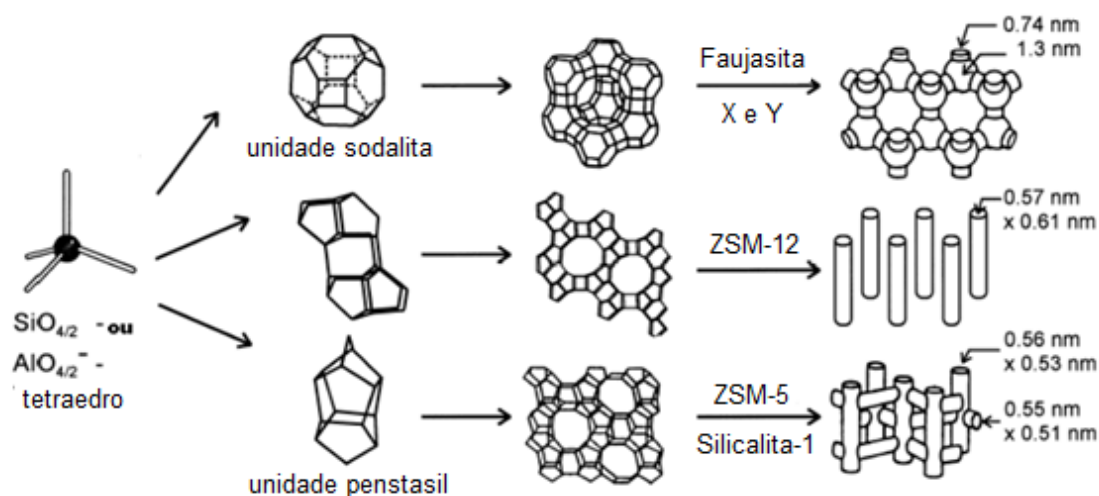


Figura 24 – Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros dos zeólitos X e Y, ZSM-12 e ZSM-5.¹¹¹

A Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) - União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) classifica os zeólitos utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química do material. Por exemplo, FAU para os zeólitos isoestruturais ao zeólito natural faujasita, tais como os zeólitos X e Y.^{103,105} Além disso, classifica os microporos dos zeólitos de acordo com o tamanho, conforme mostra a Tabela 5.¹⁰⁵

Tabela 5 – Classificação dos microporos em zeólitos

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (Å)
Pequenos	< 4
Médios	4 – 6
Grandes	6 – 8
Supergrandes	8 – 20

As cavidades, juntamente com os canais da estrutura cristalina ordenada, proporcionam características como: elevada área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e/ou cavidades compatíveis que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma; que são peculiares aos zeólitos e permitem sua aplicação para diversos fins.^{2,105,106}

Assim, zeólitos têm sido utilizados principalmente como adsorventes para purificação de gases; como trocadores iônicos em detergentes; como trocadores iônicos para remoção de isótopos radioativos de águas subterrâneas e efluentes de reatores; como catalisadores no refino do petróleo; na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å; como agentes de liberação de nutrientes na agricultura e horticultura; entre outras.^{105,107}

Os zeólitos naturais são formados por alteração hidrotérmica da lava vulcânica depositada, isto é, sob ação da água em altas temperaturas. As alterações geológicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas.¹⁰⁹

De forma geral, os zeólitos naturais são menos consumidos do que os sintéticos, com exceção da China e Cuba, que em conjunto usam cerca de 3 milhões de toneladas por ano de zeólitos naturais, essencialmente para aumentar a força de cimento. No caso dos E.U.A., Europa e leste do Japão, existe um consumo de aproximadamente 1,4-1,6 milhões de toneladas de zeólitos por ano, dos quais apenas 15% são zeólitos naturais. Esse investimento na produção de zeólitos sintéticos pode ser explicado considerando três razões: os zeólitos naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e ainda no mesmo veio não há como se obter zeólitos de mesma composição; e a indústria, ao contrário da natureza pode desenvolver pesquisas com zeólitos sintéticos com características específicas para determinadas aplicações.¹⁰⁴

As primeiras sínteses em laboratório tentavam reproduzir as condições naturais, sendo realizadas em altas temperatura e pressões, por longos períodos de tempo (meses). No entanto, em pouco tempo, essas condições foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam o material em curto período, sob condições mais brandas.¹⁰⁹

De acordo com Cundy e Cox,¹¹² uma síntese típica de zeólito pode ser descrita nas seguintes etapas que se seguem:

- Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados juntamente com uma fonte de cátions, geralmente em meio básico;
- A mistura aquosa é aquecida, frequentemente em autoclave;
- Por algum tempo depois da elevação da temperatura de síntese, os reagentes ainda permanecem amorfos;
- Após o período de indução, o produto zeolítico cristalino já pode ser detectado;
- Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de zeólito, que são recuperados por filtração, lavagem e secagem.

A Figura 25 ilustra de forma simplificada o processo de síntese.

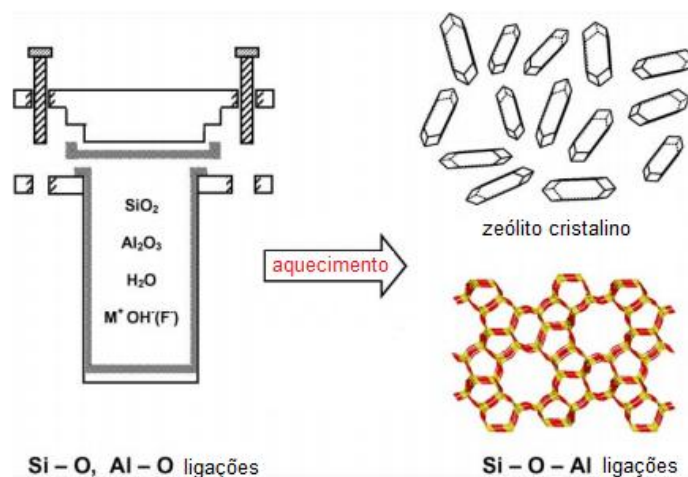


Figura 25 – Processo de síntese hidrotérmica de zeólito.¹¹²

Os elementos Si e Al que irão compor a estrutura microporosa são adicionados na forma de óxido. Esses óxidos, usualmente precursores amorfos, contêm ligações Si-O e Al-O. Durante a reação hidrotérmica, na presença de um agente “mineralizante” (comumente hidróxido de metal alcalino), ligações Si-O-Si e Al-O-Al são rompidas e ligações Si-O-Al são criadas e o cristal zeolítico é produzido. Uma vez que o tipo de ligação do produto é muito semelhante às ligações presentes nos óxidos precursores, uma grande variação de entalpia não deverá ser esperada. De fato, a variação de energia livre total para a reação de síntese de zeólito é muito pequena, de modo que o resultado é, frequentemente, controlado cineticamente.¹¹²

Alterações nas variáveis que atuam no processo de síntese, tais como: temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contra-íons catiônicos podem produzir zeólitos estruturalmente diferentes, com propriedades características.¹⁰⁴

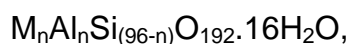
O número de zeólitos sintéticos que pode ser gerado usando cátions inorgânicos é limitado. A introdução de cátions orgânicos, tais como os cátions de alquilamônio quaternário possibilitou a preparação de novas estruturas zeolíticas, muitas delas sem análogos sintéticos, como é o caso do zeólito ZSM-5¹⁰⁹.

3.11.1 Estrutura do Zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 (código IZA: MFI) pertence a uma família de zeólitos designados com as iniciais das empresas envolvidas em sua patente (**Z**eolite **S**occony **M**obil), também conhecida como pentasil. Estes zeólitos se caracterizam por apresentarem um alto teor de silício (relação Si/Al entre 15 e infinito). A

substituição do íon Si^{4+} por Al^{3+} requer prótons adicionais; que originam sítios ácidos de Brønsted. Em materiais de altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a carga negativa gerada pela introdução do íon Al^{3+} na rede de silicato está menos deslocalizada do que em zeólitos com menores razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, originando sítios ácidos de Brønsted mais fortes.

A fórmula empírica do zeólito ZSM-5 pode ser escrita como:



em que M é o cátion de valência n.^{110,113,114}

A estrutura do zeólito ZSM-5 é formada pelo empilhamento de lâminas, construídas a partir das USC 5-1 associadas. De uma lâmina para outra ocorre uma rotação de 180° , resultando em uma estrutura tridimensional formada por canais elípticos que se cruzam; e dois sistemas de poros: um reto, formado por anéis de dez membros, com abertura de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$; e outro sinusoidal, formado por anéis de dez membros, com abertura $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$. A Figura 26 ilustra tais estruturas.¹¹⁰

A intersecção desses canais dá origem a cavidades de aproximadamente 9 \AA , onde localizam-se preferencialmente os átomos de alumínio e, conseqüentemente, os cátions de compensação.

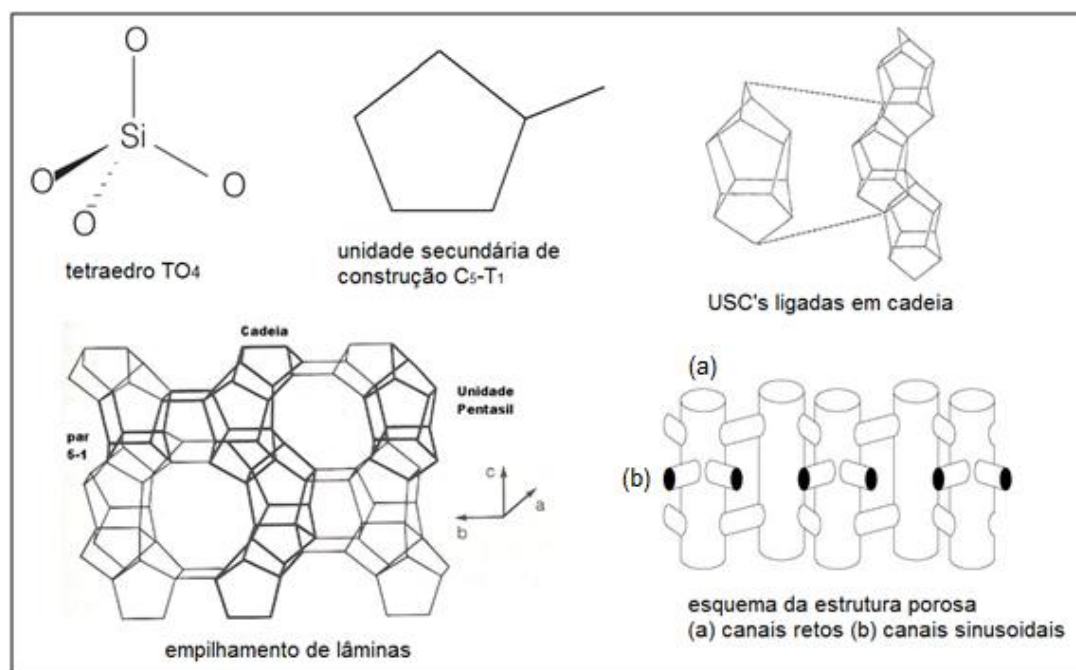


Figura 26 – Estrutura da ZSM-5.^{110,115}

3.11.2 Estrutura do Zeólito MCM-22

O zeólito MCM-22 (código IZA: MWW) foi sintetizado pela primeira vez, em 1990, nos laboratórios da Mobil Oil Corporation.¹¹⁶ O material foi preparado por tratamento hidrotérmico de cristalização contendo uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e hexametilenoimina, como agente direcionador da estrutura.¹⁰⁶

A Figura 27 mostra a representação esquemática da estrutura MWW.

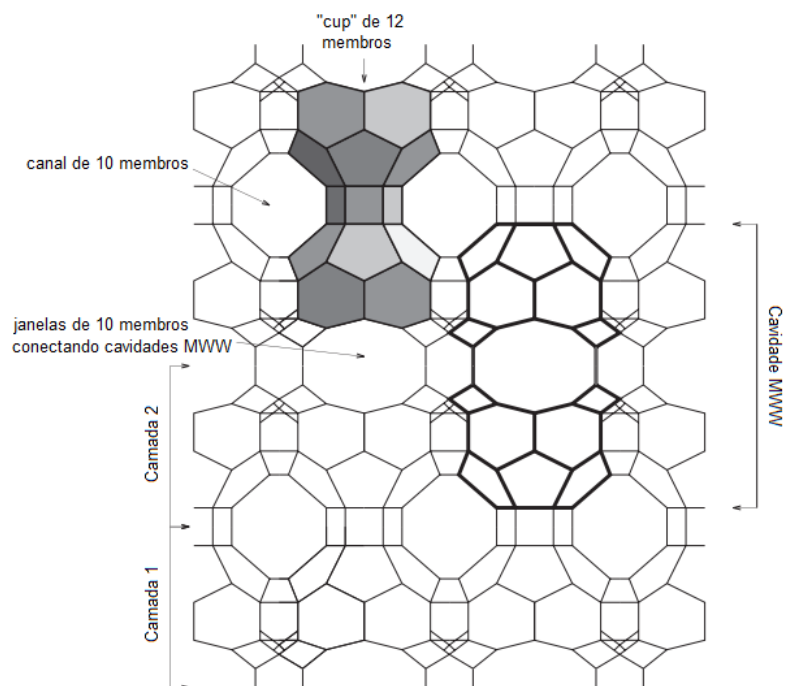


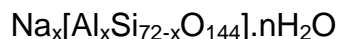
Figura 27 – Representação esquemática da estrutura MWW.¹¹⁹

Sua estrutura é constituída de dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas elípticas de dez membros TO_4 . O primeiro sistema é constituído por canais sinusoidais bidimensionais de dez membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$.^{106,116,117,118} O segundo sistema de canais é constituído por empilhamento de supercavidades de doze membros, cujo diâmetro é de $7,1 \text{ \AA}$ e altura de $18,2 \text{ \AA}$. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de dez membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$.¹⁰⁶

Uma peculiaridade do zeólito MCM-22 é que em sua síntese ele passa pela formação de um intermediário lamelar, muitas vezes denominado MCM-22(P). As lamelas do MCM-22(P) são na verdade uma bicamada, contendo em seu interior os canais sinusoidais de 10 membros e na sua superfície estão localizadas semicavidades ($6,4 \times 6,9 \text{ \AA}$), denominadas *cups* (bolsos ou xícaras) externos de doze membros.¹¹⁸ Estes *cups* podem conter átomos de alumínio tetracoordenados

conectados à estrutura, originando os sítios ácidos fortes na superfície semelhantes aos sítios de Brönsted internos.¹¹⁹

A composição química do zeólito MCM-22 pode ser expressa como:



Uma das características mais interessantes desse material é que sua estrutura tridimensional só se completa após calcinação.¹⁰⁶ O precursor zeolítico lamelar, denominado MCM-22 (P), possui folhas hexagonais individuais (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central “c” e separadas mutuamente pelo direcionador estrutural. Durante a calcinação, a eliminação do agente direcionador e a condensação dos grupos OH das folhas resulta na obtenção da estrutura MCM-22 tridimensional, conforme ilustra a Figura 28.^{120,121}

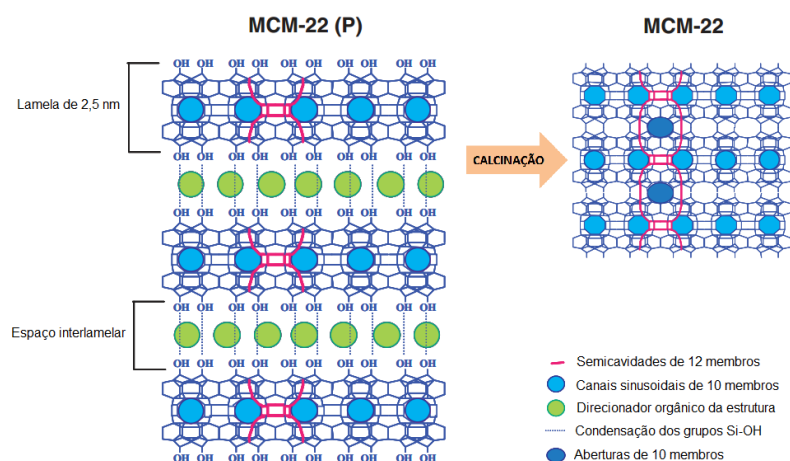


Figura 28 – Representação esquemática da formação da estrutura do zeólito MCM-22.¹²¹

3.11.3 Estrutura do Zeólito Y

O zeólito sintético do tipo Y (Linde Y, código IZA: FAU), análogo sintético da faujasita, tem em sua estrutura a unidade fundamental sodalita (Figura 29), que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 ligadas entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando assim, uma estrutura microporosa, onde cada cavidade sodalita está tetraedricamente conectada a outras cavidades sodalita por meio de prismas hexagonais (6-6)^{103,122}. O arranjo das unidades sodalitas leva à formação de uma cavidade maior, conhecida também como supercavidade α , apresentando diâmetro interno de 11,8 Å (encontrando-se também com 12,4 Å).¹⁰⁴ A combinação das supercavidades α entre si e com as cavidades sodalitas origina a estrutura final do zeólito, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união

das supercavidades α , ao qual se tem acesso por meio de poros delimitados por anéis de 12 membros TO_4 (poros largos) de abertura livre igual à 7,5 Å; e um sistema de canais formados pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidade α , ao qual se tem acesso por aberturas formadas por seis membros TO_4 de diâmetro igual a 2,5 Å (Figura 29).¹⁰³ O segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno sistema de poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas.^{103,104}

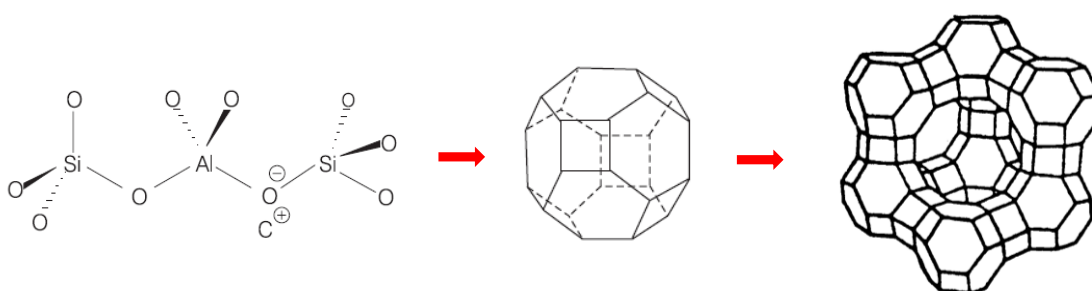


Figura 29 – Estrutura do zeólito Y.^{103,123}

3.11.4 Estrutura do Zeólito L

O zeólito L (código IZA: LTL, de Linde Type L) tem seu nome originado de Linde, pois foi sintetizada originalmente em 1958, pela “Linde Divison” da companhia “Union Carbide”.¹²⁴ Sua composição química típica pode ser descrita como $\text{K}_6\text{Na}_3\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁵ e pode ser sintetizada com uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na faixa de 3-7.^{125,126}

A estrutura do zeólito L é formada através da união de unidades secundárias de construção do tipo hexagonal e de unidades poliédricas do tipo ϵ , conhecida como cavidade cancrinita. Ou seja, ela consiste de colunas paralelas de cavidades cancrinitas e prismas hexagonais conectados lateralmente por pontes de oxigênio de tal maneira a formar o canal principal com anéis de 12 membros, conforme pode ser visto na Figura 30.¹²⁴

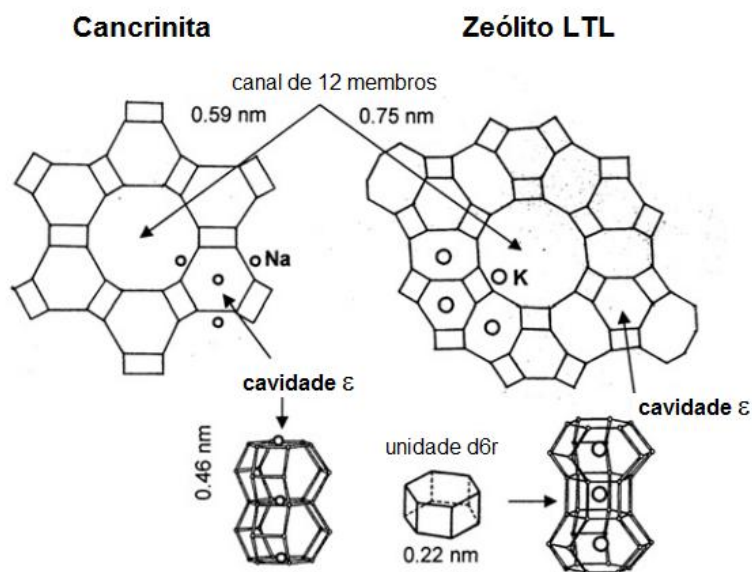


Figura 30 – Representação da formação da estrutura do zeólito L.¹²⁷

A Figura 31 ilustra a estrutura do zeólito L. Conforme pode ser observado nessa figura, o zeólito L possui canais unidimensionais de abertura de 7,1 Å conectados com canais de 4,8 x 12,4 x 10,7 Å.¹²⁶

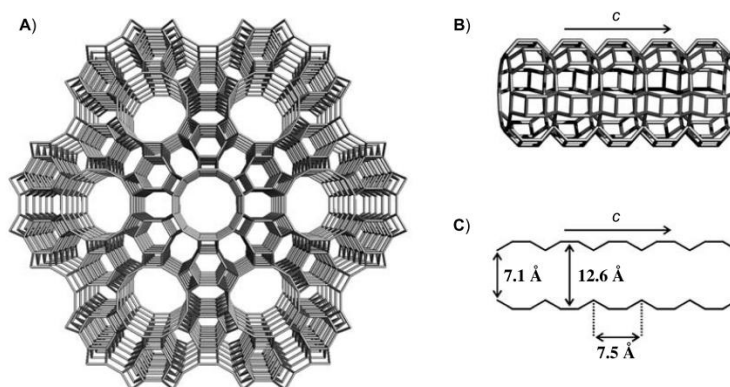


Figura 31 – Estrutura do zeólito L (A) projetada ao longo do eixo c; (B) vista lateral do canal principal; e (C) suas dimensões.¹²⁸

4 MATERIAL E MÉTODOS

PARTE I – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS

4.1 SÍNTESE DOS ZEÓLITOS

4.1.1 Zeólito ZSM-5

Como reagentes de partida, os seguintes materiais foram utilizados para a síntese do zeólito ZSM-5: NaOH (Synth), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma-Aldrich, 20% em solução aquosa) e Sílica aerosil 200 (Degussa).

O zeólito ZSM-5 foi sintetizado utilizando uma adaptação da metodologia preconizada pela IZA.¹²⁹ Assim, um volume de 100 mL de água deionizada foi adicionado a um béquer de plástico. Aproximadamente 2,22 g de hidróxido de sódio foram acrescentados ao béquer e agitou-se até completa dissolução, com o auxílio de um agitador mecânico instalado com uma pá de material plástico. A seguir, uma massa apropriada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (a depender das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, conforme Tabela 6) foi adicionada. Após dissolução total do sólido, um volume de 9,26 mL de TPAOH foi adicionado à solução e agitou-se até homogeneização. Finalmente, aproximadamente 11,11 g de sílica aerosil 200 foram adicionadas em porções, sob agitação. O sistema foi, então, mantido em repouso, à temperatura ambiente, por 1 h. Após envelhecimento, o gel obtido foi transferido para um recipiente de teflon com tampa com capacidade de 150 mL, e submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave, à 180°C. Após período adequado (ver Tabela 6), o sistema foi aberto, o material foi separado por filtração à vácuo utilizando papel de filtro quantitativo, lavado até pH próximo de 8 e seco à 100 °C por 24 h. O material seco foi, então, pulverizado em grau de ágata utilizando-se tamis de malha 100 e calcinado, a fim de se eliminar o direcionador orgânico.

O processo de calcinação envolveu o aquecimento do material da temperatura ambiente até 550 °C, à razão de 1 °C.min⁻¹, sob vazão de nitrogênio (50 mL min⁻¹). Após atingir 550 °C, o nitrogênio foi substituído por ar sintético (50 mL min⁻¹),

permanecendo nessa temperatura por 6 h. O material foi, então resfriado sob vazão de ar sintético e armazenado em recipiente plástico.

Tabela 6 – Parâmetros reacionais na síntese do zeólito ZSM-5

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NaOH/SiO ₂	TPA/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Tempo (dias)
ZSM-5 SAR=30	30	0,30	0,05	30	6
ZSM-5 SAR=50	50	0,30	0,05	30	6
ZSM-5 SAR=80	80	0,30	0,05	30	3

4.1.2 Silicalita-1

A silicalita-1, isomorfo silícico do zeólito ZSM-5, foi sintetizada conforme adaptação do método proposto pela IZA.¹³⁰ Para a síntese utilizou-se TPAOH (Sigma-Aldrich, 20% em solução aquosa), como direcionador orgânico, ao invés de brometo de tetrapropilamônio; e hidróxido de amônio (Synth, 28-30%) foi utilizado, ao invés de fluoreto de amônio.

Nesse caso, um volume de 58,7 mL de água deionizada foi adicionado a um béquer de plástico. A seguir, 15,7 mL de TPAOH e 0,98 mL de NH₄OH foram acrescentados à solução e agitou-se até homogeneização. 12 g de sílica aerosil degussa 200 foram adicionadas em porções, sob agitação manual, até completa homogeneização. O gel obtido foi transferido para um recipiente de teflon com tampa com capacidade de 150 mL, e submetido à tratamento hidrotérmico em autoclave, à 200 °C. Após 15 dias, o sistema foi aberto, o material foi separado por filtração a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo, lavado e seco à 80 °C por 24 h. O material seco foi, então, pulverizado em grau de ágata utilizando-se tamis de malha 100 e calcinado, a fim de se eliminar o direcionador orgânico.

O processo de calcinação envolveu o aquecimento do material da temperatura ambiente até 550 °C, à razão de 1 °C min⁻¹, sob vazão de nitrogênio (50 mL min⁻¹). Após atingir 550 °C, o nitrogênio foi substituído por ar sintético (50 mL min⁻¹), permanecendo nessa temperatura por 6 h. O material foi, então resfriado sob mesma vazão de ar sintético e armazenado em recipiente plástico.

4.1.3 MCM-22

Como reagentes de partida, os seguintes materiais foram utilizados para a síntese dos zeólitos MCM-22: NaOH (Synth), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth), hexametilenoimina (HMI, Sigma-Aldrich, 99%) e Sílica aerosil 200 (Degussa).

O zeólito MCM-22 foi sintetizado utilizando o método sistemático proposto por Mascarenhas.¹⁰⁶ Assim, um volume de 100 mL de NaOH em concentração adequada (a depender das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, conforme Tabela 7) foi adicionado a um béquer de polipropileno. A seguir, uma massa apropriada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ver Tabela 7) foi acrescida e agitada até dissolução. A seguir, adicionou-se 12,44 mL de HMI à solução e agitou-se até homogeneização. 11,17 g de sílica aerosil 200 foram adicionadas em porção, sob agitação, com o auxílio de um agitador mecânico instalado com uma pá de material plástico. O sistema foi, então, mantido sob agitação, à temperatura ambiente, por 30 min. Após envelhecimento, o gel obtido foi transferido para um recipiente de teflon com tampa com capacidade de 150 mL, e submetido à tratamento hidrotérmico em autoclave, à 160 °C. Após período adequado (ver Tabela 7), o sistema foi aberto, o material foi separado por filtração a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo, lavado até pH próximo de neutro e seco à 70 °C por 24 h. O material seco foi, então, pulverizado em grau de ágata utilizando-se tamis de malha 100 e calcinado, a fim de se eliminar o direcionador orgânico.

Tabela 7 - Parâmetros reacionais na síntese do zeólito MCM-22

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	NaOH/SiO_2	HMI/SiO_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Tempo (dias)
MCM-22 SAR=30	30	0,30	0,60	30	13
MCM-22 SAR=50	50	0,20	0,60	30	13
MCM-22 SAR=80	80	0,15	0,60	30	15

O processo de calcinação envolveu o aquecimento do material da temperatura ambiente até 500 °C, à razão de 1 °C min^{-1} , sob vazão de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Essa temperatura foi mantida por 12 h. Após esse período, ainda sob vazão de nitrogênio, a temperatura foi elevada para 580 °C, na mesma taxa de aquecimento. A seguir, a vazão de nitrogênio foi substituída por ar sintético (50 mL min^{-1}) e a temperatura foi mantida por 6 h. O material foi, então, resfriado sob mesma vazão de ar sintético e armazenado em recipiente plástico.

4.1.4 Zeólito Y

O zeólito Linde tipo Y foi adquirido da Sigma-Aldrich (código do fornecedor 334413). Tal zeólito apresenta-se na forma amoniacal e segundo informações obtidas com o fornecedor possui fórmula $((\text{NH}_4)_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,86$.

A troca iônica para conversão à forma sódica se deu através de uma suspensão formada por 5 g do zeólito Y na forma amoniacal com 50 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de NaNO_3 (Reagen) mantida sob agitação com refluxo por 8 h. Após esse período, o material resultante foi filtrado, seco em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e calcinado.

O processo de calcinação para ambas as formas do zeólito Y envolveu o aquecimento do material da temperatura ambiente até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, à razão de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob vazão de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Após atingir $500 \text{ }^\circ\text{C}$, o nitrogênio foi substituído por ar sintético (50 mL min^{-1}), permanecendo nessa temperatura por 6 h. O material foi, então, resfriado empregando a mesma vazão de ar sintético e armazenado em recipiente plástico.

4.1.5 Zeólito L

O zeólito Linde tipo L foi sintetizado conforme adaptação do método proposto pela IZA.¹³¹ Para a síntese utilizou-se hidróxido de potássio, KOH 97% (Synth) ao invés de KOH 86,8%; e hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Synth), Al_2O_3 65% e $\text{Al}(\text{OH})_3$ 99,8%), ao invés de alumina (Al_2O_3 92,6%).

Assim, um volume de 17 mL de água deionizada foi adicionado a um béquer de polipropileno. Aproximadamente 8,94 g de KOH foram acrescentados ao béquer e agitou-se até completa dissolução. A seguir, 4,86 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram adicionados à solução e esta foi levada à fervura até formação de uma solução clara, utilizando-se banho-maria de glicerina. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, e corrigiu-se o volume devido à perda de água durante a ebulição. Essa solução foi denominada solução (1).

Em béquer de polipropileno à parte, 50 g de Ludox HS-40 (silica coloidal 40% suspensa em água, Sigma-Aldrich) foram adicionados. A seguir, foram acrescentados 33 mL de água deionizada; e 4,83 g de solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, preparada pela diluição de 0,0643 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec). A suspensão resultante foi agitada até homogeneização. Posteriormente, a solução (1) foi transferida para o béquer

contendo a solução de sílica coloidal e 8,33 g de água deionizada foram adicionados. A suspensão foi agitada até que se tornasse mais espessa.

O gel obtido foi transferido para um recipiente de teflon com tampa com capacidade de 150 mL, e submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave, a 175 °C. Após 48 h, o sistema foi aberto, o material foi separado por filtração a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo, lavado e seco à 150 °C por 16 h. O material seco foi, então, pulverizado em grau de ágata utilizando-se tamis de malha 100 e calcinado.

O processo de calcinação envolveu o aquecimento do material da temperatura ambiente até 500 °C, à razão de 1 °C min⁻¹, sob vazão de nitrogênio (50 mL min⁻¹). Após atingir 500 °C, o nitrogênio foi substituído por ar sintético (50 mL min⁻¹), permanecendo nessa temperatura por 6 h. O material foi resfriado sob mesma vazão de ar sintético e armazenado em recipiente plástico.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS

4.2.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Uma vez que são sólidos cristalinos, os zeólitos possuem padrões de difração de raios X característicos. Tal fato torna possível a obtenção de informações da identificação do zeólito e existência de outras formas cristalinas; quanto quantitativas, como para a determinação do grau de pureza, cristalinidade e os parâmetros de cela do material.¹⁰³

No trabalho em questão, a técnica foi utilizada com a finalidade de verificar se a estrutura desejada foi obtida e avaliar como a etapa de calcinação afetou a cristalinidade do material.

Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com monocromador de grafite, operando com radiação CuK_α a 40 kV, 30 mA, na região de 1,4 a 80 2θ (a depender do material), em uma velocidade de 2° min⁻¹. Utilizaram-se as fendas de 1° para divergência, 1° para espalhamento e 0,3 mm para recepção. Os perfis de difração de raios X das amostras foram comparados aos padrões disponíveis na base de dados da IZA.¹³²

4.2.2 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) é uma técnica instrumental que permite a determinação das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos zeólitos sintetizados. Para essas análises utilizou-se um espectrômetro marca Shimadzu, modelo EDX-720, com fonte de radiação de rádio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo quali-quantitativo.

As amostras foram analisadas na forma de pó. Para isso os zeólitos foram colocados em suporte de polipropileno fornecido pelo fabricante, conforme ilustra a Figura 32. Um filme de polipropileno de 5 μm de espessura foi utilizado para formar a base de contato com a amostra [Figura 32(1)]. A amostra foi, então, adicionada [Figura 32(2)] de forma que 2/3 do recipiente fosse preenchido (a sensibilidade é aumentada com o aumento da coluna de amostra, uma vez que os raios X são uma radiação penetrante). Em seguida, cobriu-se o recipiente com filme plástico de PVC comercial [Figura 32(3)]; e finalmente, perfurou-se, com o auxílio de uma agulha, o filme plástico superior para evitar que ocorresse ruptura durante a análise em vácuo [Figura 32(4)].

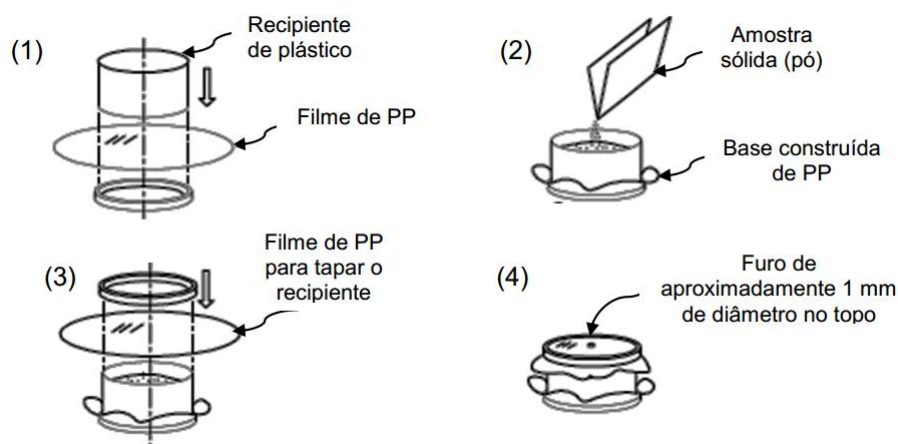


Figura 32 – Preparo dos zeólitos para análise por EDX em condição de vácuo.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras recém-sintetizadas e calcinadas foram obtidos no modo transmitância por meio de um espectrômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, utilizando pastilhas de KBr. As aquisições foram feitas em temperatura ambiente, acumulando 20 leituras, apodização Happ-Genzel e resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica em que a variação da massa (perda ou ganho) é determinada baseada na temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é mantida sob um programa controlado de temperatura. Geralmente os dados são apresentados como porcentagem de perda de massa *versus* temperatura (modo dinâmico) ou tempo (modo isotérmico). Frequentemente, a curva derivada (DTG) é usada junto com a curva termogravimétrica (TG) devido à maior sensibilidade às diferenças sutis de perda de massa em relação à curva original (TG). Então, as informações obtidas dessas curvas podem ser usadas para avaliar a estabilidade térmica do rincoforol.

As curvas termogravimétricas das amostras recém-sintetizadas e calcinadas foram obtidas de uma termobalança Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA, previamente calibrada com peso padrão de 100 mg. O termopar também foi calibrado, utilizando a temperatura Curie do níquel e do ferro.

Tanto para as amostras, quanto para as análises em branco, utilizou-se um cadinho de platina de 45 μL , com uma área de secção transversal de $2,47 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 5 mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura da ambiente à $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as análises morfológicas dos zeólitos calcinados utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo Superscan SSX-550 SEM-EDX com uma aceleração de voltagem de 10 a 20 kV. As micrografias foram coletadas em diferentes magnificações após metalização das amostras.

As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono aderida ao suporte do equipamento, em seguida metalizadas com vapor de ouro, utilizando uma metalizadora Quick coater SC-701, Sanyu Electron. O processo incluiu uma etapa inicial de 5 minutos sob vácuo, seguida de metalização com vapor de ouro por aproximadamente 15 minutos, em atmosfera de argônio operando com uma corrente de 5 mA e tensão de 1 KV.

4.2.6 Análise Textural

Com a finalidade de estudar as propriedades de superfície dos materiais, alguns parâmetros, tais como: área superficial (S_{BET}), volume de microporos (V_{micro}), volume médio de mesoporos (V_{P}), diâmetro de poro (d_{P}) e distribuição de tamanho de poro foram determinados. Tais parâmetros são geralmente obtidos através das isotermas de adsorção de N_2 , utilizando os métodos BET, BJH e t-plot. À temperatura constante, essas isotermas relacionam a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão; e foram obtidas pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH)¹³³, construindo-se o volume de N_2 adsorvido por g de massa do zeólito ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) *versus* a pressão relativa (P/P_0), a 77K.

Aproximadamente 200 mg foram pré-tratadas a 350 °C por 180 min sob alto vácuo (2 μmHg) com objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície. Para a obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio foi utilizado um equipamento da marca Micromeritics ASAP, modelo 2020.^{134,135}

4.2.7 Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH₃)

A técnica de TPD-NH₃ é provavelmente a técnica mais utilizada para a medida da densidade de sítios ácidos. Existem muitas variações de métodos, mas tipicamente a molécula sonda (NH₃) é adsorvida sobre a amostra limpa, sob vazão de gás inerte e, então, a dessorção é iniciada aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás efluente, por condutividade térmica, espectrometria de massas, ou determinando-se a perda de massa da amostra por termogravimetria. O número total de sítios ácidos está relacionado com a área total da curva de TPD gerada pela medida da amônia; enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies.^{136,137}

Apesar de a técnica estar bem estabelecida, ser relativamente barata e proporcionar resultados satisfatórios, deve-se considerado que a técnica de dessorção termoprogramada de NH₃ não apresenta especificidade para os sítios ácidos de Brønsted, pois o caráter básico forte da amônia permite que esta adsorva em sítios ácidos fracos ou fortes, sejam eles de Brønsted ou de Lewis.¹³⁷

No presente trabalho, os estudos por dessorção termoprogramada de amônia foram realizados nas amostras calcinadas e os perfis de dessorção

termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) foram obtidos através do equipamento da marca Micromeritics Chemsorb, modelo 2720. Aproximadamente 200 mg das amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 60 min sob vazão de hélio (25 mL min⁻¹). Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente com o objetivo de remoção de possíveis espécies fisissorvidas na superfície da amostra. Após o pré-tratamento foi iniciada a etapa de quimissorção, sob vazão de 25 mL min⁻¹ de 9,9% de amônia em hélio na temperatura ambiente por 1 hora. O sistema foi, então, purgado com hélio a temperatura ambiente por 1 hora (25 mL min⁻¹). A seguir, com a finalidade de eliminar as moléculas de amônia fisissorvidas, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 150 °C por 1 hora sob vazão de hélio (25 mL min⁻¹), sendo depois resfriado até a temperatura ambiente. Após esta etapa, a análise de dessorção termoprogramada foi iniciada. Nesse caso, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma razão de 10 °C min⁻¹, sob vazão de hélio (25 mL min⁻¹), enquanto a quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

PARTE II – ESTUDOS DE LIBERAÇÃO PROLONGADA NOS SISTEMAS RINCOFOROL/ZEÓLITOS

4.3 ESTUDOS REALIZADOS COM O RINCOFOROL COMERCIAL

Inicialmente, com a finalidade de definir quais zeólitos poderiam ser utilizados para acomodar o rincoforol em seus poros, a molécula de rincoforol foi desenhada em 3D, utilizando o programa ACD/3D Viewer.

O rincoforol [C₈H₁₆O, massa molecular (MM) = 128,21 g mol⁻¹] foi adquirido da empresa Interacta Química Ltda. e foi mantido vedado e, sob refrigeração durante todo o período experimental.

4.3.1 Caracterização do Rincoforol

4.3.1.1 Cromatografia a gás (CG)

Para a análise do rincoforol puro e comercial utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu, configurado com injetor automático, modelo AOC-20i, nas seguintes

condições: temperatura do injetor = 250 °C; split de 30; coluna RTX-5 (30m, 0,25 mm, 0,25 µm); programação da temperatura da coluna = 60°C por 10 minutos, seguida de uma rampa de 15 °C min⁻¹ até 300 °C e 300 °C por 10 minutos, totalizando um tempo de corrida de 36 minutos; vazão de N₂ na coluna = 0,82 mL min⁻¹; e temperatura do detector de ionização de chama (FID) de 300 °C.

Considerando o rincoforol comercial, 12 µL de amostra foram diluídas em 1 mL de hexano bidestilado e comparados qualitativamente com rincoforol padrão preparado pela diluição de 1 µL de rincoforol em 1 mL de hexano bidestilado.

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

O espectro do rincoforol comercial foi obtido no mesmo equipamento e nas mesmas condições em que os espectros dos zeólitos foram coletados (item 4.2.3, pág. 83).

4.3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC é uma técnica termoanalítica em que a variação de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte, é medida em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

A curva DSC do rincoforol comercial foi obtido por um calorímetro exploratório diferencial da marca Shimadzu, modelo DSC-60, devidamente calibrado com Índio metálico (In). A análise da amostra e do branco foi realizada em cadinho de alumínio hermeticamente selado, com vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C.

4.3.1.4 Estudo da degradação térmica do rincoforol

O perfil da degradação térmica do rincoforol foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT), da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando uma termobalança marca Shimadzu, modelo DTG-60H, devidamente calibrada, nas seguintes condições: cadinho de platina, massa da amostra de aproximadamente 17,5 mg, vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de ambiente à 550 °C.

Para o melhor entendimento das etapas de degradação do rincoforol, uma amostra pura foi submetida à diferentes programações de temperatura na termobalança, seguidas de análise CG-FID. Assim, o resíduo que permaneceu no cadinho após tratamento térmico foi diluído em aproximadamente 60 μL . Uma alíquota de aproximadamente 500 μL foi diluída em 1 mL e 1 μL da amostra foi injetada no cromatógrafo, nas mesmas condições descritas no item 4.3.1.1 (pág. 86).

As seguintes condições foram utilizadas para TG: cadinho de platina; massa da amostra de aproximadamente 25 mg; vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} ; taxa de aquecimento de 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$; e três faixas de temperatura, de ambiente à 90 $^\circ\text{C}$, 120 $^\circ\text{C}$ e 170 $^\circ\text{C}$.

4.3.2 Estudos de evaporação do rincoforol

As curvas termogravimétricas das amostras de rincoforol comercial foram obtidas na mesma termobalança utilizada para a caracterização dos zeólitos (item 4.2.4, pág. 84). No entanto, as condições de medida foram estabelecidas a depender do objetivo da análise.

Para o estudo da influência da temperatura na velocidade de evaporação do rincoforol, análises em triplicata, em condições isotérmicas, em cinco temperaturas (30, 32, 35, 38 e 40 $^\circ\text{C}$) foram utilizadas, para uma massa da amostra de aproximadamente 23 mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 2 $^\circ\text{C min}^{-1}$, durante um período de 180 minutos.

Condições similares foram utilizadas para o estudo da influência da massa de amostra e influência da vazão de N_2 na velocidade de evaporação do rincoforol utilizando termogravimetria. Assim, para a temperatura fixada em 40 $^\circ\text{C}$, as seguintes massas de amostras foram avaliadas: 4, 7, 15 e 23 mg, para a determinação da influência da massa; quando o parâmetro vazão de N_2 foi avaliado, variações em 5, 25, 50 e 100 mL min^{-1} foram analisados.

4.4 ADSORÇÃO DO RINCOFOROL NOS ZEÓLITOS

4.4.1 Determinação da capacidade de adsorção

Para a determinação da capacidade de adsorção de cada zeólito, o método descrito por Ciola¹³⁵ foi utilizado. Para isso aproximadamente 50 mg do zeólito foi transferido para um tubo de vidro e pesado em uma balança analítica. A seguir, o rincoforol foi adicionado, gota a gota, até se detectar a adesão firme do pó às superfícies do frasco e a massa final foi registrada.

4.4.2 Preparação dos sistemas rincoforol/zeólitos

O processo de adsorção do rincoforol nos zeólitos consistiu de pesagem analítica de aproximadamente 100 mg do zeólito e posterior transferência para um tubo de vidro. A seguir, aproximadamente 10 mg de rincoforol foram adicionados ao tubo, com auxílio de uma micropipeta. Para que o rincoforol fosse adsorvido de forma homogênea nos poros dos zeólitos, o tubo tampado contendo o material foi agitado por 1 minuto em agitador de tubos.

4.4.3 Caracterização dos Sistemas Rincoforol-Zeólitos

4.4.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos zeólitos adsorvidos com rincoforol foram obtidos nas mesmas condições e equipamento utilizado para a caracterização dos zeólitos (item 4.2.3, pág. 83).

4.4.3.2 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas das amostras geradas após adsorção do rincoforol foram obtidas na mesma termobalança utilizada para a caracterização dos zeólitos (item 4.2.4, pág. 84). Porém, em condições distintas: massa da amostra de aproximadamente 7 mg, vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de ambiente à 500 °C.

4.4.4 Estabilidade do rincoforol adsorvido

Com a finalidade de verificar a integridade do rincoforol após adsorção nos zeólitos, foi realizado um procedimento de extração e análise por cromatografia. Para isso foi adicionado 1000 μL de hexano bidestilado, com o auxílio de uma micropipeta em um tubo de vidro contendo 22 mg do zeólito adsorvido com rincoforol. O tubo foi, então, agitado em agitador de tubos por 1 minuto e mantido em repouso por 4 horas. Após esse período, o tubo foi novamente agitado em agitador de tubos por mais 1 minuto e a suspensão resultante foi filtrada em filtro Millex (Millipore) de membrana de PVDF, modelo GV 0,22 μm . A seguir, 1 μL do filtrado foi analisado por cromatografia à gás (CG), com detecção FID. Utilizou-se para a análise cromatográfica as mesmas condições descritas no item 4.3.1.1 (pág. 86).

4.4.5 Estudos de Liberação do Rincoforol

Para os estudos de liberação do rincoforol a partir dos zeólitos, a técnica de termogravimetria no modo isotérmico (40 °C) foi aplicada. Para isso, a mesma termobalança empregada para a caracterização dos zeólitos foi utilizada (item 4.2.4, pág. 84). Nesse caso, as seguintes condições foram utilizadas: massa da amostra de aproximadamente 7 mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 2 °C min^{-1} , durante um período de 600 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS

5.1.1 ZSM-5 e Silicalita-1 (topologia MFI)

5.1.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

Os zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 nas formas recém-sintetizada e calcinada foram analisados inicialmente por difratometria de raios-X com a finalidade de verificar se a estrutura MFI foi obtida e avaliar como a etapa de calcinação afetou sua cristalinidade. A Figura 33 mostra os difratogramas dos zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 na forma recém-sintetizada e calcinada.

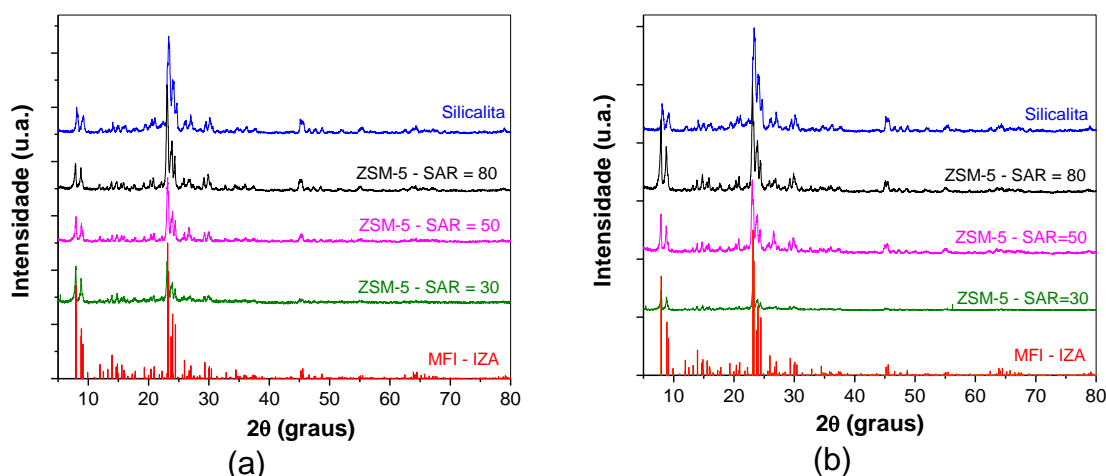


Figura 33 - Difratomogramas de raios-X dos zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 nas formas (a) recém-sintetizadas e (b) calcinadas.

Conforme se pode observar, todas as amostras são consistentes com o padrão MFI¹³², confirmando que os materiais produzidos em diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam os perfis característicos de um zeólito de topologia MFI. Verificou-se também que estrutura do material foi mantida intacta após o processo de calcinação.

A cristalinidade relativa foi calculada para os materiais calcinados por comparação entre as áreas sob os picos localizados na região de 22,5 a 25,06°2 θ , onde se localizam os picos mais intensos no difratograma de raios-X do zeólito ZSM-5. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Cristalinidade relativa das amostras dos zeólitos ZSM-5

Amostra	Cristalinidade relativa (%)
ZSM-5 SAR=30	18,3
ZSM-5 SAR=50	61,4
ZSM-5 SAR=80	82,1
Silicalita-1	100,0

Observa-se que a cristalinidade relativa aumenta à medida que a razão molar SiO₂/Al₂O₃ aumenta, logo isso deve ser levado em consideração ao analisar todas as demais propriedades químicas, estruturais e texturais dos materiais.

5.1.1.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)

Os valores dos teores, nominais e experimentais, obtidos para os zeólitos da família MFI estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise elementar por EDX dos zeólitos da família MFI

Zeólito	SiO₂/Al₂O₃		Erro (%)
	Nominal	Experimental	
ZSM-5 SAR=30	30	24	20
ZSM-5 SAR=50	50	41	18
ZSM-5 SAR=80	80	52	35
Silicalita-1	∞	138	N/A

Os valores experimentais da razão SiO₂/Al₂O₃ são sempre menores do que os valores nominais, sugerindo que o alumínio foi mais facilmente incorporado do que o silício nas condições experimentais empregadas na síntese. Os erros relativamente altos observados na Tabela 9 podem ser explicados pela perda de silício durante a síntese, pois o meio fortemente básico empregado na síntese favorece a solubilidade do silício, devido ao aumento do número de coordenação desse núcleo pelos íons hidroxila, enfraquecendo as ligações Si-O.¹³⁸

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

Bandas bem definidas na região espectral entre 1300 e 300 cm^{-1} são exibidas no espectro de infravermelho de zeólitos devido às vibrações de unidades secundárias de construção característica de cada estrutura.¹¹⁰ A Figura 34 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os zeólitos ZSM-5 nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50, 80$ e ∞ (silicalita-1) para as formas recém-sintetizadas e calcinadas. Esses espectros são consistentes com as vibrações da região estrutural descrita para os sistemas de zeólitos MFI.

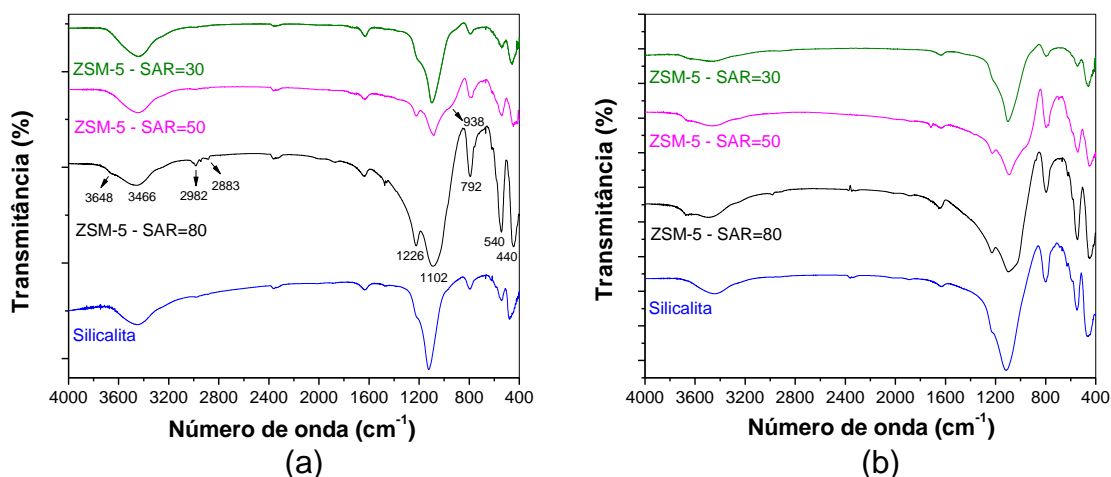


Figura 34 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos ZSM-5 e silicalita-1 nas formas (a) recém-sintetizadas e (b) calcinadas.

As bandas de absorção em torno de $1226, 1102$ e 792 cm^{-1} são características de unidades tetraédricas de SiO_4 presentes na estrutura cristalina.^{110,139} A vibração do estiramento assimétrico (externo) próximo à 1226 cm^{-1} é atribuída à presença de estruturas contendo quatro cadeias de anéis de cinco membros arranjados em torno de um eixo de dupla hélice.^{110,139,140} A banda de absorção em torno de 1102 cm^{-1} se deve à vibração do estiramento assimétrico interno da ligação Si-O-T ^{110,139}; enquanto que a absorção próxima à 792 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico das ligações externas entre tetraedros.^{110,139}

Uma banda em torno de 938 cm^{-1} foi verificada com maior nitidez no material ZSM-5 SAR=50. Um aparecimento de uma banda na região de $900-1050\text{ cm}^{-1}$ é frequentemente atribuído à presença de silanóis adjacentes a tetraedros TO_4 .¹⁰⁶

As bandas de absorção na região de $650 - 500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à presença de anéis duplos de 4, 5 e 6 membros na estrutura do zeólito, as quais são

características para os zeólitos e muitos silicatos.¹⁴⁰ Dessa forma, a banda de absorção verificada em 540 cm^{-1} foi classificada como uma vibração sensível à topologia da rede zeolítica, causadas pelas vibrações externas do duplo anel de 5 membros.^{110,139} A banda de absorção observada em 440 cm^{-1} refere-se às vibrações das ligações internas (T-O) aos tetraedros SiO_4 e AlO_4 .

Verifica-se na Figura 34 que em alguns espectros é possível observar com maior nitidez bandas em 2982 cm^{-1} e 2883 cm^{-1} , devido aos fracos estiramentos C-H do direcionador orgânico. Na região entre 3670 e 3460 cm^{-1} observa-se bandas largas devido à presença do estiramento do grupo –OH dos silanóis ou dos grupos $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, em forte interação via ponte de hidrogênio com água fisissorvida.¹³⁹

5.1.1.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas TG e DTG para as amostras do zeólito ZSM-5 e silicalita-1 recém-sintetizadas estão mostradas na Figura 35.

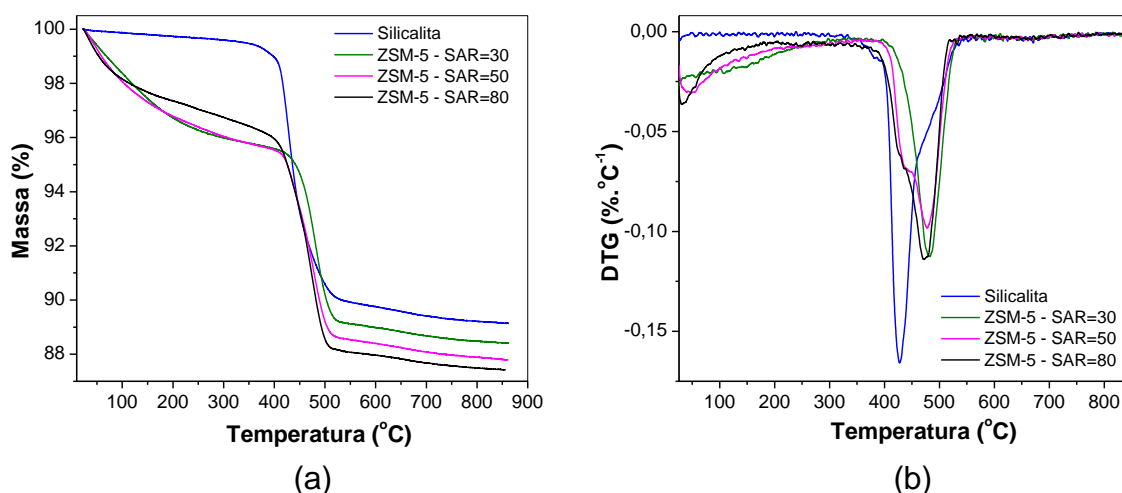


Figura 35 – Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de zeólito ZSM-5 e silicalita-1 na forma recém-sintetizada, nas seguintes condições experimentais: $m \approx 5\text{ mg}$, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $\beta = 10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Comparando-se as curvas da Figura 36.a, verificam-se duas regiões distintas¹⁴¹: i) entre 100 e $250\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída à desidratação dos zeólitos e ii) acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída à decomposição térmica com liberação de vários produtos gasosos, dos cátions TPA^+ ocluídos na estrutura MFI. Shirazi e colaboradores obtiveram o mesmo perfil e temperatura.¹⁴² Derouane e colaboradores também produziram materiais que apresentaram o mesmo perfil térmico.¹⁴¹

As curvas DTG Figura 35.b revelaram um pico assimétrico na região de perda do TPA, às vezes nitidamente em dois intervalos de temperatura diferentes. A amostra da silicalita-1 apresenta a temperatura de pico em 426 °C, com um evento em 480 °C. À medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminui, este evento é observado em uma temperatura de pico em 478 °C, de forma que na amostra ZSM-5 SAR=30 observa-se um único pico em 482 °C.

A possível interpretação é a decomposição térmica do cátion TPA^+ em diferentes interações com a estrutura zeolítica: uma com sítios de troca gerados pela presença de alumínio (interação mais forte); e outra por interação com os grupos silanóis no interior dos canais do ZSM-5, porém não nas adjacências do sítio de troca (interação mais fraca). Parker e colaboradores também obtiveram resultados semelhantes no estudo de decomposição térmica do TPA^+ utilizando análise térmica acoplada à espectrometria de massas. Eles verificaram que os íons TPA^+ que não apresentam proximidade com alumínio se decompõem primeiro, em temperatura semelhante à observada para a silicalita-1.¹⁴³

Os dados da Tabela 10 mostram as perdas de massas obtidas pelas curvas termogravimétricas dos materiais da família MFI na forma recém-sintetizada.

Tabela 10 - Perdas de massa observadas na análise termogravimétrica dos materiais ZSM-5 e silicalita-1 na forma recém-sintetizada

Material	Perda de massa (%)		
	Etapa I	Etapa II	$T_{\text{máx}}$ (°C)
ZSM-5 - SAR=30	4,00	7,01	483,7
ZSM-5 – SAR=50	3,94	7,64	478,7
ZSM-5– SAR=80	3,20	8,77	472,9
Zeólito L (Silicalita-1)	0,42	9,85	426,8

A partir dos dados da Tabela 10 é possível verificar que à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, ocorre uma diminuição da perda de massa na etapa I, referente à desidratação do zeólito. Isso é coerente com o fato de que, à medida que diminui o teor de alumínio na rede, menos hidrofílico se torna o material. Por outro lado, observa-se um aumento da perda de massa na etapa II, devida à decomposição térmica do cátion TPA^+ , indicando que a diminuição do teor de alumínio e, conseqüentemente, do teor de água, implica num aumento da quantidade de direcionador orgânico dentro dos poros do zeólito para estabilizar as paredes do

aluminossilicato. Esses resultados também foram verificados por Shirazi e colaboradores e por Ali e colaboradores.^{139,142}

As curvas TG das amostras do zeólito ZSM-5 e silicalita-1 calcinadas estão mostradas na Figura 36. A partir das curvas pôde-se verificar que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção do direcionador orgânico e foi possível quantificar o grau de hidratação dos zeólitos. Tais resultados estão apresentados na Tabela 11.

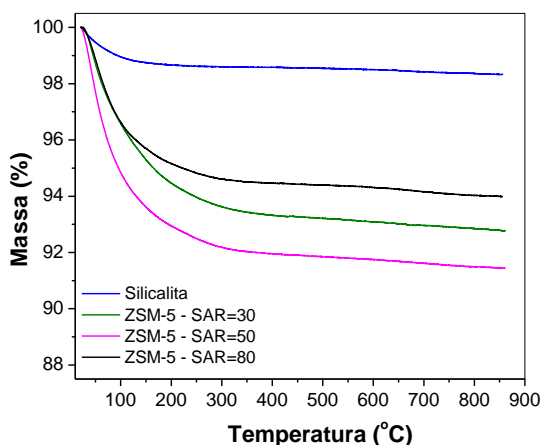


Figura 36 - Curvas TG para as amostras de zeólito ZSM-5 e silicalita-1 MFI na forma calcinada. Condições: $m \approx 5$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $\beta = 10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Tabela 11 – Resultados de perdas de massa observadas na desidratação do material ZSM-5 e silicalita-1 na forma calcinada

Amostra	Perda de massa (%)
ZSM-5 – SAR=30	6,71
ZSM-5 – SAR=50	7,89
ZSM-5 – SAR=80	5,41
Silicalita-1	1,37

5.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 37 mostra as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura de amostras representativas dos zeólitos ZSM-5 nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 e da silicalita-1 MFI, todas na forma calcinada. Com esses resultados de micrografias é possível observar que, com exceção da silicalita-1, que se apresentou como agregados de formas e tamanhos diversos (Figura 37.d), os demais zeólitos com estrutura MFI apresentaram-se como agregados cristalinos de morfologia aproximadamente esférica, morfologia atípica para o zeólito ZSM-5, que é descrito na literatura como partículas de forma elipsoidal formadas por agregados de

cristalitos prismáticos¹⁴⁴ ou em cristais prismáticos semelhantes a “caixões” (*coffins*).¹⁴⁵

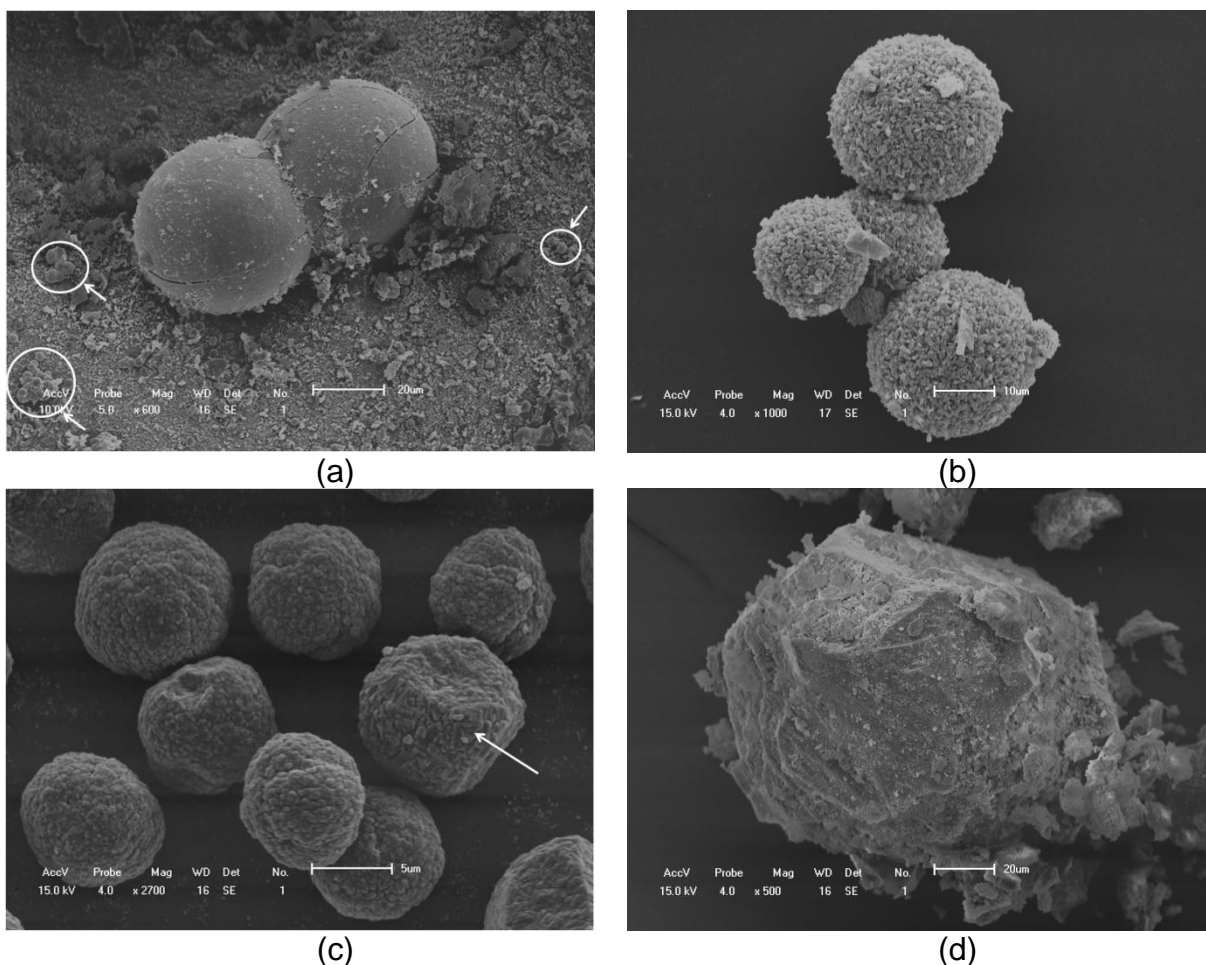


Figura 37 – Imagens de micrografia de varredura eletrônica para amostras da família MFI: (a) ZSM-5 SAR = 30; (b) ZSM-5 SAR = 50; (c) ZSM-5 SAR = 80; e (d) silicalita-1.

O zeólito ZSM-5 SAR=30 (Figura 37.a) apresentou aglomerados de variados tamanhos, conforme acima. Os menores agregados apresentaram diâmetro de aproximadamente 10 µm; enquanto os maiores apresentaram diâmetro de aproximadamente 60 µm.

O zeólito ZSM-5 SAR=50 (Figura 37.b) apresentou aglomerados com tamanhos mais homogêneos (variando de 19 a 29 µm), mas com superfície rugosa. Morfologia semelhante foi observada por Derouane e colaboradores para uma síntese que utilizou silicato de sódio, sulfato de alumínio e brometo de tetrapropilamônio (TPABr), como direcionador orgânico.¹⁴¹ Assim, as diferenças morfológicas encontradas nos materiais sintetizados podem ser explicadas pelas adaptações realizadas no método de síntese padrão, que envolve a utilização de gel de sementes e diferentes fontes de silício e alumínio.

A morfologia do zeólito ZSM-5 SAR=80 [Figura 37(c)] é levemente diferente, pois as partículas não são tão esféricas e se assemelham a pequenas “couves-flores”, com tamanhos variando de 8 a 10 μm . No entanto, em maiores magnificações é possível observar cristalitos prismáticos na formação dos agregados, conforme indica a seta na figura.

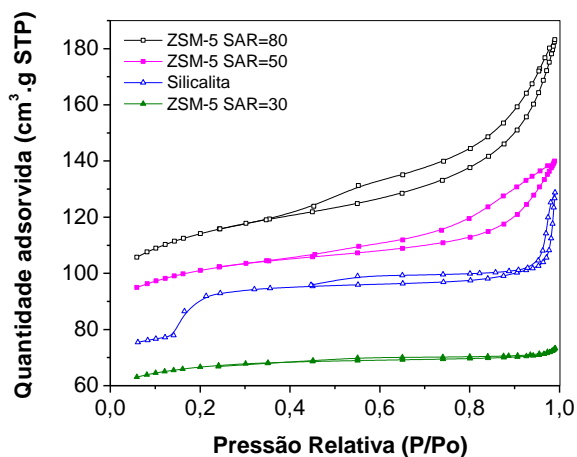
5.1.1.6 Análise textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras de zeólito ZSM-5 nas diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas e a silicalita-1 na forma calcinada estão ilustradas na Figura 38.

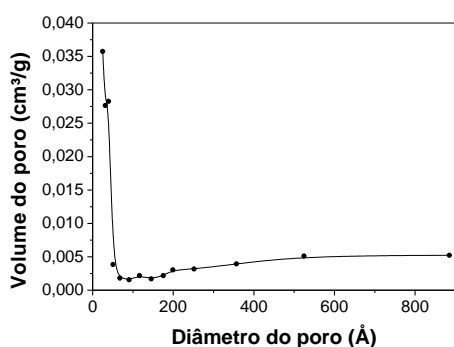
As isotermas dos zeólitos ZSM-5 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 podem ser classificadas como sendo do tipo I na classificação da IUPAC, típica de materiais predominantemente microporosos, com a presença de mesoporos secundários, formados pelo empilhamento das partículas. Pode-se afirmar, portanto, que é uma isoterma do subtipo Ib¹⁴⁶, com loop e histerese H4¹⁴⁷. Esse tipo de *loop* está associado a poros estreitos em forma de fenda.¹⁴⁷

A distribuição de tamanho de poros da amostra de ZSM-5 SAR=30 (Figura 38.b) mostra que esse material é predominantemente microporoso, com quase nenhuma contribuição de mesoporosidade. As amostras com razões SAR=50 e 80 (Figura 38.c e d), por outro lado, possuem uma distribuição bimodal, com um máximo em região de microporosidade e outro em região de mesoporosidade, confirmando a atribuição acima realizada para o tipo de isoterma. A distribuição larga na região de mesoporosidade confirma que são mesoporos secundários.

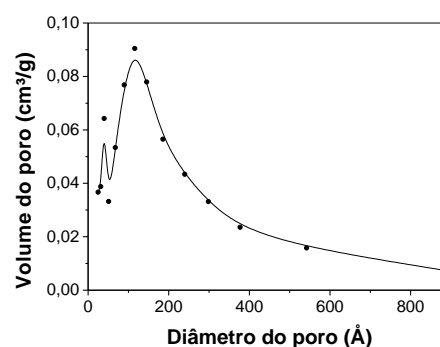
A isoterma da silicalita-1 (Figura 38.a), por outro lado é uma isoterma não-convencional. Essa possui características intermediárias entre uma isoterma do tipo I e IV, sugerindo que esse material é hierárquico, com diferentes tamanhos de poro nas regiões de micro-, meso- e macroporosidade. A microporosidade é evidenciada pela presença do ponto de inflexão em valores baixos de pressão relativa (P/P_0). A mesoporosidade é caracterizada pelo *loop* de histerese, que surge em função do fenômeno de condensação capilar. Essa interpretação pode ser confirmada pela distribuição de tamanho de poros mostrada na Figura 38.e, na qual pode ser vista uma distribuição trimodal de poros (os microporos são evidenciados pela tendência de aumento no volume adsorvido em região de poros menores que 2 nm).



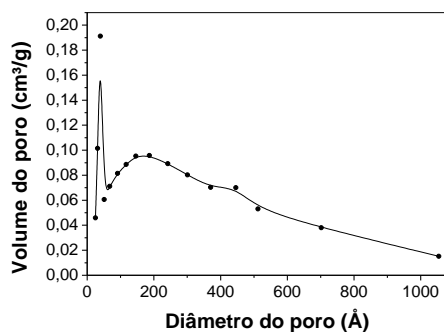
(a)



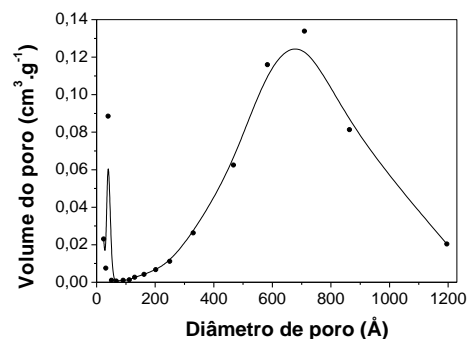
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 38 – Isothermas de adsorção de nitrogênio dos zeólitos da família MFI (a) e distribuição de tamanhos de poro para as amostras: (b) ZSM-5 SAR=30; (c) ZSM-5 SAR=50; (d) ZSM-5 SAR=80 e (e) Silicalita-1.

As isothermas de adsorção de nitrogênio da Figura 38 foram tratadas matematicamente pelos métodos de BET, *t-plot* (para acessar informações sobre a área superficial específica e microporosidade dos zeólitos), e pelo método BJH (para obter dados acerca do diâmetro médio e volume médio dos mesoporos).¹⁴⁷ Esses resultados estão sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12 - Propriedades texturais dos zeólitos da família MFI

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporos}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	$d_{\text{mesoporos}}$ (nm) ^b
ZSM-5 SAR=30	225,26	174,80	0,0812	0,02	57,21
ZSM-5 SAR=50	342,15	254,22	0,1180	0,07	98,29
ZSM-5 SAR=80	388,02	267,26	0,1240	0,13	98,37
Silicalita-1	319,00	30,68	0,0118	0,06	147,31

^a Método t-plot

^b Método BJH

Analisando os dados de área superficial específica (S_{BET}) da Tabela 12 verifica-se que a área aumenta quase linearmente com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para os zeólitos ZSM-5 SAR=30, 50 e 80. No entanto o modelo matemático da isoterma BET não é adequado para materiais microporosos, mas pode-se utilizar o volume de microporos como um critério mais seguro.¹⁴⁸

Neste caso, observa-se que o material com SAR=30 possui menor volume de microporos do que os materiais com SAR=50 ou SAR=80, para os quais o volume de microporos é praticamente igual. No entanto, é preciso considerar que para uma melhor comparação os materiais devem possuir cristalinidades semelhantes, o que não é verdadeiro para as amostras que foram sintetizadas.

Os resultados referentes à silicalita-1 na Tabela 12 precisam ser avaliados com muita cautela. O volume de microporos para esta amostra é de apenas $0,0118 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, apesar dela ter sido considerada a mais cristalina entre todos os materiais da família MFI. Por outro lado, o volume de mesoporos também é relativamente baixo em relação às demais amostras ($0,0614 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Como o volume total de poros medido pela isoterma de adsorção para esta amostra é de $0,1820 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, pode-se estimar que o volume de macroporos corresponde a $0,1641 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que corresponde a cerca de 90% da porosidade total deste material. Esses resultados estão em acordo com o gráfico de distribuição de tamanho de poros mostrado na Figura 38.e.

5.1.1.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

A presença apenas de Si tetraédrico nos materiais os tornam eletricamente neutros e, portanto, nenhuma acidez é encontrada em sua superfície. Todavia, sítios ácidos de Brønsted são verificados nos zeólitos devido às espécies Si^{4+} que são isomorficamente substituídas por um cátion metálico trivalente, como Al^{3+} , e uma carga negativa é então criada na rede zeolítica, a qual é balanceada por um próton

(H⁺) ou por outros contra-íons, como NH₄⁺, K⁺, Na⁺, etc.^{103,137} Como os zeólitos ZSM-5 foram sintetizados na forma sódica, uma fração de cátions de sódio na estrutura final funciona como cátions de compensação.¹³⁷

A acidez de um zeólito pode ser relacionada à quantidade de alumínio, e espera-se um aumento linear na acidez total com o aumento da quantidade de alumínio no zeólito.^{137,149} Além da acidez de Brønsted, os aluminossilicatos também possuem acidez de Lewis, devido à presença de compostos de alumínio de baixa coordenação ou íons ≡Si⁺, formados pela desidroxilação durante a etapa de calcinação em temperaturas maiores que 500°C.¹⁴⁹ No entanto, a NH₃ não é uma molécula sonda adequada para a distinção entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, mas a temperatura de dessorção pode ser um critério na avaliação da força do sítio ácido.

Os perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos calcinados e suas respectivas curvas geradas após deconvolução podem ser visualizados na Figura 39. Conforme mostrado nas figuras, as curvas simuladas apresentaram $r^2 > 0,9909$ e erro inferior a 6,7%.

A partir da deconvolução foi possível quantificar a distribuição de força ácida dos sítios. Assim, os perfis foram classificados em três regiões principais apresentando temperatura máxima de dessorção nas faixas abaixo de 250°C, entre 250-350°C e acima de 350°C, correspondendo aos sítios ácidos fracos, intermediários e fortes, respectivamente. Entretanto, na região de sítios ácidos fracos observou-se pelo menos dois tipos diferentes de sítios, conforme os resultados mostrados na Tabela 13, juntamente com os valores de densidade total de sítios ácidos, calculados a partir dos teores de NH₃ quimissorvido.

Analisando os dados da Tabela 13 verifica-se que não houve um decréscimo na densidade de sítios ácidos totais quando a razão molar SiO₂/Al₂O₃ variou de 30 (valor nominal) para 50, como esperado. Ao contrário, ocorre um leve aumento no número de sítios ácidos totais, provavelmente em decorrência das diferentes cristalinidades dos materiais. Por outro lado, observa-se um decréscimo significativo no número de sítios ácidos fortes e um aumento no número de sítios de força moderada, o que é coerente com a diminuição do teor de alumínio na rede.

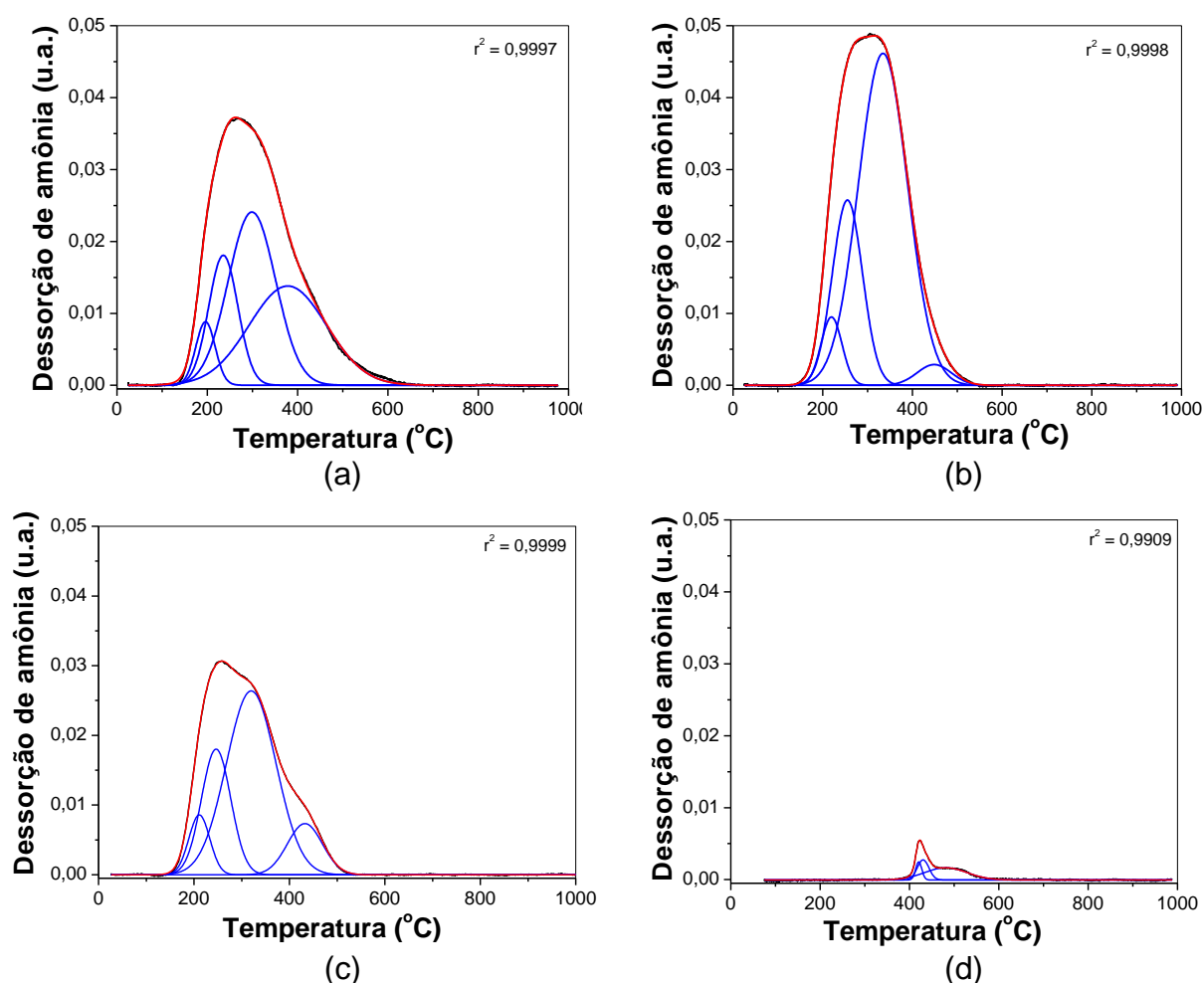


Figura 39 - Perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos da família MFI: (a) ZSM-5 SAR = 30; (b) ZSM-5 SAR = 50; (c) ZSM-5 SAR = 80; e (d) silicalita-1.

Tabela 13 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ dos zeólitos da família MFI

Amostra	Tipo de sítio	T _m (°C)	Sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	Erro (%)
ZSM-5 SAR=30	Fraco	196,0	0,41 (5,9%)	6,92	0,2
	Moderado	235,4	1,25 (18,1%)		
	Forte	298,9	2,71 (39,2%)		
ZSM-5 SAR=50	Fraco	378,2	2,53 (36,6%)	7,63	1,9
	Moderado	219,5	0,46 (6,0%)		
	Forte	255,0	1,80(23,6%)		
ZSM-5 SAR=80	Fraco	334,3	5,28 (69,2%)	5,72	6,7
	Moderado	448,5	0,23 (3,0%)		
	Forte	211,2	0,42 (7,4%)		
Silicalita-1	Fraco	246,3	1,24 (21,7%)	0,38	1,1
	Moderado	319,9	3,07 (53,7%)		
	Forte	432,5	0,60 (10,5%)		
		420,8	0,05 (13,1%)		
		430,4	0,11 (27,5%)		
		481,5	0,23 (60,6%)		

O aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50 para 80, que possuem cristalinidades relativas mais parecidas, resulta num decréscimo no número de sítios ácidos totais, mas a distribuição percentual entre os tipos de sítio por força ácida é bastante semelhante.

O efeito é ainda mais dramático no caso da silicalita-1, cuja razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ experimental foi de 138, o que significa que apenas impurezas de alumínio presentes nos precursores foram incorporados na rede de silicato, gerando três tipos de sítios ácidos predominantemente fortes, mas em quantidade muitíssimo inferior à das demais amostras.

5.1.2 MCM-22 (topologia MWW)

5.1.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Assim como para os zeólitos da estrutura MFI, a análise dos difratogramas de raios X foi realizada inicialmente para os zeólitos MCM-22 para confirmar se houve a formação da estrutura desejada e para avaliar o impacto da calcinação sobre o material. A Figura 40 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras recém-sintetizadas e calcinadas.

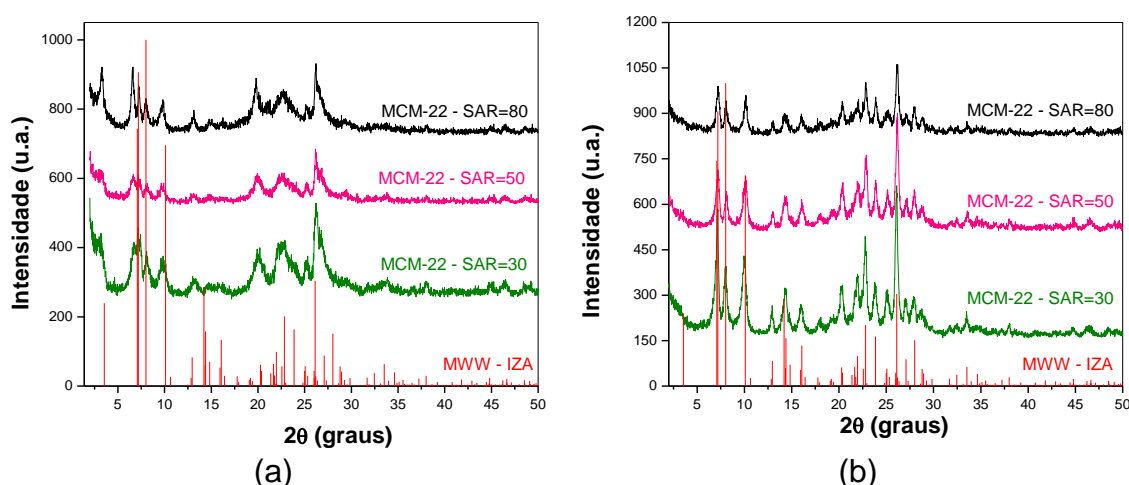


Figura 40 - Difratogramas de raios-x dos zeólitos MCM-22 nas formas (a) recém-sintetizadas e (b) calcinadas.

Significativas diferenças podem ser observadas quando os difratogramas são comparados. Tais diferenças, incluindo aumento do número de picos e da cristalinidade nas amostras calcinadas na região de altos ângulos 2θ , bem como o

desaparecimento do pico em baixo ângulo ($\approx 3,3^\circ$), se devem à condensação das lamelas em uma estrutura tridimensional, que só se completa após a calcinação.¹⁰⁶ Os difratogramas das amostras calcinadas [Figura 40(b)] são consistentes com o padrão MWW.¹³² Suas cristalinidades relativas foram calculadas integrando-se os picos entre $24,48$ a $30,16^\circ 2\theta$ e são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Cristalinidade relativa dos zeólitos MCM-22 sintetizados com diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Amostra	Cristalinidade Relativa (%)
MCM-22 SAR=30	100,0
MCM-22 SAR=50	86,7
MCM-22 SAR=80	63,7

Ao contrário do que foi observado para o zeólito ZSM-5, no zeólito MCM-22, o aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocasiona uma diminuição da cristalinidade relativa do material. Esse resultado é coerente com os resultados relatados na literatura para o zeólito MCM-22.¹⁰⁶

5.1.2.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)

Os valores dos teores, nominais e experimentais, obtidos para os zeólitos da família MWW estão apresentados na Tabela 15. Menores erros entre os valores nominais e experimentais foram observados para os zeólitos da família MWW em comparação aos da família MFI. Como a síntese do zeólito MCM-22 também ocorre em meio fortemente básico, a perda de silício também pode ser justificada pela solubilização pelos íons hidroxila, enfraquecendo as ligações Si – O.¹³⁸

Tabela 15 - Análise elementar por EDX dos zeólitos da família MWW

Zeólito	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		Erro (%)
	Nominal	Experimental	
MCM-22 SAR=30	30	27	10
MCM-22 SAR=50	50	44	12
MCM-22 SAR=80	80	59	26

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

A Figura 41 abaixo apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os zeólitos MCM-22 nas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 para as formas recém-sintetizadas (Figura 41.a) e calcinadas (Figura 41.b), respectivamente.

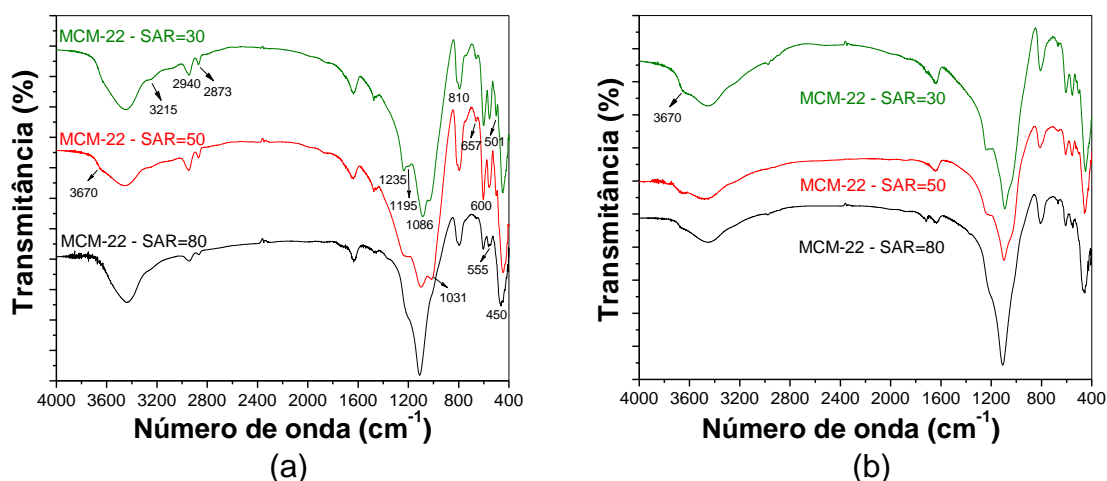


Figura 41 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos MCM-22 nas formas (a) recém-sintetizadas e (b) calcinadas.

Esses espectros são consistentes com as vibrações da região estrutural descrita para os sistemas de zeólitos MCM-22, para ambas as formas. Uma banda em aproximadamente 3670 cm^{-1} pode ser vista nas amostras recém-sintetizadas (Figura 41.a) e calcinadas (Figura 41.b). A presença dessa banda na forma recém-sintetizada pode ser atribuída às hidroxilas extra estrutura de Al, que diminui com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹⁵⁰ No entanto, essa banda pode ser mais bem evidenciada nas amostras calcinadas (Figura 41.b), sugerindo que a estrutura do zeólito sofreu desaluminização parcial após o processo de calcinação em atmosfera de ar.¹⁵¹

Observa-se na Figura 41.a bandas em 3215 cm^{-1} (referente ao estiramento N-H), 2940 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} (referente às vibrações CH_2) provenientes do direcionador orgânico.¹⁵⁰ Essas bandas decrescem em intensidade com o aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sugerindo que, pelo menos em parte, o direcionador orgânico HMI (hexametilenoimina) está protonado e em interação com o sítio gerado pela presença do alumínio. Na Figura 41.b essas bandas desaparecem, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na remoção do direcionador orgânico.

Na região das vibrações estruturais (1600 a 400 cm^{-1}) dos espectros de infravermelho das amostras recém-sintetizadas (Figura 41.a) e calcinadas (Figura 41.b) observou-se o seguinte conjunto de bandas:

- i. 1235 cm^{-1} : referente ao estiramento assimétrico dos encadeamentos dos tetraedros TO_4 (T=Si ou Al);¹⁰⁶
- ii. 1195 cm^{-1} : referente às vibrações intertetraedros;^{106,150}
- iii. 1086 cm^{-1} : referente ao estiramento assimétrico das ligações T – O intratetraedros;^{106,150}
- iv. 810 e 794 cm^{-1} : relativas ao estiramento simétrico dos encadeamentos dos tetraedros;¹⁰⁶
- v. 657 cm^{-1} : correspondente ao estiramento simétrico das ligações internas do tetraedro TO_4 ;¹⁰⁶
- vi. 600, 555 e 501 cm^{-1} : região atribuída às vibrações dos anéis duplos. A banda de 550 cm^{-1} sugere a presença de anéis duplos de 5 membros, tais como os encontrados no zeólito ZSM-5;¹⁰⁶
- vii. 450 cm^{-1} : refere-se à deformação angular dos tetraedros.¹⁰⁶

Uma banda não relatada na literatura foi encontrada em 1031 cm^{-1} . Uma banda nessa região (900-1050 cm^{-1}) é frequentemente atribuída à presença de silanóis adjacentes a tetraedros TO_4 .¹⁰⁶

É possível observar que a banda que ocorre em aproximadamente 500 cm^{-1} torna-se um ombro na amostra de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ (menor teor de alumínio).¹⁵² Observa-se também que a diminuição do teor de alumínio promove um deslocamento para maiores números de onda na região referente ao estiramento assimétrico das ligações T – O intratetraedros, fato usual para zeólitos com teor de alumínio reduzido.^{116,152}

5.1.2.4 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

As curvas TG e DTG para as amostras do zeólito MCM-22 nas formas recém-sintetizadas e calcinadas nas três relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30, 50$ e 80 podem ser vistas na Figura 42. A análise comparativa das curvas TG e DTG revela um padrão similar para as três curvas, com a presença de quatro inflexões de perda de massa para todos os materiais, mas ocorrendo em diferentes intervalos de temperatura.

A perda de massa abaixo de 170 °C corresponde à perda de água.¹⁵³ Conforme pode ser observado na Tabela 16), a perda é maior para materiais com menor razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando maior hidrofobicidade dos cristais para menores quantidades de alumínio.¹⁵¹

A maior parte do direcionador orgânico é perdida entre 170 e 560 °C. A perda de massa nessa etapa é de 13-14% para as três amostras (Tabela 16). Nesse intervalo de temperatura, um valor de perda de massa muito semelhante foi relatado por Marques e colaboradores¹¹⁶ e por Pinho e colaboradores.¹⁵⁴ Duas etapas distintas foram verificadas. Uma em temperaturas baixas, entre 170-370 °C; e a outra entre 450-470 °C.¹¹⁶ A perda de massa que ocorre na etapa de temperatura menor é atribuída à decomposição do HMI protonada (H^+ -HMI) e não protonada (HMI) localizadas provavelmente nas semicavidades de 12 membros superficiais e na região interlamelar; enquanto que a perda de massa que ocorre na região de maior temperatura é atribuída à decomposição do HMI protonada (H^+ -HMI) e não protonada (HMI) localizadas nos canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros.¹⁰⁶

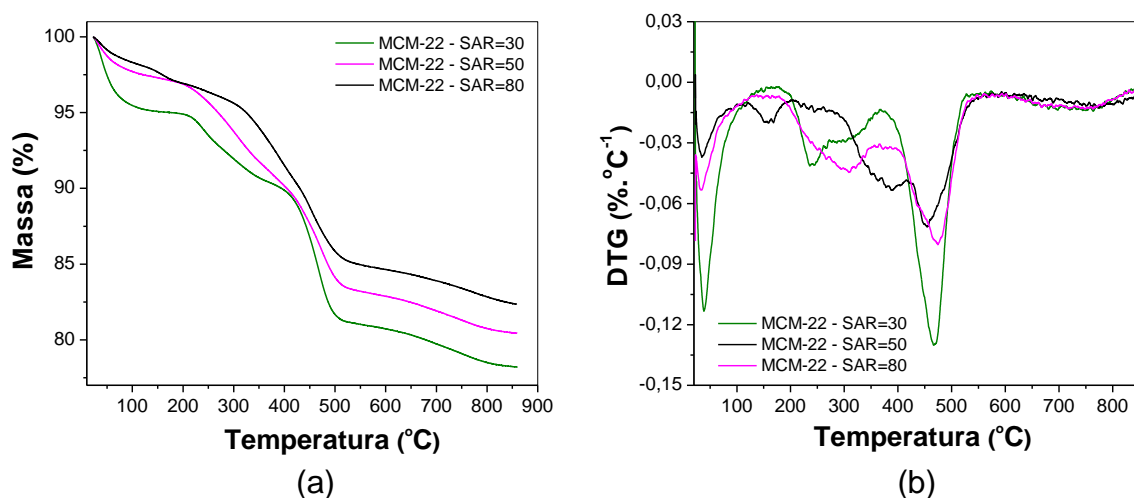


Figura 42 - Curvas TG (a) e DTG (b) para as amostras de zeólito MCM-22 na forma recém-sintetizada, nas seguintes condições experimentais: $m \approx 5$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

As perdas de massa verificadas para temperatura acima de 560 °C podem ser observadas na Tabela 16. Os valores de perdas de massa obtidos são consistentes com os valores verificados por Marques e colaboradores¹¹⁶ e é atribuído à relativa desorção dos resíduos da fragmentação do direcionador orgânico em altas temperaturas.^{116,154}

Tabela 16 - Perdas de massa observadas na análise termogravimétrica dos materiais MCM-22 recém-sintetizado

Material	Perda de massa (%)		
	Desidratação (< 170°C)	Direcionador (170 - 560°C)	Resíduos (> 560°C)
MCM-22 SAR=30	4,81	14,04	2,72
MCM-22 SAR=50	2,67	14,00	2,67
MCM-22 SAR=80	1,77	13,15	2,50

As curvas TG das amostras do zeólito MCM-22 calcinadas estão mostradas na Figura 43. A partir das curvas pôde-se verificar que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção do direcionador orgânico e foi possível quantificar o grau de hidratação dos zeólitos. Tais resultados estão apresentados na Tabela 17.

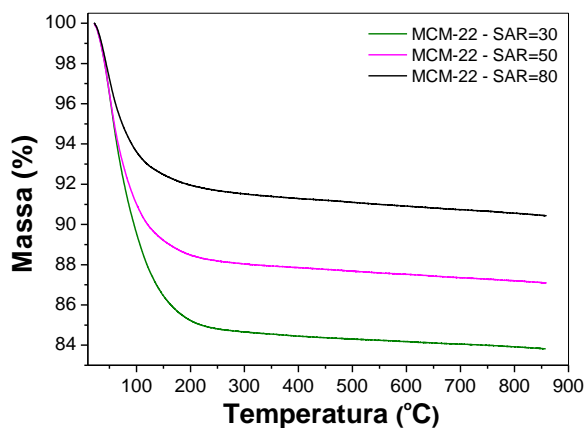
Figura 43 - Curvas TG dos zeólitos MCM-22 na forma calcinada. Condições: $m \approx 5$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 17 - Perdas de massa observadas na desidratação dos zeólitos MCM-22 na forma calcinada

Amostra	Perda de massa (%)
MCM-22 SAR=30	15,15
MCM-22 SAR=50	11,76
MCM-22 SAR=80	8,34

5.1.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 44 mostra as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura de amostras representativas dos zeólitos MCM-22 nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 , todas na forma calcinada.

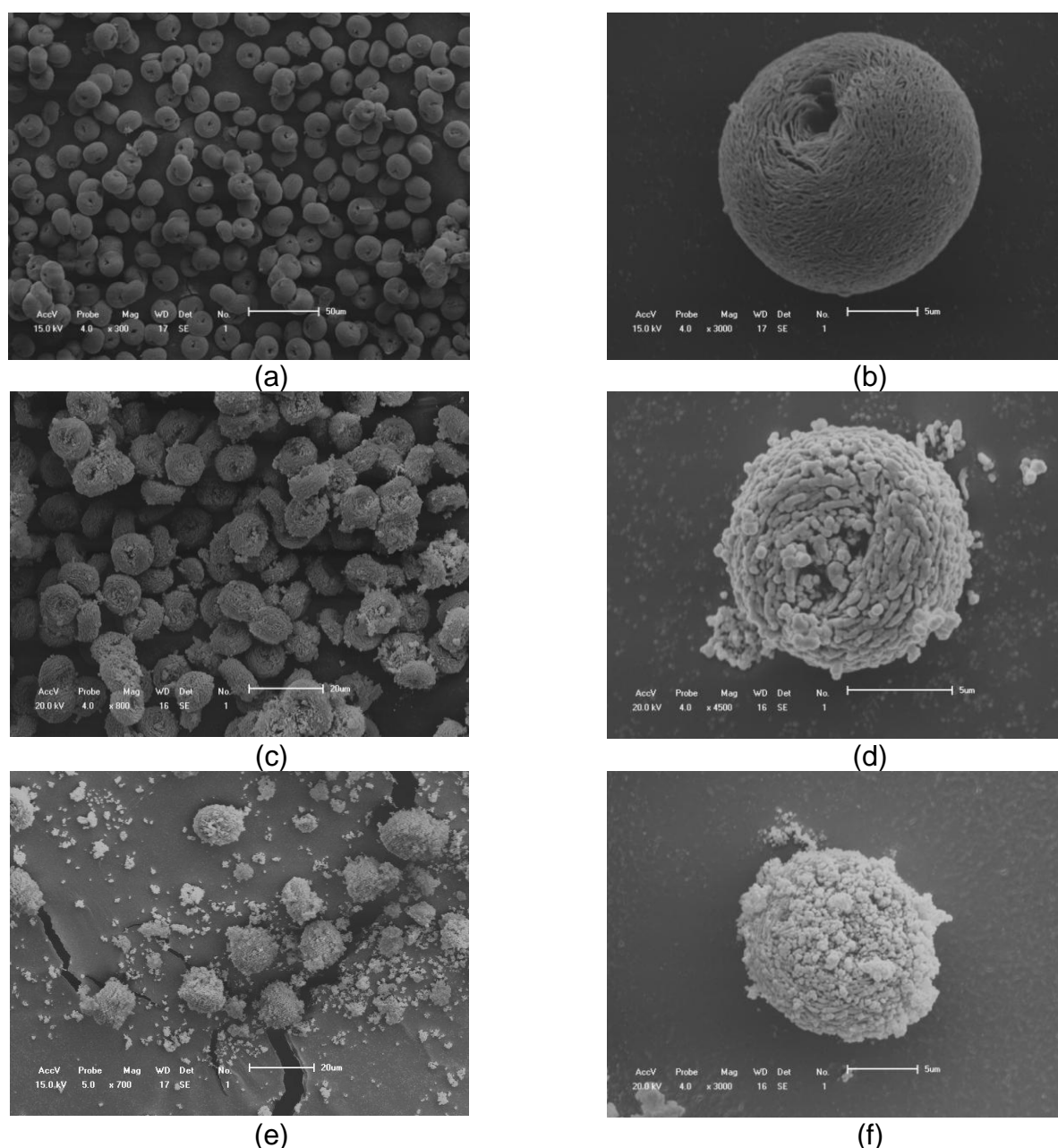


Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras da família MWW: (a) MCM-22 SAR = 30, aumento de 300 x; (b) MCM-22 SAR = 30, aumento de 3000 x; (c) MCM-22 SAR = 50, aumento de 800 x; (d) MCM-22 SAR=50, aumento de 4500 x; (e) MCM-22 SAR=80, aumento de 700 x; e (f) MCM-22 SAR=80, aumento de 3000 x.

Verifica-se na Figura 44.a e b que o zeólito MCM-22 na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ se apresenta como partículas toroidais (em forma de “rosquinha”) relativamente grandes (aproximadamente $18 \mu\text{m}$ de diâmetro) e monodispersas com um pequeno orifício no centro, formado pelo empilhamento apertado de cristalitos em forma de disco. Essa é a morfologia típica do zeólito MCM-22 obtida por sínteses estáticas, ou seja, sem agitação durante a cristalização do MCM-22.^{106,116,155}

Em menores aumentos, semelhante morfologia com superfície rugosa é observada para o zeólito MCM-22 SAR=50 (Figura 44.c). Em maiores aumentos (Figura 44.d), no entanto, uma morfologia atípica foi observada. Nesse caso, observa-se que o aglomerado toroidal de aproximadamente 11 μm de diâmetro é formado por agregação de cristalitos cilíndricos (*worm-like*).

O zeólito MCM-22 SAR=80, por sua vez, apresentou agregados de forma e tamanho diversos, conforme pode ser observado na Figura 44.e. Os agregados maiores (Figura 44.f) são aproximadamente esféricos, com superfície muito rugosa. Não foi possível, mesmo no maior aumento, observar a morfologia dos cristalitos que formam o agregado.

5.1.2.6 Análise textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras do zeólito MCM-22 nas diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas na forma calcinada estão ilustradas na Figura 45.

As isotermas dos zeólitos MCM-22 nas diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 45.a, c e e.) são do tipo I na classificação da IUPAC, subtipo Ib, caracterizado pela presença de mesoporos. Na amostra MCM-22 SAR=30, observa-se um loop de histerese do tipo H3, característico de mesoporos em forma de fenda. Nas amostras MCM-22 SAR=50 e MCM-22 SAR=80, por outro lado, o *loop* de histerese pode ser descrito como sendo do tipo H4, pois os ramos de adsorção e dessorção são praticamente paralelos e assintóticos em relação a $P/P_0 = 1$.^{146,147} A diferença entre essas amostras está na abertura do loop de histerese, o que está relacionado à abertura entre os cristais em forma de placa.

As Figura 45.b, d e f apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros. Observa-se que o MCM-22 SAR=30 apresenta uma distribuição bimodal, com microporosidade não mostrada na Figura 45.a, e um pico largo referente aos mesoporos, centrado em 68 Å. Para a amostra MCM-22 SAR=50, Figura 45.d, por outro lado, não é possível distinguir um pico na região de mesoporosidade (20 – 500 Å). A curva inicia descendente, evidenciando que neste caso o material é predominantemente microporoso, e com um pico largo em 740 Å, na região dos macroporos. A amostra MCM-22 SAR=80 também se inicia com uma curva decrescente, caracterizando a presença de microporos, seguido de um pico muito estreito centrado em 39,4 Å. Esta distribuição estreita do tamanho de mesoporos

pode ser correlacionada ao maior empacotamento de cristalitos de tamanho muito pequeno, como visto por MEV.

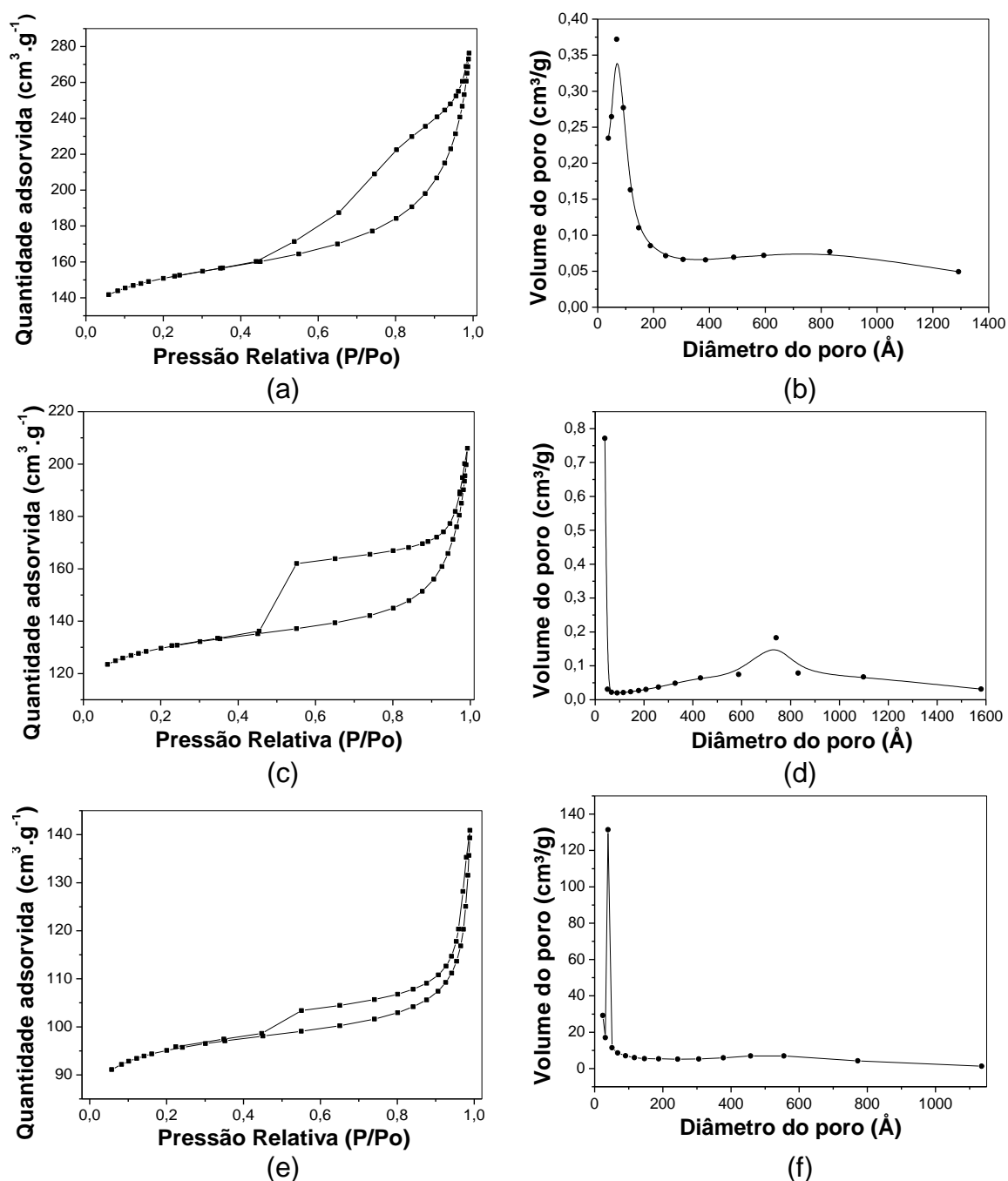


Figura 45 – Isothermas de adsorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros dos zeólitos da família MWW: (a) e (b) MCM-22 SAR=30; (c) e (d) MCM-22 SAR=50; e (e) MCM-22 SAR=80

As isothermas de adsorção de nitrogênio da Figura 45 foram tratadas matematicamente pelos métodos de BET e *t*-plot, para acessar informações sobre a microporosidade dos zeólitos, e pelo método de BJH, para obter dados acerca do diâmetro e volume dos mesoporos.¹⁴⁷ Esses resultados estão sumarizados na Tabela 18.

Tabela 18 - Propriedades texturais dos zeólitos da família MWW

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	$d_{\text{mesoporos}}$ (Å) ^b
MCM-22 SAR=30	510,69	383,05	0,18	0,24	127,91
MCM-22 SAR=50	436,52	347,62	0,16	0,15	145,52
MCM-22 SAR=80	320,56	266,90	0,12	0,08	164,12

^aMétodos BET e t-plot^bMétodo BJH

Apesar das diferenças significativas observadas na área específica BET e na área de microporos, as diferenças observadas nos volumes de microporos, estimados pelo método *t-plot*, refletem principalmente as diferentes cristalinidades dos materiais obtidos em diferentes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($r^2 = 0,9872$). Estes resultados confirmam que o modelo BET não é adequado para descrever estes materiais.

Por outro lado, os volumes médios de mesoporos calculados pelo método BJH decrescem significativamente com o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e não são dependentes da cristalinidade do material, uma vez que se tratam majoritariamente de mesoporos secundários, ou seja, formados pelo empilhamento de cristalitos.

Os diâmetros médios de poro calculados pelo método BJH e mostrados na Tabela 18 devem ser avaliados com muita cautela, tendo em vista a distribuição de tamanho de poros em diversas regiões, ou seja, microporosidade ($d_p < 20 \text{ Å}$), mesoporosidade ($20 < d_p < 500 \text{ Å}$) e macroporosidade ($d_p > 500 \text{ Å}$).¹⁵⁶

5.1.2.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

Os perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos MCM-22 calcinados e suas respectivas curvas geradas após deconvolução podem ser verificados na Figura 46. Como pode ser observado, as curvas simuladas apresentaram erro inferior a 5,43%.

Assim, como para os zeólitos da família MFI, os dados obtidos com TPD-NH₃ para os zeólitos da família MWW foram tratados de forma a permitir a quantificação da distribuição de força ácidas dos sítios. A Tabela 19 apresenta os valores de densidade total de sítios ácidos, assim como a classificação verificada para a força ácida. A partir dos dados observados nessa tabela e das temperaturas de dessorção, a força foi classificada em três regiões: i) sítios ácidos fracos, $T_m < 250 \text{ °C}$; sítios ácidos moderados, entre $250\text{-}350 \text{ °C}$; e sítios ácidos fortes, $T_m > 350 \text{ °C}$.

Pode-se observar pelas curvas da Figura 46 e pelos dados da Tabela 19 que o aumento da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resulta em decréscimo na densidade total de sítios ácidos. Além disso, observa-se que entre a amostra MCM-22 SAR=30 e a amostra MCM-22 SAR=50, a fração de sítios ácidos fortes diminui significativamente, mas a fração de sítios ácidos de força moderada permanece praticamente inalterada. Os picos de dessorção também se deslocam levemente para menores temperaturas.

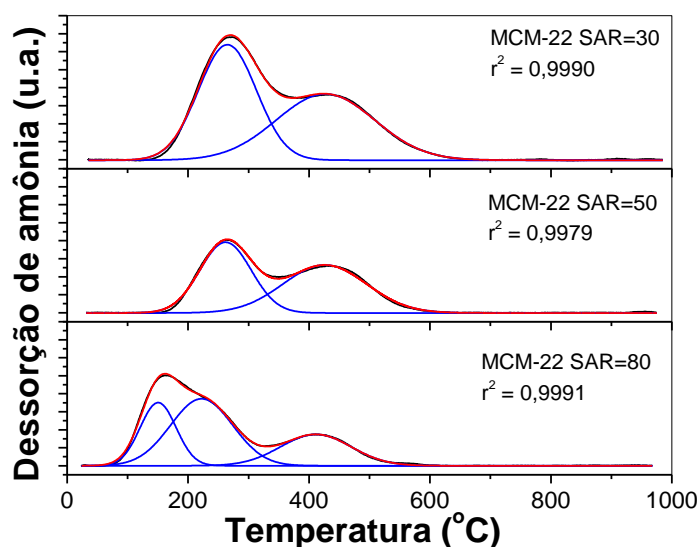


Figura 46 - Perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos da família MWW.

Tabela 19 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ dos zeólitos da família MWW

Amostra	Tipo de sítio	T(°C)	Sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	N ^{total} de sítios (mmol.g ⁻¹)	Erro (%)
MCM-22 SAR=30	Moderado	265,1	6,81 (51,4%)	13,24	1,51
	Forte	427,1	6,63 (50,1%)		
MCM-22 SAR=50	Moderado	262,0	3,79 (45,0%)	8,41	5,43
	Forte	426,0	4,18 (49,6%)		
MCM-22 SAR=80	Fraco	150,4	2,32 (26,5%)	8,74	1,00
	Moderado	222,4	4,25 (48,6%)		
	Forte	411,2	2,26 (25,8%)		

Por outro lado, na amostra MCM-22 SAR=80, a fração de sítios ácidos fortes diminui ainda mais, porém os sítios moderados têm sua força deslocada para uma região de acidez fraca, com o surgimento de um terceiro pico, cuja temperatura de dessorção apresenta um máximo em $T_m = 150,4$ °C.

5.1.3 Zeólito Y (estrutura FAU)

5.1.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras do zeólito Y na forma amoniacal (comercial) e sódica, antes e após o processo de calcinação estão apresentados na Figura 47. Conforme pode ser verificado, os difratogramas para ambas as formas são consistentes com o padrão FAU.¹³² Além disso, é possível verificar que os processos de troca iônica e calcinação não promoveram qualquer alteração na estrutura do material.

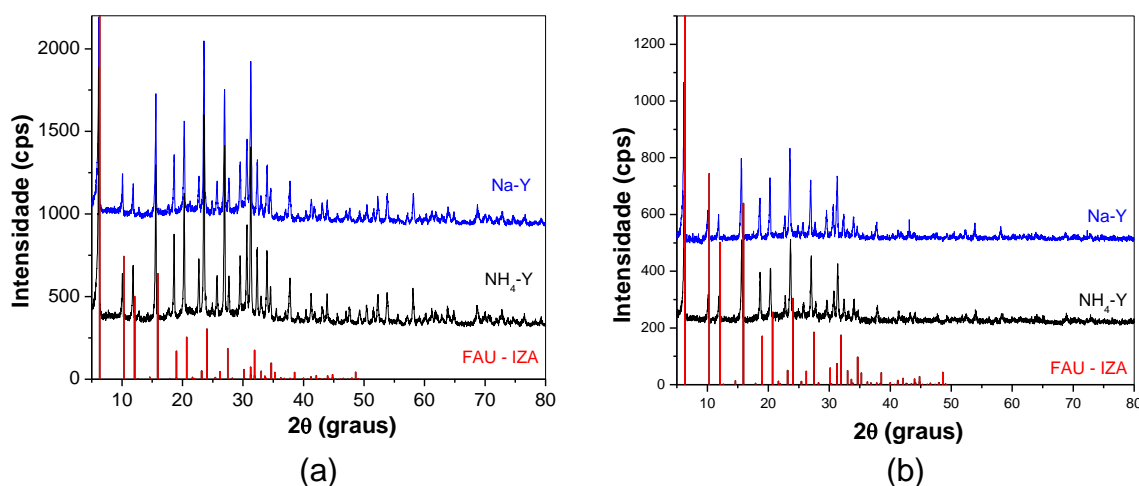


Figura 47 - Difractogramas de raios-X do zeólito Y nas formas sódica e amoniacal: (a) antes e (b) após calcinação.

5.1.3.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)

Os valores dos teores de Si e Al, nominais e experimentais, obtidos por EDX para os zeólitos após calcinação, aqui denominados H-Y e Na,H-Y, respectivamente, estão apresentados na Tabela 20. O valor nominal apresentado na Tabela 20 foi informado pelo fabricante. Os resultados apresentaram erros experimentais de cerca de 35% em relação ao valor nominal.

Os resultados mostram que o zeólito Na,H-Y, obtido por troca iônica seguido de calcinação, possui uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ um pouco mais alta do que a do zeólito H-Y, obtido por calcinação do zeólito $\text{NH}_4\text{-Y}$. Estes resultados podem ser entendidos de duas maneiras: por desaluminação da estrutura, o que é pouco provável, tendo-se em vista as condições brandas empregadas na troca iônica; ou ainda, por lixiviação de espécies de alumínio fora da rede durante o processo de troca iônica, o que parece ser a hipótese mais provável.

Tabela 20 - Análise elementar por EDX dos zeólitos Y

Zeólito	SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Erro (%)
	Nominal	Experimental	
H-Y	5,0	6,73	34,6
Na,H-Y	5,0	6,84	36,8

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

A Figura 48 mostra os espectros obtidos para os zeólitos Y nas formas amoniacal e sódica, bem como para os materiais obtidos após calcinação.

De forma geral, cada zeólito tem um espectro característico no infravermelho. Entretanto, algumas bandas características comuns são observadas, incluindo: estiramento assimétrico e simétrico, vibrações duplas do anel, modos de deformação angular T-O e possivelmente modos de abertura do poro.^{157,158}

As bandas concentradas na região entre 3000-4000 cm⁻¹ estão relacionadas às vibrações dos grupos hidroxilas.¹⁰³ Estas são mais evidentes nas amostras não calcinadas, e em maior magnitude para a forma sódica.

Uma banda em 1403 cm⁻¹ nas amostras não calcinadas é observada na Figura 48. Esta banda se refere à vibração do íon amônio¹⁰³ e pode ser vista tanto na amostra NH₄-Y, quanto na amostra Na-Y, sugerindo que a troca de íons NH₄⁺ por cátions Na⁺ não foi completa. Como o íon amônio é decomposto durante a calcinação, esta banda não é observada nas amostras calcinadas. As amostras calcinadas podem ser descritas como H-Y ou Na,H-Y.

Na região das bandas estruturais (*gap* da sílica), observou-se o seguinte conjunto de bandas comuns para as formas amoniacal e sódica, calcinadas ou não calcinadas, na região entre 4000 e 400 cm⁻¹:

- i. Uma banda observada em 1634 cm⁻¹, que pode ser atribuída à interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica;¹⁵⁸
- ii. Bandas em 1137 cm⁻¹ e 1023 cm⁻¹, que se referem ao estiramento assimétrico interno (T-O-T) e estiramento assimétrico das ligações externas (entre tetraedros), respectivamente;^{103,159}
- iii. Bandas em 721 cm⁻¹ e 790 cm⁻¹, que se referem ao estiramento simétrico externo (entre tetraedros) e estiramento simétrico interno (Si-O-T), respectivamente;^{103,159}

- iv. Uma banda em 572 cm^{-1} , que está relacionada ao modo de vibração dos anéis duplos;¹⁰³
- v. Uma banda em 455 cm^{-1} , que é atribuída à ligação T-O.^{103,159}

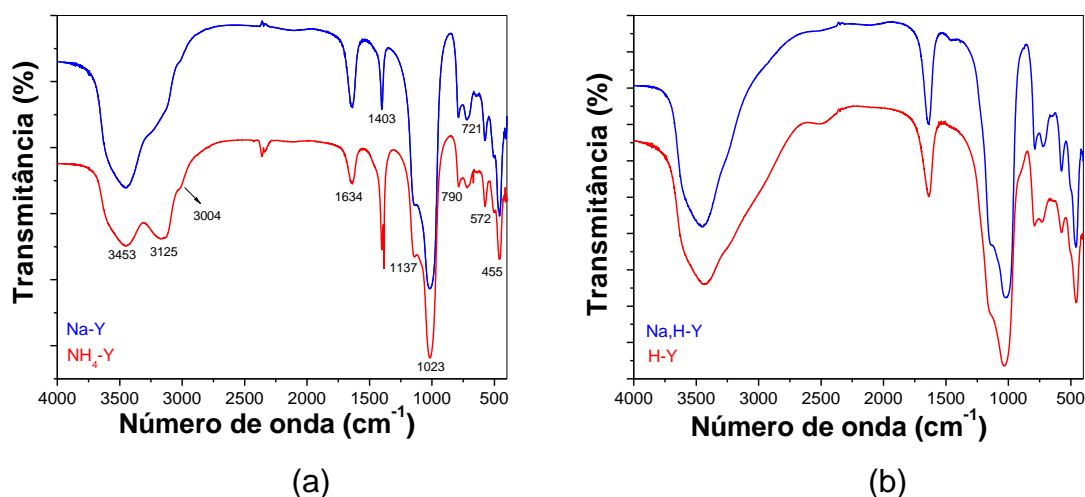


Figura 48 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos Y nas formas (a) recém-sintetizadas e (b) calcinadas.

5.1.3.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As curvas TG e DTG para as amostras dos zeólito Y na forma amoniacal e sódica e pode ser vista nas Figura 49. Através das curvas TG/DTG (Figura 49) é possível verificar três eventos: i) O primeiro evento ocorreu até aproximadamente 220°C com uma perda de massa de 19% e é atribuído à desidratação da zeólito;^{158,160} ii) O segundo evento que se inicia em aproximadamente 268°C (*onset*) e termina em aproximadamente 520°C , com perda de massa de aproximadamente 8,5%, é relacionado à decomposição do íon amônio;^{158,160} e iii) O terceiro evento, observado na faixa entre 520 à 800°C refere-se à desidroxilação da rede do aluminossilicato, com conseqüente colapso da estrutura, e apresenta um leve decréscimo de massa, cerca de 2%.^{158,160}

Na amostra $\text{NH}_4\text{-Y}$ os picos no DTG referentes à decomposição do íon amônio e à desidroxilação da rede são mais pronunciados, enquanto na amostra sódica, observa-se apenas um pequeno ombro na região de 220 a 450°C , devido à decomposição dos íons amônio residuais, detectados por FTIR.

Após o processo de calcinação do zeólito H-Y, a curva DTG (Figura 49.a) apresentou apenas os eventos de desidratação (i) e desidroxilação (iii). Assim, a umidade do material calcinado foi de 9% e é estável em até aproximadamente 500

°C. O zeólito Na,H-Y apresenta apenas o evento de desidratação e o teor de umidade determinado foi de 23%.

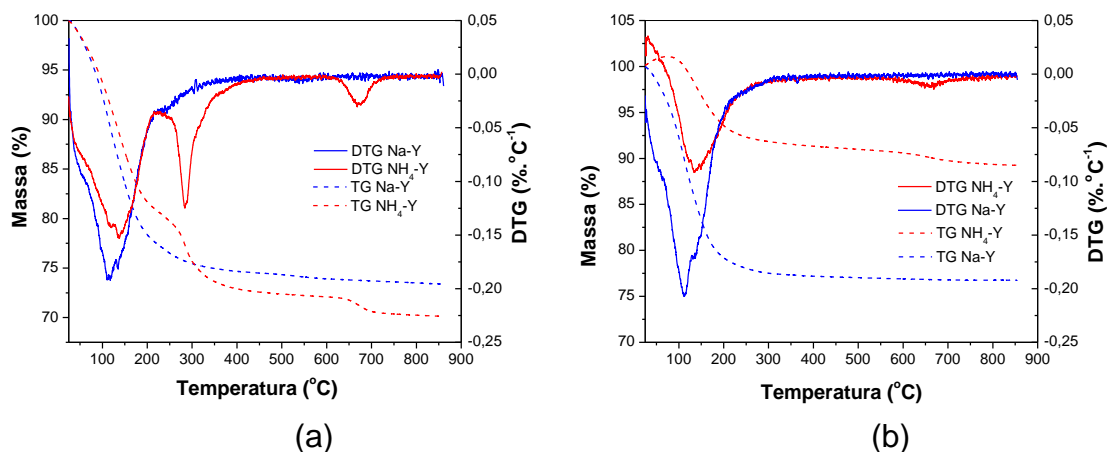


Figura 49 - Curvas TG e DTG para as amostras de zeólito Y: (a) antes e (b) após calcinação, nas seguintes condições experimentais: $m \approx 5$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.1.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas para os zeólitos H-Y e Na,H-Y obtidas após calcinação das formas amoniacal e sódica, respectivamente, estão mostradas na Figura 50.

É possível observar-se que a troca iônica não promoveu alteração na morfologia dos materiais. Ambos os materiais apresentaram aglomerados de partículas, apresentando tamanho que variam de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ a $1,7 \text{ }\mu\text{m}$, com a forma semelhante à de pequenos “brócolis” ou “couves-flores”.

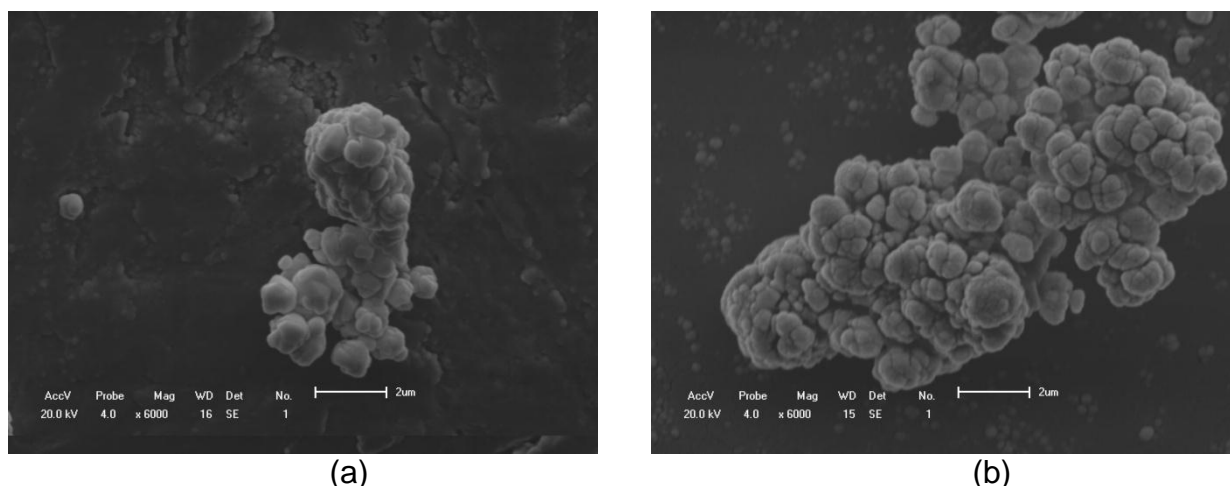


Figura 50 – Microscopia eletrônica de varredura para amostras da família FAU: (a) H-Y e (b) Na,H-Y, ambos com aumento de 6000 x.

5.1.3.6 Análise textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras do zeólito Y nas formas ácida e sódica após calcinação estão ilustradas na Figura 51.

As isotermas das Figura 51.a e b podem ser classificadas como sendo isotermas do tipo Ib, características de materiais microporosos, mas com mesoporos secundários.¹⁴⁶ O *loop* de histerese é do tipo H3, que sugere que os mesoporos são fendas entre placas paralelas, o que é surpreendente, uma vez que as partículas vistas pelo MEV não possuem forma de placas.

As curvas de distribuição de tamanho de poro (Figura 51.b e d) mostram que o material H-Y apresenta microporosidade, caracterizada pela curva descendente em regiões inferiores a 20 Å, uma distribuição estreita do tamanho de mesoporos, cujo valor médio é de 39,4 Å, e uma larga distribuição na região de macroporos. A troca iônica de NH_4^+ pelo íon sódio, seguido de calcinação, parece não afetar significativamente a região de mesoporos, cujo diâmetro médio aumenta para 39,9 Å, mas provoca o desaparecimento da distribuição larga na região de macroporos.

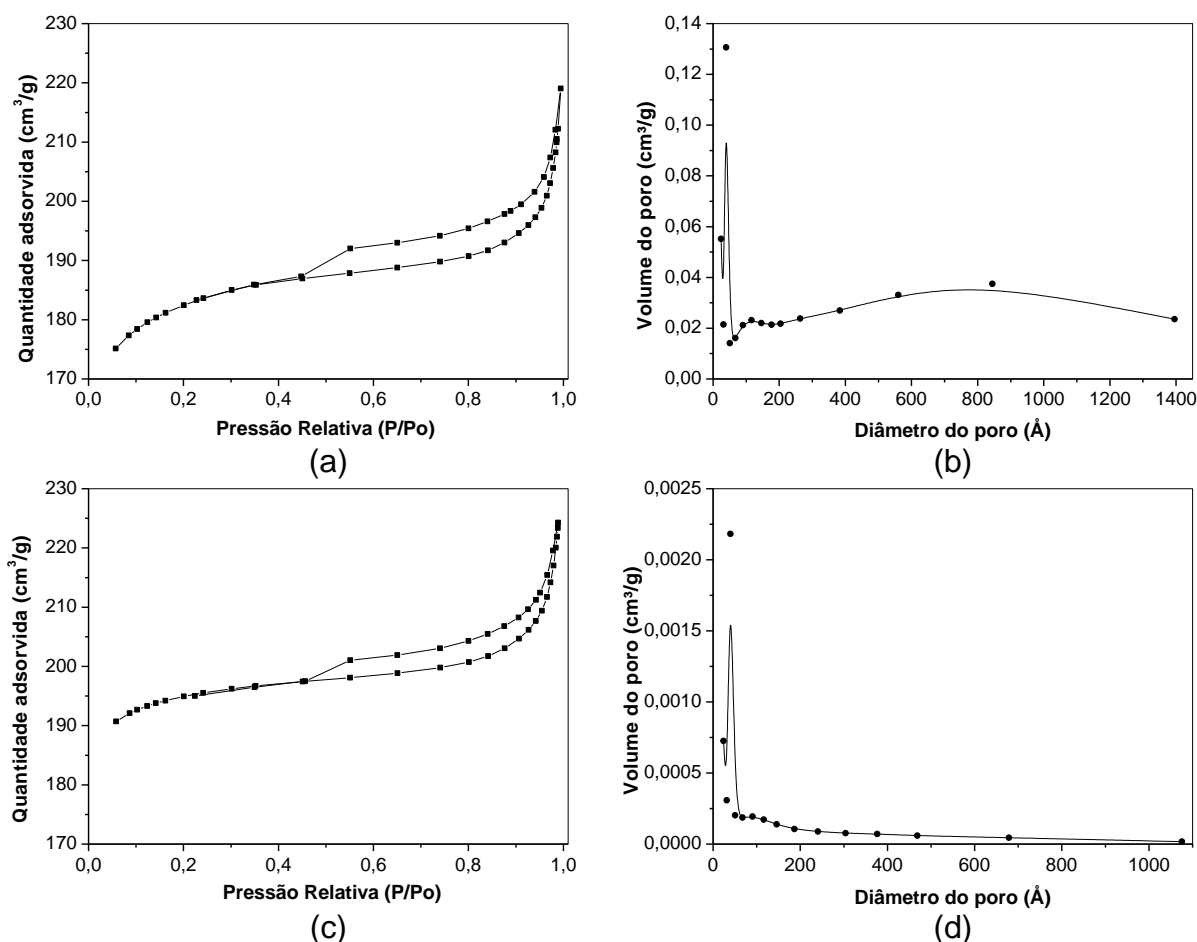


Figura 51 - Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros dos zeólitos da família FAU: (a) e (b) NH_4^+ -Y; e (c) e (d) Na-Y.

As isotermas de adsorção de nitrogênio da Figura 51 foram tratadas matematicamente pelos métodos BET e *t-plot*, para acessar informações sobre a microporosidade dos zeólitos; e pelo método BJH, para obter dados relativos ao diâmetro e volume dos mesoporos.¹⁴⁷ Esses resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Propriedades texturais dos zeólitos da família FAU

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	$d_{\text{mesoporos}}$ (Å) ^b
Na,H-Y	652,80	598,17	0,278	0,05	137,69
H-Y	614,68	517,94	0,24	0,07	109,53

^aMétodos BET e *t-plot*

^bMétodo BJH

Não se observam diferenças significativas nas propriedades texturais dos zeólitos H-Y e Na,H-Y, exceto por um leve aumento no volume de microporos e uma leve diminuição no volume de mesoporos.

5.1.3.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

Os perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos Y calcinados e suas respectivas curvas geradas após deconvolução podem ser verificada na Figura 52. Como podem ser observadas, as curvas simuladas apresentaram erro inferior a 4,93%.

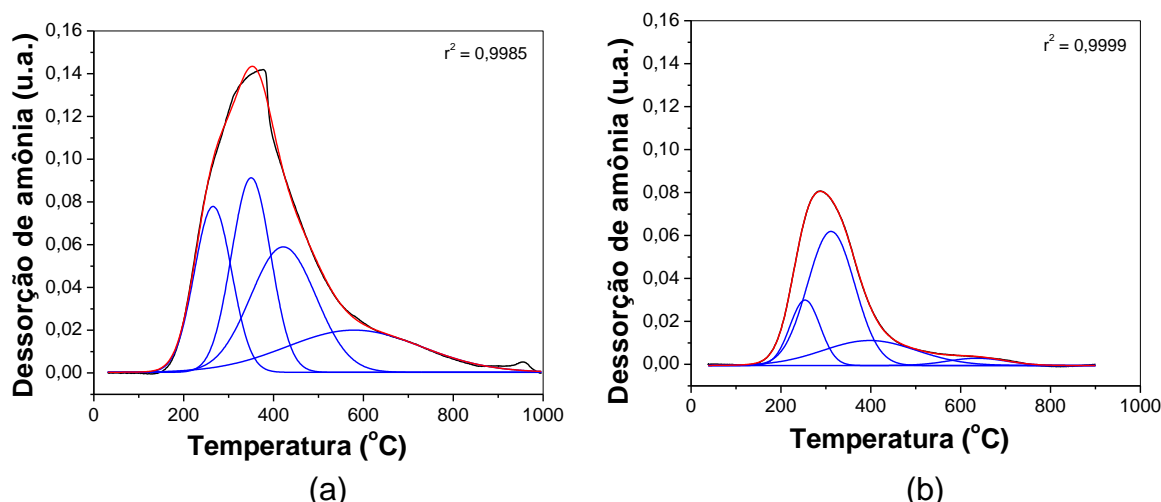


Figura 52 - Perfis de TPD-NH₃ dos zeólitos da família FAU: (a) H-Y, e (b) Na,H-Y.

Dos resultados obtidos com a deconvolução das curvas TPD-NH₃, pode-se verificar que os sítios ácidos presentes no zeólito Y são predominantemente do tipo

moderado e forte, conforme mostra a Tabela 22. Nessa tabela também é possível verificar a densidade de cada classe de sítio ácido, bem como a densidade total.

O zeólito H-Y apresenta dois tipos de sítios ácidos moderados, correspondendo a 52,4% dos sítios totais, e dois tipos de sítios ácidos fortes, equivalentes a 47,6% dos sítios ácidos totais. A substituição do próton pelo cátion sódio, provoca a diminuição da densidade de sítios ácidos totais de 30,32 mmol.g⁻¹ para 12,69 mmol.g⁻¹. A fração de sítios ácidos fortes diminui para 24,7%, aumentando a fração de força moderada para 75,3% dos sítios presentes.

Tabela 22 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ dos zeólitos da família FAU

Amostra	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	N ^{total de sítios} (mmol.g ⁻¹)	Erro(%)
H-Y	Moderado	265,3	7,11 (23,5%)	30,32	4,93
		350,1	8,77 (28,9%)		
	Forte	421,7	9,40 (31,0%)		
		579,3	6,53 (21,5%)		
Na,H-Y	Moderado	253,7	2,24 (17,6%)	12,69	0,83
		311,6	7,20 (56,8%)		
	Forte	397,59	2,65 (20,9%)		
		636,1	0,49 (3,8%)		

5.1.4 Zeólito L (topologia LTL)

5.1.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras do zeólito L anterior e após o processo de calcinação estão apresentados na Figura 53.

Analisando essa figura é possível verificar que a estrutura LTL foi obtida¹³² e que o processo de calcinação não impactou em alteração no material.

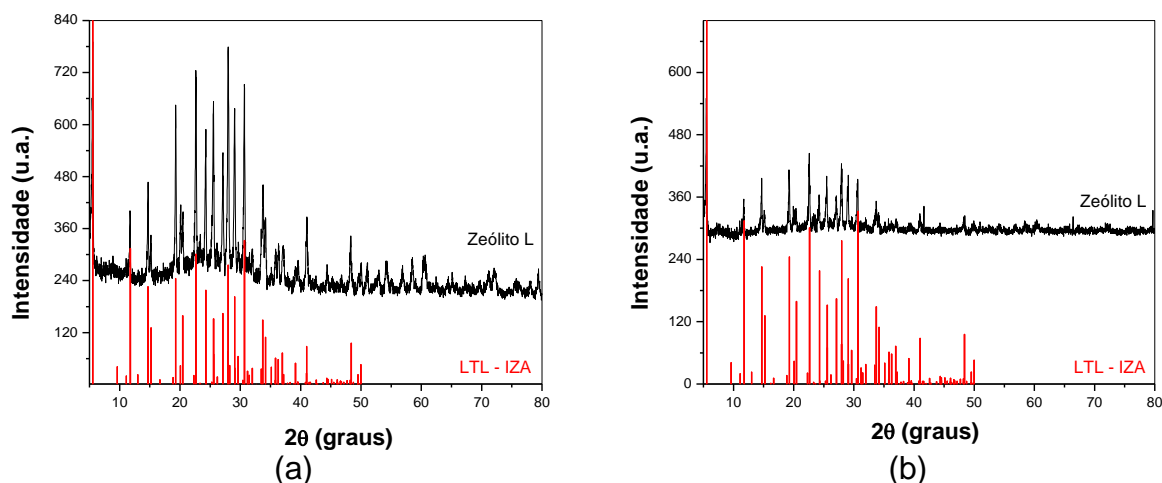


Figura 53 - Difratogramas de raios-X do zeólito L nas formas (a) recém-sintetizada, e (b) calcinada.

5.1.4.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)

Análise de EDX na amostra calcinada permitiu determinar a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do zeólito L, cujo valor experimental foi de 7,36. Assim, o erro em relação ao valor nominal ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$) foi de 26,4% e pode ser atribuído à perda de sódio em meio fortemente básico durante a síntese.

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

Os espectros de infravermelho obtidos para o zeólito L, nas formas recém-sintetizada e calcinada, podem ser visualizados na Figura 54. Os perfis de ambos são semelhantes e consistentes com a literatura.^{125,126,161,162}

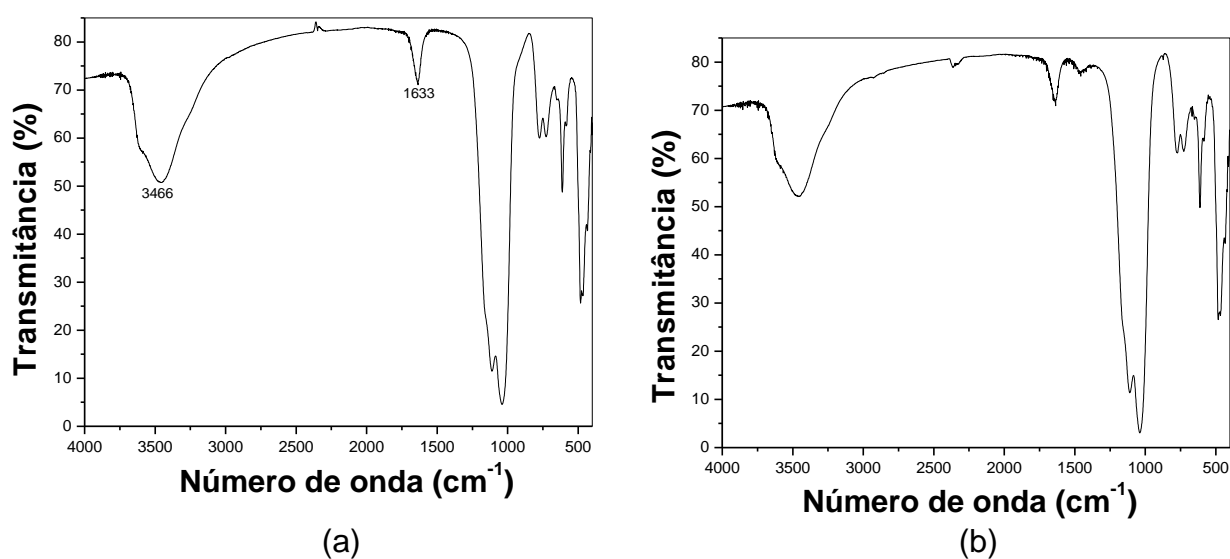


Figura 54 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos zeólitos L nas formas (a) recém-sintetizada e (b) calcinada.

A banda larga observada em 3466 cm^{-1} (Figura 54.a e b) nas duas formas do zeólito L podem ser atribuídas ao estiramento do grupo -OH , presente na estrutura do aluminossilicato, interagindo com a água de hidratação por formação de ligação de hidrogênio¹⁶². A presença da banda em 1633 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação angular da água.^{161,162}

Como as vibrações estruturais dos zeólitos são observadas na região espectral entre 1600 e 400 cm^{-1} , abaixo seguem as observações realizadas nessa região do espectro:

- i. Bandas verificadas em 1160 , 1113 e 1040 cm^{-1} : correspondem aos modos de estiramento assimétrico;¹²⁶
- ii. Bandas observadas em 776 e 728 cm^{-1} : são atribuídas ao estiramento simétrico dos tetraedros internos, bem como das ligações externas (entre tetraedros);^{125,126,162}
- iii. Bandas em 652 , 612 e 584 cm^{-1} : referem-se às vibrações dos tetraedros das ligações externas dos anéis duplos;^{125,126,162}
- iv. Banda em 482 cm^{-1} : relacionada à ligação T-O;^{126,162}
- v. Banda em 434 cm^{-1} : característico da abertura de poro das ligações externas.^{126,162}

5.1.4.4 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

A Figura 55 ilustra os resultados obtidos na análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada das amostras de zeólito L na forma recém-sintetizada e calcinada. Verifica-se que em ambas as formas, apenas um evento de perda de massa foi observado. O mesmo perfil foi encontrado por Ko e Ahn¹²⁶ e a perda de massa foi atribuída à desidratação de água sorvida e ocluída. A perda de massa devido à desidratação para a amostra de zeólito L na forma recém-sintetizada foi de $11,0\%$, enquanto que para a forma calcinada foi de $8,6\%$. Da curva termogravimétrica foi possível verificar também que o zeólito L permaneceu estável até a temperatura estudada.

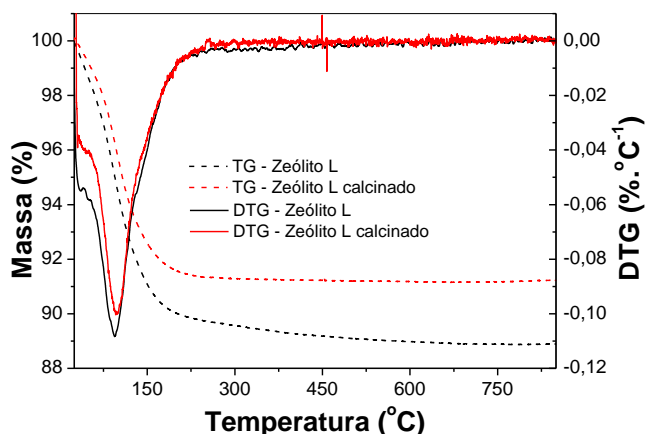


Figura 55 - Curvas TG e DTG para as amostras do zeólito L na forma recém-sintetizada e calcinada. Condições: $m \approx 5$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento $\beta = 10^\circ\text{C.min}^{-1}$

5.1.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia obtida para o zeólito L após calcinação pode ser vista na Figura 56.

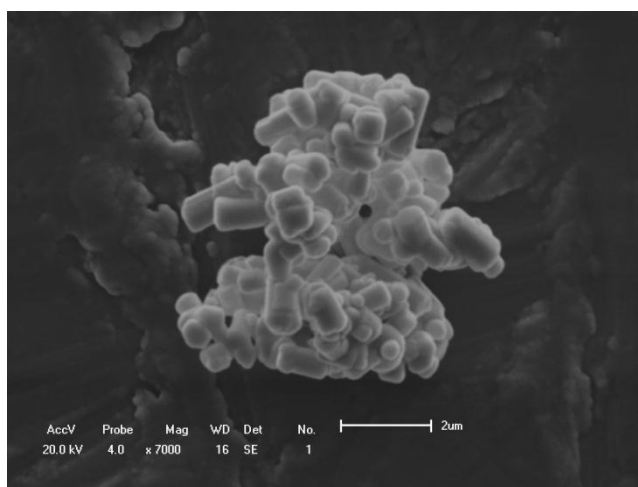


Figura 56 - Micrografia de varredura eletrônica para o zeólito L.

Nessa imagem é possível verificar que os cristais possuem forma cilíndrica com tamanhos variando de 0,6 a 1,5 μm . Algumas partículas estão em processo de intercrescimento. Tal resultado está de acordo com os dados encontrados na literatura, pois a forma cilíndrica é característica de zeólitos L com baixas concentrações de K_2O .¹⁶² Insuwan e Rangsrivatananon estudaram a morfologia de várias composições de zeólito L e verificaram que a composição molar ótima para a produção de uma fase pura altamente cristalina de zeólito L na forma de cristais cilíndricos é $2,62K_2O:Al_2O_3:10SiO_2:160H_2O$.¹⁶² Sendo assim, o pequeno tamanho

dos cristais encontrados no zeólito L aqui preparado pode ser justificado pela baixa concentração de K_2O do gel de síntese ($2,35K_2O:Al_2O_3:10SiO_2:160H_2O$).

5.1.4.6 Análise textural

A isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra de zeólito L na forma calcinada está ilustrada na Figura 57 e as propriedades texturais calculadas a partir da isoterma pelos métodos de BET, t-plot e BJH são mostrados na Tabela 23.

A isoterma pode ser classificada como sendo uma isoterma tipo Ib, típica de materiais microporosos¹⁴⁶. Não se observa um *loop* de histerese bem definido, sugerindo que a contribuição de mesoporos secundários é pequena, o que pode ser confirmado na curva de distribuição de tamanhos de poros (Figura 57.b). O aumento assintótico em P/P_0 tendendo a 1,0 pode ser devido à adsorção em múltiplas camadas em macroporos ou na superfície externa das partículas.

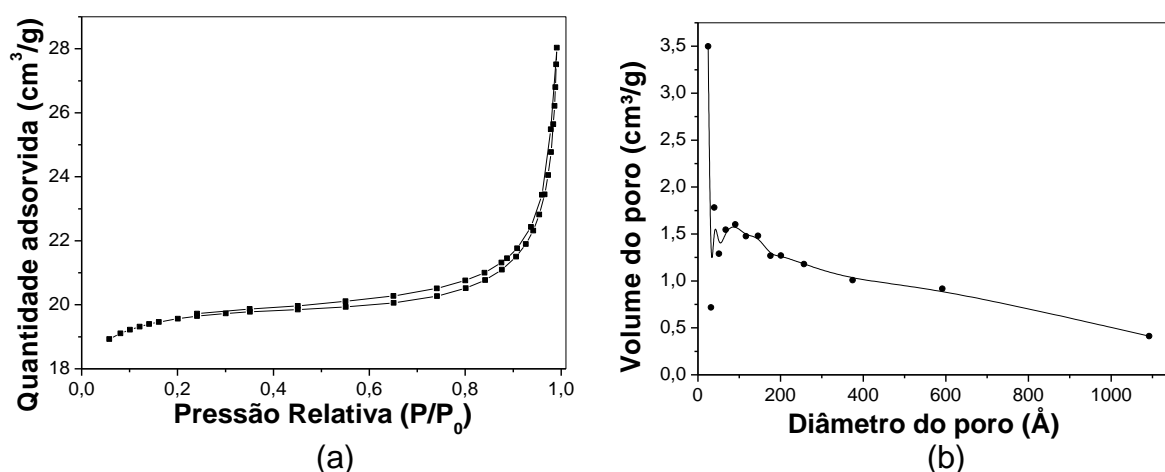


Figura 57 – (a) Isoterma de adsorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poro do zeólito L (LTL).

Tabela 23 - Propriedades texturais do zeólito L (LTL)

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$A_{microporos}$ ($cm^2 \cdot g^{-1}$) ^a	$V_{microporos}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^a	$V_{mesoporos}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b	$d_{mesoporos}$ (Å) ^b
Zeólito L	65,80	57,35	0,03	0,01	274,35

^aMétodos BET e t-plot

^bMétodo BJH

5.1.4.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

O perfil de TPD-NH₃ do zeólito L calcinado e suas respectivas curvas geradas após deconvolução podem ser verificada na Figura 58. Como pode ser verificada

nessa figura, a soma das curvas simuladas apresentaram erro de 3,05% em relação à curva experimental.

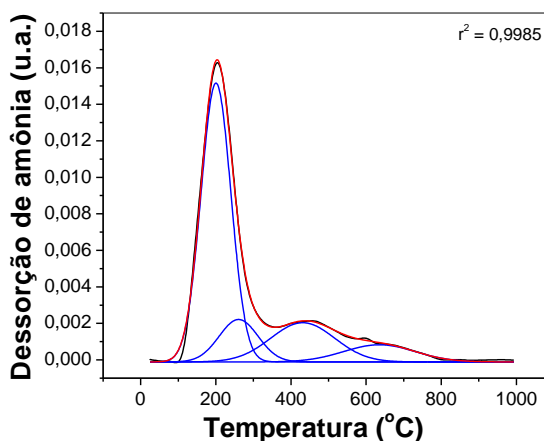


Figura 58 - Perfil de TPD-NH₃ do zeólito L (LTL).

Dos resultados obtidos com a deconvolução das curvas TPD-NH₃, classificou-se os sítios ácidos dos zeólitos L em fraco, moderado e forte, conforme mostra a Tabela 24. É possível verificar que o zeólito L apresenta uma fração significativa de sítios ácidos fracos (59%).

Tabela 24 - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-NH₃ do zeólito L

Amostra	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	Erro (%)
Zeólito L	Fraco	200,4	1,74 (58,9%)	2,95	3,05
	Moderado	260,6	0,35 (11,7%)		
	Forte	431,2	0,52 (17,8%)		
		635,2	0,26 (8,7%)		

5.1.5 Síntese dos resultados obtidos com a caracterização

Para facilitar a discussão da etapa seguinte, os resultados obtidos com a caracterização podem ser sumarizados na Tabela 25.

Tabela 25 – Síntese das etapas de caracterização

Material	Janela de acesso ao poro (Å)	V _{microporos} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mesoporos} (cm ³ .g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos fracos (mmol.g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos moderados (mmol.g ⁻¹)	Densidade de sítios ácidos fortes (mmol.g ⁻¹)	Densidade de sítios totais (mmol.g ⁻¹)
ZSM-5 SAR=30		0,0812	0,0154	1,66	2,71	2,53	6,92
ZSM-5 SAR=50	5,1	0,1180	0,0737	2,26	5,28	0,23	7,63
ZSM-5 SAR=80		0,1240	0,1326	1,66	3,07	0,60	5,72
Silicalita-1		0,0118	0,0614	0,05	0,11	0,23	0,38
MCM-22 SAR=30		0,1778	0,2398	-	6,81	6,63	13,24
MCM-22 SAR=50	4,0	0,1619	0,1542	-	3,79	4,18	8,41
MCM-22 SAR=80		0,1238	0,0811	6,57	-	2,26	8,74
Na,H-Y	7,5	0,2778	0,0548	-	9,44	3,14	12,69
H-Y		0,2402	0,0693	-	15,88	15,93	30,32
L	7,1	0,0266	0,0139	1,74	0,35	0,78	2,95

PARTE II - ESTUDOS DE LIBERAÇÃO PROLONGADA NOS SISTEMAS RINCOFOROL/ZEÓLITOS

5.2 ESTUDOS REALIZADOS COM O RINCOFOROL COMERCIAL

A estrutura 3D obtida para a molécula de rincoforol pode ser visualizada na Figura 59. A maior distância internuclear verificada foi de 8,82 Å, que corresponde ao comprimento da cadeia do rincoforol, e um diâmetro de 2,18 Å, e o volume molar de $152,4 \pm 3,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

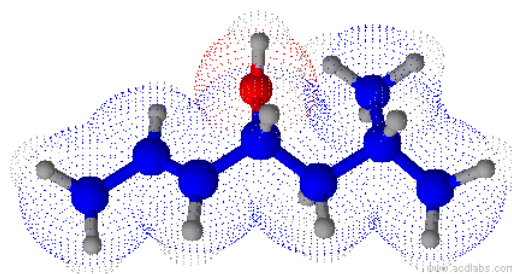


Figura 59 – Estrutura 3D do rincoforol gerada pelo ACDLABS 12.0™.

As dimensões do rincoforol são compatíveis com os diâmetros das janelas de acesso nos poros dos zeólitos em estudo, como pode ser visto na Tabela 26, exceto nas cavidades β (sodalita) do zeólito Y.

Tabela 26 – Propriedades dos sistemas de canais e/ou cavidades presentes nos zeólitos em estudo

Zeólito	Sistema de canais e/ou cavidades	Dimensionalidade	Janela de acesso (Å)
ZSM-5	Canais retos	1D	5,3 x 5,6
(MFI)	Canais sinusoidais	2D	5,1 x 5,5
MCM-22	Canais sinusoidais	2D	4,0 x 5,9
(MWW)	Supercavidades	3D	4,0 x 5,4
Y	Cavidades α	3D	7,5
(FAU)	Cavidades β	3D	2,5
L (LTL)	Canais retos	1D	7,1

Essa comparação sugere que estes zeólitos são materiais promissores no preparo de dispositivos de liberação prolongada do rincoforol, sendo necessário investigar o processo de adsorção e estabilidade do feromônio adsorvido, bem como

as taxas de liberação em condições isotérmicas, a fim de verificar a aplicabilidade em campo.

5.2.1 Caracterização do Rincoforol

5.2.1.1 Cromatografia à gás

A Figura 60 apresenta os cromatogramas obtidos para amostras pura e comercial do rincoforol. Verifica-se que o rincoforol comercial apresenta tempo de retenção de 12,22 min, coincidindo com o pico do cromatograma do rincoforol padrão. Os picos anteriores a 3,8 min referem-se aos sinais do solvente. No entanto, os picos adicionais observados no cromatograma do rincoforol comercial referem-se às impurezas, possivelmente produtos de degradação e/ou resíduos de síntese.

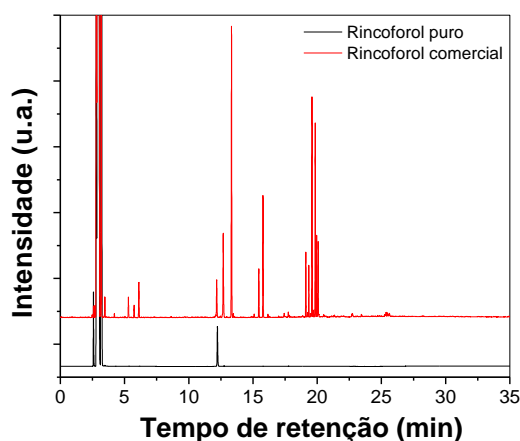


Figura 60 – Cromatograma para o rincoforol puro e comercial.

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

A Figura 61 mostra o espectro de infravermelho obtido para o rincoforol comercial.

A banda forte e larga centrada em 3442 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo O – H, em forte interação intermolecular via ligação de hidrogênio com outras moléculas do rincoforol ou de água.¹⁶³

As bandas fortes verificadas em torno de 2957 , 2926 e 2870 cm^{-1} são decorrentes da presença do estiramento C-H.¹⁶³ A banda em 2957 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupo metila; enquanto que a banda em 2870 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico em – CH₃. A banda em 2926 cm^{-1} é

associada ao estiramento assimétrico do grupo metileno e um ombro em 2853 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento simétrico desse grupo.¹⁶⁴

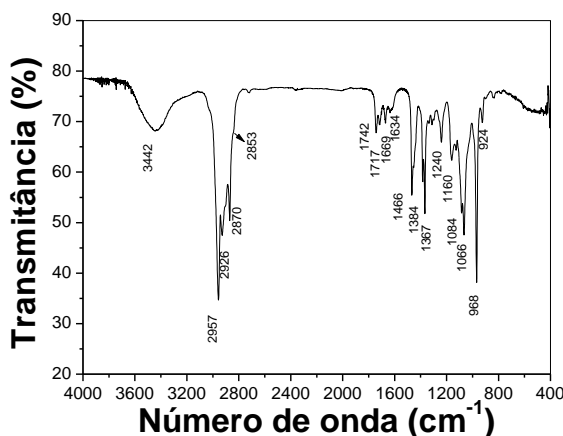


Figura 61 – Espectro infravermelho do rincoforol comercial.

A presença do grupo carbonila é evidenciada através das bandas observadas na região entre 1820 e 1620 cm^{-1} .¹⁶³ Como o rincoforol não possui carbonila em sua estrutura (Figura 13), mais uma vez a presença de impurezas, resultantes da oxidação do grupo OH do álcool; pode ser confirmada. A banda em 1742 cm^{-1} é frequentemente atribuída à α -halocetonas.¹⁶⁴ Esta banda sugere a presença de impurezas contendo bromo, uma vez que compostos orgânicos contendo bromo são utilizados na síntese do rincoforol.⁶⁹ A banda em 1717 cm^{-1} é característica de estiramento de cetonas alifáticas saturadas.¹⁶⁴

A banda em 1669 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo $\text{C} = \text{C}$ de olefina *trans* dissustituída, característica do rincoforol.^{163,164}

A banda em 1634 cm^{-1} refere-se à deformação angular da molécula de água e confirma a presença de água como contaminante no rincoforol comercial.

A banda em 1466 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular (vibração “tesoura”) do grupo CH_2 ;¹⁶³ enquanto que as bandas observadas em 1384 cm^{-1} e 1367 cm^{-1} referem-se ao *doublet* presente em ligações $\text{C} - \text{H}$ quando dois grupos metilas estão ligadas em um mesmo átomo de carbono.¹⁶⁴

As bandas fortes na região entre 1200 - 1000 cm^{-1} referem-se aos estiramentos $\text{C}-\text{O}$ de álcoois, éteres, ésteres e etc. No entanto, a absorção em 1067 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$) é compatível com um álcool secundário α -insaturado,^{163,164} apresentada pelo rincoforol.

A deformação $\text{C}-\text{H}$ fora do plano em 968 cm^{-1} indica a presença da olefina *trans* dissustituída.^{72,163}

As demais bandas que não foram identificadas foram atribuídas à impurezas resultantes da degradação do rincoforol ou à resíduos de síntese, como verificado por cromatografia a gás.

5.2.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Uma vez que o ponto de ebulição do rincoforol não é descrito na literatura, a técnica de DSC foi utilizada para se tentar determinar esse ponto. No entanto, a medida do ponto de ebulição utilizando-se essa técnica encontra dificuldades. A principal dificuldade nas medidas de DSC de substâncias voláteis, como o rincoforol, surge primariamente devido à grande razão superfície/volume dos cadinhos de DSC. Como o rincoforol é uma substância muito volátil, uma fração da fase condensada deverá evaporar para satisfazer o equilíbrio vapor-líquido. Esta evaporação deverá ser controlada pela área superficial, pelo volume do espaço de vapor e pela pressão de vapor do rincoforol. O que ocorre é que dificilmente esse equilíbrio se estabelece, pois o volume de espaço de vapor é muito grande.

Essa dificuldade ainda é amplificada devido à necessidade do gás de purga pelo equipamento. Assim, a vazão de purga pode arrastar frações da substância mesmo em baixas temperaturas, causando picos endotérmicos largos e, frequentemente, depleção da amostra antes da temperatura real de ebulição ser alcançada. Então, a utilização de cadinho hermeticamente selado elimina a remoção do material pela purga e reduz o volume disponível a um nível em que somente uma pequena quantidade evaporada satisfaz o equilíbrio vapor-líquido.¹⁶⁵

Para a determinação do ponto de ebulição do rincoforol, a amostra pura foi utilizada e o perfil DSC pode ser visto na Figura 62.

A partir da análise da Figura 62 é possível verificar que auto-pressurização não ocorreu com o rincoforol, pois o perfil obtido não apresentou nem picos largos, nem picos múltiplos, eventos característicos que ocorrem quando cadinhos inapropriados são utilizados.¹⁶⁵ Além disso, não foi observado ruptura do cadinho.

A Figura 62 mostrou um evento endotérmico em 150,1°C (T_{onset}) que pode ser associado ao ponto de ebulição do rincoforol. Entretanto, para confirmar essa atribuição é necessário garantir que o rincoforol não sofra degradação nessas condições.

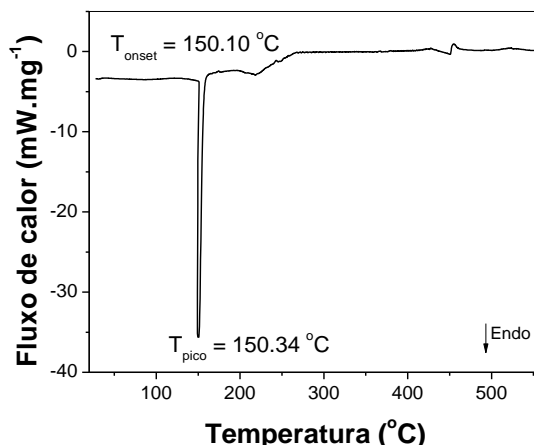


Figura 62 – Curva DSC do rincoforol puro obtida nas seguintes condições experimentais: massa \approx 2 mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.2.1.4 Estudo da degradação térmica do rincoforol

A Figura 63 mostra o perfil da curva TG para o rincoforol puro. Nas condições estudadas, é observado que o rincoforol é estável somente até aproximadamente $69 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir dessa temperatura a decomposição térmica se inicia e ocorre em três etapas, finalizando em $270 \text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massa total.

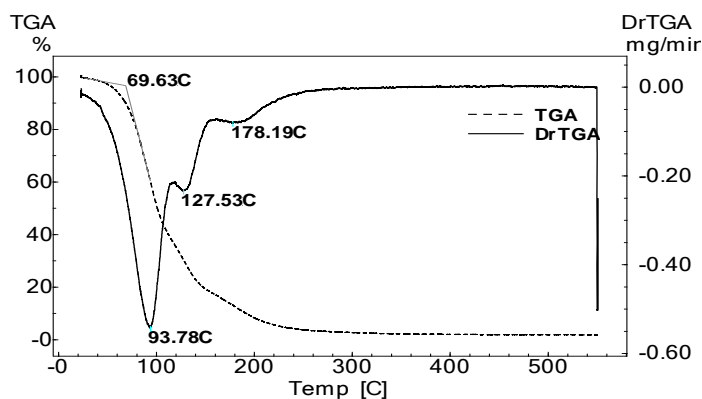


Figura 63 – Curva TG para o rincoforol puro, nas seguintes condições experimentais: massa \approx 17,5 mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Dessa forma, o evento endotérmico verificado em $150,1 \text{ }^\circ\text{C}$ na curva DSC não pode ser atribuído ao ponto de ebulição do rincoforol, pois ocorreu degradação em baixas temperaturas, sugerindo que tal evento seja referente ao ponto de ebulição do produto de degradação.

Para confirmar a presença do rincoforol após cada evento de perda de massa verificada no perfil TG, uma amostra pura foi submetida a três diferentes programações de temperatura na termobalança (90 , 120 e $170 \text{ }^\circ\text{C}$), seguidas de

análise GC-FID (item 4.3.1.1, pág. 86). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 64.

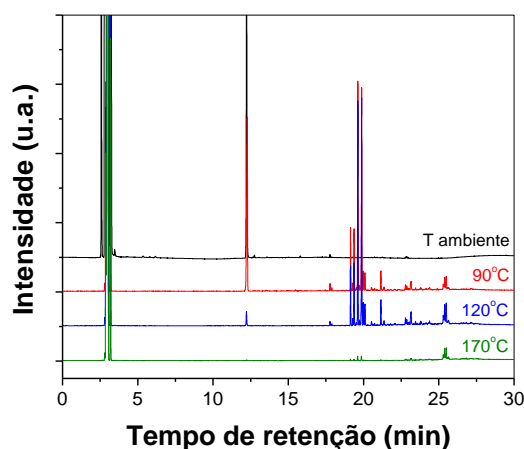


Figura 64 – Cromatogramas do rincoforol puro após tratamento térmico.

Comparando os cromatogramas do rincoforol puro obtido à temperatura ambiente e após tratamento térmico a 90 °C na Figura 64, picos de produtos de degradação já estão bastante evidentes para tempos de retenção maiores que 16 min. Após a amostra ser submetida à temperatura até 120 °C, o pico do rincoforol decresce em intensidade, mas os picos dos produtos de degradação ainda são os mesmos. Após aquecimento até 170 °C, o pico em 12,221 min já não é mais detectado, indicando que o rincoforol foi totalmente degradado ou vaporizado. Como os picos referentes aos produtos de degradação também diminuem de intensidade, mas não surgem novos picos, pode-se afirmar que todos os produtos estão sendo volatilizados nesta temperatura.

Um aspecto interessante pode ser verificando quando se compara o rincoforol puro submetido à degradação de 120 °C (Figura 64) com o rincoforol comercial (Figura 60). Picos adicionais podem ser observados no cromatograma do rincoforol comercial anterior ao pico do rincoforol (entre 4 e 6,5 minutos). Posteriormente ao pico do rincoforol, o cromatograma também apresentou picos que não coincidem com produtos de degradação térmica. Essas observações indicam que o rincoforol não só apresentou impurezas devido à degradação térmica, mas também impurezas devido ao resíduo de síntese e/ou reações paralelas, possivelmente com a luz e/ou oxigênio do ar.

5.2.2 Estudos de evaporação do rincoforol

Com a finalidade de investigar os parâmetros que influenciam na evaporação do rincoforol comercial, uma série de experimentos utilizando a termogravimetria foi conduzida em condição isotérmica para temperaturas abaixo de 69 °C, que foi a temperatura acima da qual se observa degradação do rincoforol.

5.2.2.1 Influência da temperatura

A influência da temperatura na velocidade de evaporação foi estudada utilizando-se massa de aproximadamente 23 mg. Essa massa foi determinada após estudos prévios, pois durante todo o período isotérmico em que a amostra foi submetida à ação da temperatura, o cadinho permaneceu coberto com a amostra, evitando influência da área superficial.

A Figura 65 mostra os resultados obtidos nas temperaturas de 30, 32, 35, 38 e 40 °C. Foi observado que a velocidade de evaporação aumentou com o aumento da temperatura.

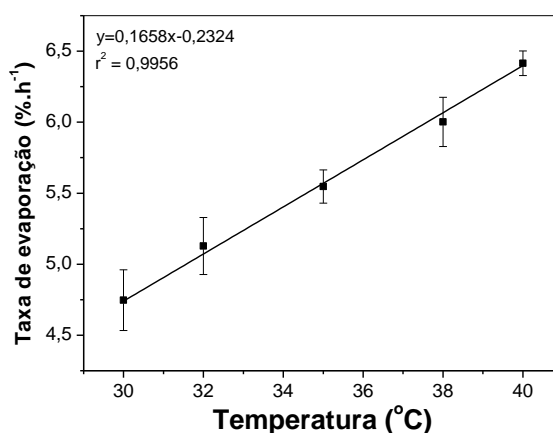


Figura 65 – Influência da temperatura na velocidade de evaporação do rincoforol comercial, nas seguintes condições experimentais: $m \approx 23$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = 2 °C min^{-1} – isotérmico durante 180 min.

Este fenômeno pode ser explicado pela equação de Clausius-Clapeyron, abaixo:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + const \quad (1)$$

em que P é a pressão da substância à temperatura absoluta T , e ΔH_{vap} é o calor latente de vaporização. Essa equação mostra que a pressão de vapor é proporcional à temperatura. Como a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura,

o rincoforol deve evaporar muito mais rapidamente em temperaturas maiores, como esperado.

A volatilidade dos compostos orgânicos é usualmente expressa em termos de sua pressão de vapor, que é a pressão de um vapor em equilíbrio com sua fase condensada em uma temperatura específica.¹⁶⁶ Price e Hawkins mostraram que é possível utilizar a termogravimetria para determinar a pressão de vapor usando a equação de Langmuir para evaporação livre.¹⁶⁷ Assim, os dados de TG podem ser substituídos na equação de Langmuir¹⁶⁶, Eq. (2), e a curva de pressão de vapor construída.

$$\frac{dm}{dt} = P\alpha \left[\frac{M}{2\pi RT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

em que (dm/dt) é a velocidade de perda de massa em função do tempo por unidade de área; P é a pressão de vapor; α é o coeficiente dado por Langmuir, e M é a massa molar da substância em questão. Na prática o valor de α é igual a 1, mas isso somente é verdadeiro para sistemas de apenas um componente.

Rearranjando a Eq. (2), tem-se:

$$P = \left[\alpha^{-1} (2\pi r)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{dm}{dt} \right)_T \right] = k' v \quad (3)$$

em que $k' = \alpha^{-1} (2\pi r)^{\frac{1}{2}}$ e é independente da temperatura e do material, e $v = (T/M)^{\frac{1}{2}} [(dm/dt)_T]$, que é dependente da temperatura e do material. Então, o k' calculado pode ser usado para estabelecer a relação entre a pressão de vapor e a temperatura.

A taxa com que a velocidade de evaporação varia com a temperatura não é exatamente conhecida para o rincoforol, porque a entalpia de vaporização não é conhecida. Então, a equação de Clausius-Clapeyron pode ser usada para estimar a entalpia de vaporização, a partir do coeficiente angular da curva.¹⁶⁶ A substituição da Eq. (3) na Eq. (1) mostra que o valor de v é proporcional a pressão. Assim, é possível escrever a Eq. (4) como um método alternativo para o cálculo de ΔH_{vap} :

$$\ln v = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + const \quad (4)$$

O valor determinado por esses cálculos para o rincoforol foi de 24,25 kJ.mol⁻¹.

A evaporação é um processo de ordem zero. Então, a velocidade de perda de massa em condições isotérmicas deverá ser constante quando a área superficial é

constante.¹⁶⁷ Na Figura 66 as curva TG e DTG no modo isotérmico podem ser verificadas. Uma pronunciada variação na velocidade de perda de massa foi observada na curva DTG durante o aquecimento dinâmico, seguida por uma pequena variação no aquecimento isotérmico. Isto mostra que qualquer solvente residual, usado durante a síntese do rincoforol, pode estar presente, já que a evaporação é somente influenciada pela pressão atmosférica, área superficial e temperatura.

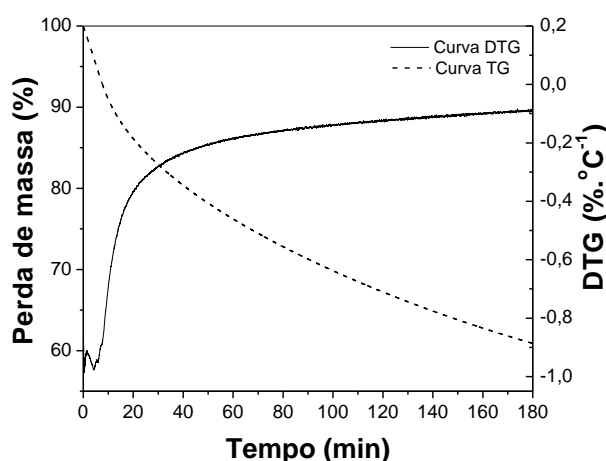


Figura 66 – Evaporação do rincoforol à 40°C obtida nas seguintes condições experimentais: $m \approx 23$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ – isotérmico durante 180 min.

A energia de ativação para a evaporação do rincoforol foi calculada a partir dos dados de perda de massa, usando a equação de Arrhenius (Eq. (5)):¹⁶⁶

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

em que k é o coeficiente de evaporação em um temperatura específica (T), em Kelvin; R é a constante dos gases ideais; A , é o coeficiente pré-exponencial; e E_a é a energia de ativação. O coeficiente de evaporação (k) pode ser obtido da razão entre a velocidade de evaporação e a área da seção transversal da superfície do cadinho.¹⁶⁸ A curva de Arrhenius e os coeficientes de evaporação encontrados no estudo da influência da temperatura estão mostrados na Figura 67 e Tabela 27, respectivamente.

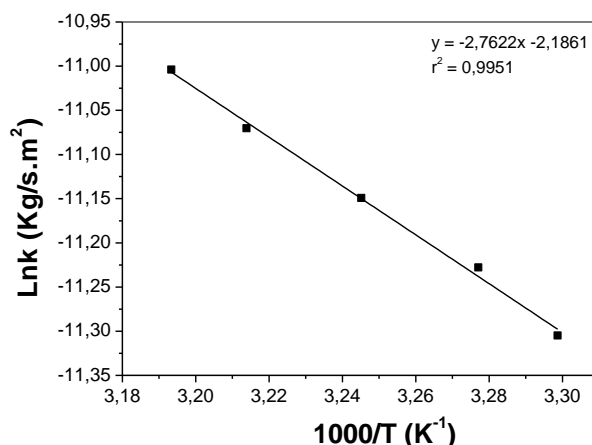


Figura 67 – Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação do processo de evaporação do rincoforol.

Tabela 27 – Coeficiente de evaporação (k) para o rincoforol

Temperatura (°C)	Taxa de evaporação (Kg.s ⁻¹)	K (Kg.s ⁻¹ .m ⁻²)
30	3,0431x10 ⁻¹⁰	1,2311x10 ⁻⁵
32	3,2874x10 ⁻¹⁰	1,3299x10 ⁻⁵
35	3,5562x10 ⁻¹⁰	1,4387x10 ⁻⁵
38	3,8479x10 ⁻¹⁰	1,5567x10 ⁻⁵
40	4,1127x10 ⁻¹⁰	1,6638x10 ⁻⁵

Considerando a inclinação da curva de Arrhenius (Figura 67), Eq. (5), a energia de ativação calculada para o processo de evaporação do rincoforol foi de 22,97 kJ.mol⁻¹. Na maioria dos casos, a energia de ativação para o processo de evaporação se aproxima no limite do valor da entalpia de vaporização.¹⁶⁸ A diferença observada no caso do rincoforol foi de apenas 5,3%.

5.2.2.2 Influência da massa da amostra

Para verificar como o tamanho da amostra afeta a velocidade de evaporação do rincoforol, quatro diferentes massas foram avaliadas. Os resultados estão ilustrados abaixo, na Figura 68.

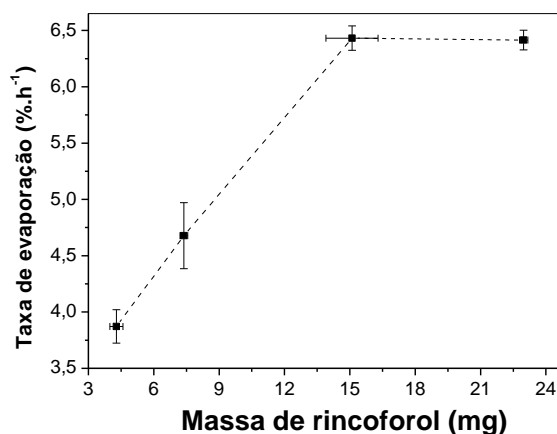


Figura 68 – Efeito da massa da amostra na velocidade de evaporação do rincoforol a 40 °C obtidas nas seguintes condições experimentais: vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento = 2 °C min⁻¹ – isotérmico durante 180 min.

Baseado nos dados da Figura 68, há uma relação linear entre a massa da amostra e a velocidade de evaporação, expressa em (%)_{perda}·h⁻¹, até aproximadamente 15 mg. A partir desse ponto a massa da amostra não tem influência sobre a velocidade de evaporação. Esse fato pode ser explicado considerando a área superficial do cadinho. Para amostra inferiores a 15 mg, não se observa a formação de uma monocamada de líquido formada no fundo do cadinho e a velocidade de evaporação é influenciada pela área superficial.

5.2.2.3 Influência da vazão de purga

A influência da vazão de N₂ na evaporação do rincoforol foi avaliada e os resultados estão apresentados na Figura 69.

Os dados de velocidade de evaporação do rincoforol resultante da variação da vazão de N₂ foram ajustados com a finalidade de verificar a tendência da curva. A partir da Figura 69, pode ser verificado que a velocidade de evaporação do rincoforol aumenta não linearmente com o aumento da vazão de N₂ até aproximadamente 78 mL min⁻¹. Este fato pode ser explicado porque alguma fração da fase condensada deverá evaporar para alcançar o equilíbrio vapor-líquido devido a sua pressão de vapor. Quando o gás de purga é usado, uma fração considerável da amostra é removida do forno impedindo que moléculas de rincoforol no estado gasoso atinjam o equilíbrio, permitindo o aumento da transferência de massa. Entretanto, esse efeito é significativo até certo limite, quando a vazão de gás é alta o suficiente para remover tanto quanto possível a fase gasosa da amostra confinada no forno.

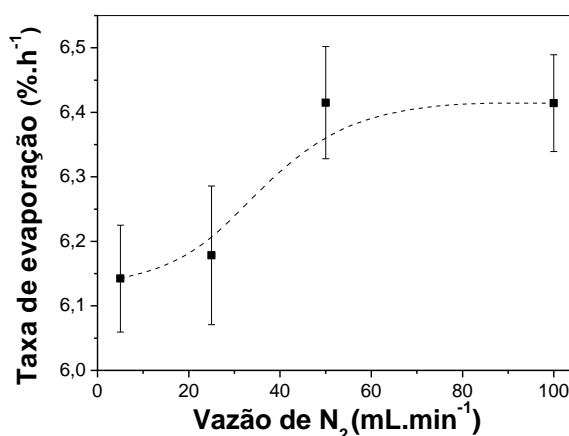


Figura 69 – Efeito da vazão de N₂ na velocidade de evaporação do rincoforol à 40°C avaliado nas seguintes condições experimentais: m ≈ 23 mg, razão de aquecimento = 2 °C min⁻¹ – isotérmico durante 180 min.

5.3 ADSORÇÃO DO RINCOFOROL NOS ZEÓLITOS

5.3.1 Determinação da capacidade de adsorção

Como o método proposto por Ciola¹³⁵ para a determinação da capacidade de adsorção de rincoforol no zeólito foi aplicado em quantidade muito pequena de amostra (aproximadamente 50 mg, devido à disponibilidade limitada de materiais e feromônio), a dificuldade de detecção do ponto final da titulação possivelmente implicou em erros significativos. No entanto, como o método foi utilizado apenas com a finalidade de se estimar a massa de rincoforol que adsorvida ao zeólito não atingisse a saturação, esses possíveis erros não invalidam os testes realizados. A Tabela 28 mostra os resultados obtidos para todos os materiais.

Tabela 28 – Capacidade de adsorção de rincoforol nos zeólitos por titulometria

Material	Capacidade de adsorção (%)
ZSM-5 SAR=30	30,2
ZSM-5 SAR=50	24,7
ZSM-5 SAR =80	29,1
Silicalita-1	28,1
MCM-22 SAR=30	42,2
MCM-22 SAR=50	24,5
MCM-22 SAR=80	37,6
Zeólito H-Y (ácido)	37,8
Zeólito Na,H-Y (sódico)	43,3
Zeólito L	47,6

Para os testes de liberação do feromônio é desejável empregar um valor suficientemente abaixo do limite de saturação, para que uma mesma massa de rincoforol seja empregada em todas as amostras de zeólitos. O valor definido para os testes foi de 10%.

5.3.2 Caracterização dos sistemas rincoforol-zeólito

5.3.2.1 Características visuais

Imediatamente após a adsorção com rincoforol, os materiais zeolíticos não apresentaram qualquer alteração visual. No entanto, uma semana após observou-se que algumas amostras apresentaram coloração laranja, conforme descrito na Tabela 29.

Tabela 29 – Características visuais apresentadas pelos materiais zeolíticos uma semana após a adsorção com rincoforol

Estrutura do zeólito	Amostra	Coloração do material	
		Antes da adsorção	Após a adsorção
MFI	ZSM-5 SAR=30	Branco	Branco
	ZSM-5 SAR=50	Branco	Laranja escuro
	ZSM-5 SAR=80	Branco	Laranja escuro
	Silicalita-1 MFI	Branco	Branco
MWW	MCM-22 SAR=30	Bege	Laranja escuro
	MCM-22 SAR=50	Bege	Laranja escuro
	MCM-22 SAR=80	Bege	Laranja claro
FAU	H-Y	Branco	Branco
	Na,H-Y	Branco	Branco
LTL	Zeólito L	Branco	Branco

A coloração laranja apresentada para a maioria dos zeólitos da família MFI e para todos da família MWW indica que houve interação química entre o suporte zeolítico e o rincoforol. Entretanto, testes adicionais devem ser realizados para caracterizar tais interações.

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

Os espectros de infravermelho obtidos para o rincoforol adsorvido nos zeólitos foram comparados com espectro do rincoforol comercial e com o espectro do material zeolítico utilizado, com a finalidade de identificar uma possível diferença que

explique as modificações observadas visualmente. A Figura 70 mostra essa comparação para todos zeólitos estudados.

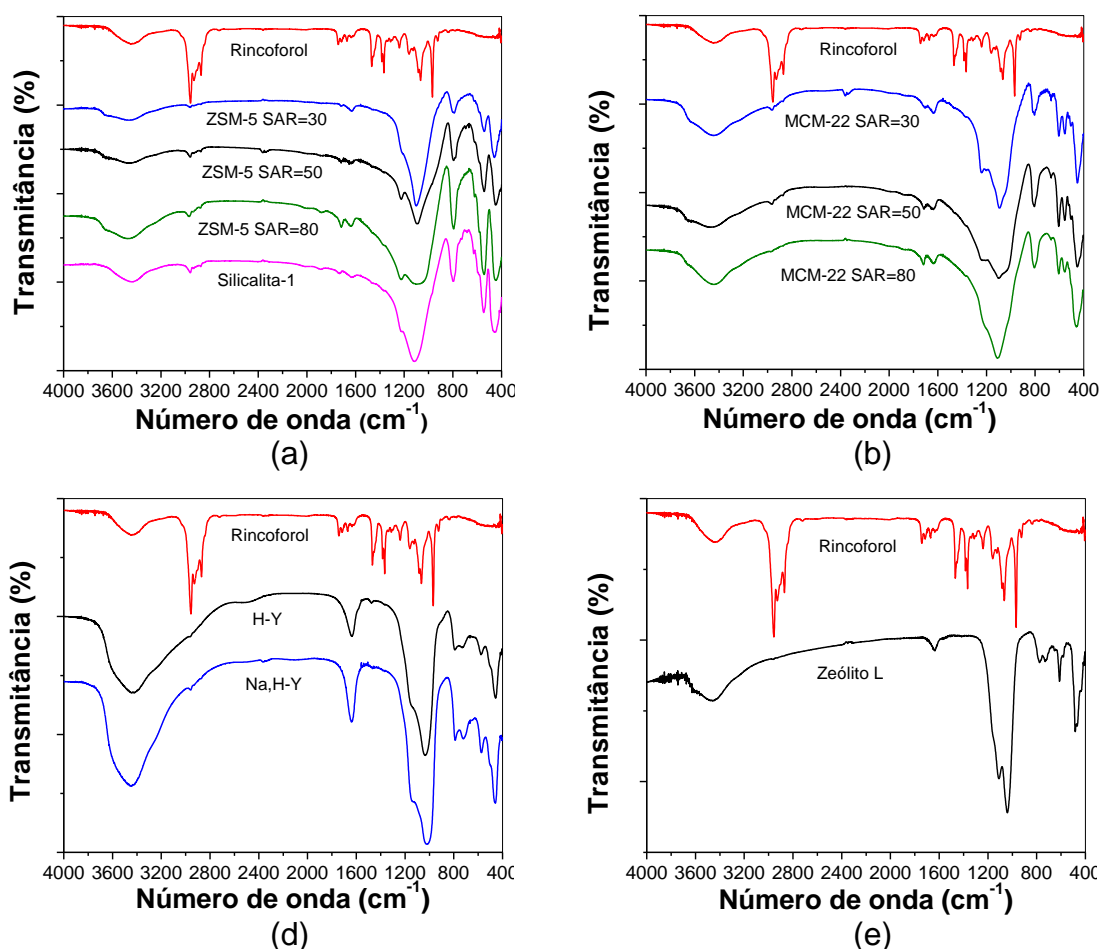


Figura 70 – Comparação entre os espectros de infravermelho obtido para o rincoforol comercial, zeólito e rincoforol adsorvido nos zeólitos da família MFI: (a) ZSM-5 SAR=30, (b) ZSM-5 SAR=50, (c) ZSM-5 SAR=80, e (d) Silicalita-1.

Na Figura 70 verifica-se que há uma grande diferença na intensidade das bandas estruturais dos zeólitos em relação ao rincoforol. Principalmente na região entre 1300 e 400 cm^{-1} , onde as bandas dos zeólitos são bem definidas e intensas, a contribuição do rincoforol não é percebida. Apesar disso, alguns aspectos podem ser citados a partir da análise de FTIR realizada com o rincoforol adsorvido nos zeólitos:

- i. As bandas referentes ao estiramento C – H (em torno de 2900 cm^{-1}) do rincoforol foram observadas como bandas muito fracas em quase todos os espectros obtidos para o rincoforol adsorvido nos zeólitos;
- ii. Uma banda fraca em aproximadamente 1720 cm^{-1} foi observada em todos os materiais que apresentaram coloração modificada após a adsorção. Esta banda indica a presença de carbonila e, portanto, sugere a presença de produtos de degradação. A conjugação entre a ligação do grupo olefínico C

= C e a carbonila C = O pode ser uma das causas da mudança de coloração;

- iii. As bandas referentes aos grupos CH₂ e CH₃ geminadas (1466 e 1365 cm⁻¹) aparecem como bandas muito fracas em todas as amostras.

Os resultados foram inconclusivos, pois não foi possível observar uma banda característica do rincoforol nos espectros da Figura 70.

5.3.2.3 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

Como a técnica de espectroscopia no infravermelho não foi elucidativa no que se refere às diferenças de interações do rincoforol com materiais zeolíticos, a técnica de termogravimetria foi utilizada. A Figura 71 mostra as curvas DTG obtidas para o rincoforol comercial e rincoforol adsorvido nos zeólitos.

Como já discutido anteriormente (item 5.2.1.4, pág. 131), o rincoforol é estável somente até aproximadamente 69 °C, mas os estudos por cromatografia mostraram que até aproximadamente 120 °C ainda é possível verificar sua presença na amostra. Logo, no perfil DTG do rincoforol comercial, pode-se atribuir o pico em torno de 77 °C à volatilização do rincoforol. No entanto, este pico está parcialmente sobreposto ao pico de 109 °C, que pode ser atribuído à degradação térmica do rincoforol. Observa-se ainda um pico em 140 °C, também atribuído a produtos de degradação ou resíduos de síntese.

Nas curvas TG/DTG de rincoforol adsorvido sobre os zeólitos, a presença do pico em torno de 77 °C pode ser tomada como um indicativo da presença de água ou rincoforol fisissorvidos nos canais e/ou cavidades do zeólito, enquanto o pico na temperatura ambiente refere-se à dessorção de água ou rincoforol fisissorvidos na superfície externa dos cristalitos. Uma atribuição mais rigorosa do pico em aproximadamente 77 °C com base em dados de cromatografia será discutida adiante.

Picos evidenciados em temperaturas maiores sugerem forte interação do rincoforol com a rede zeolítica ou ainda produtos de degradação. Correlacionando esta atribuição com os dados da Tabela 29, é possível verificar que a coloração laranja foi observada principalmente nas amostras que apresentam produtos de degradação.

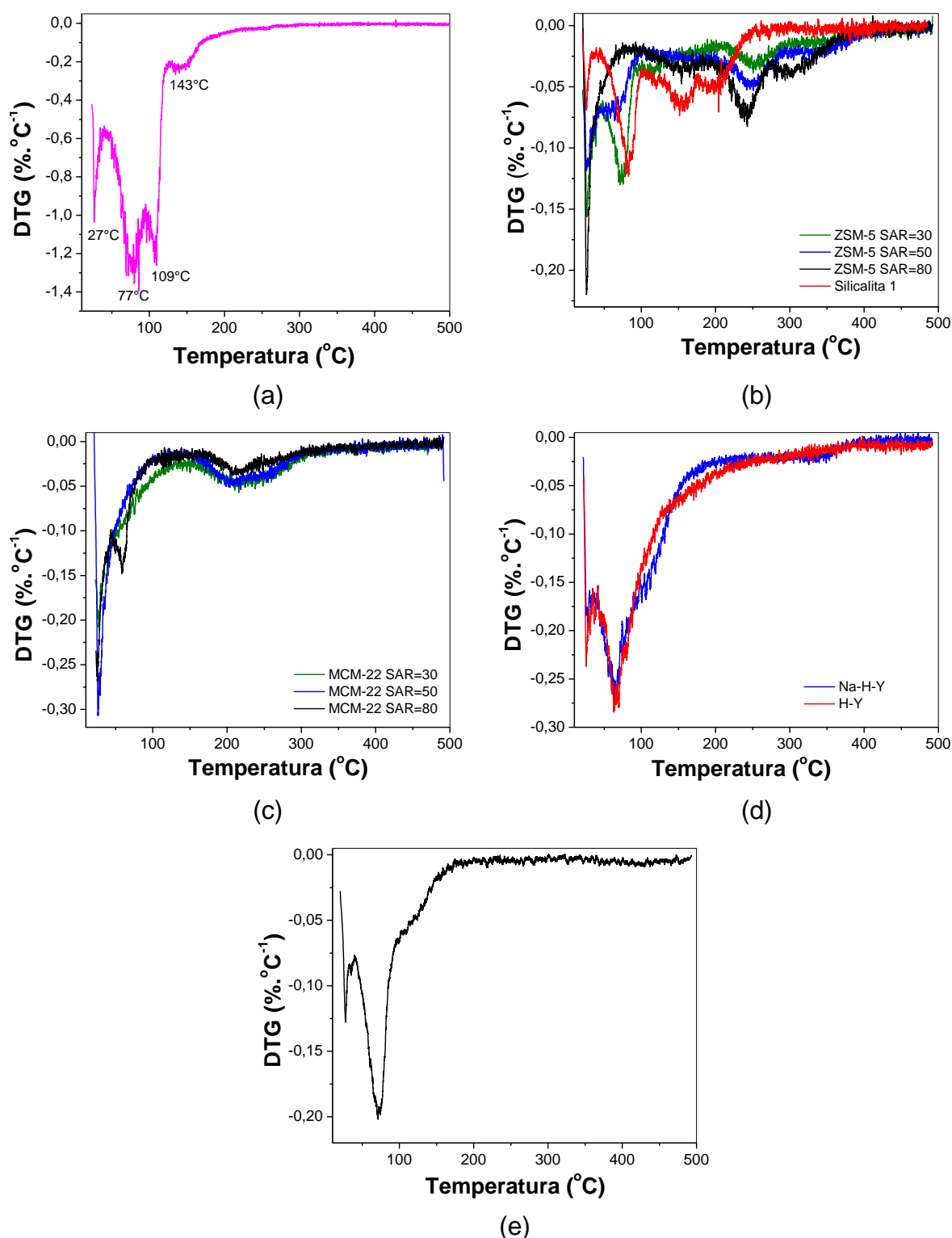


Figura 71 – Curvas DTG obtida para (a) rincoforol comercial, (b) rincoforol adsorvido nos zeólitos da família MFI, (c) rincoforol adsorvido nos zeólitos da família MWW, (d) rincoforol adsorvido nos zeólitos da família FAU e, (e) rincoforol adsorvido no zeólito L. Condições: $m \approx 7$ mg, vazão de N_2 de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento = 2 $^{\circ}C$ min^{-1} .

Para a família MFI, observa-se que o pico em 77 $^{\circ}C$ decresce com o aumento da razão SiO_2/Al_2O_3 de 30 a 80, à medida que os picos em temperaturas superiores

aumentam de intensidade. Na amostra de rincoforol adsorvido na silicalita 1, por outro lado, o pico associado a espécies fisissorvidas nos canais e/ou cavidades está levemente deslocado para temperaturas maiores (≈ 83 °C). Por outro lado, os picos referentes ao rincoforol em forte interação com a rede zeolítica e/ou produtos de degradação são observados em temperaturas mais baixas do que nas amostras contendo alumínio na rede, sugerindo que os sítios ácidos dos zeólitos desempenham importante papel nos mecanismos de liberação e degradação do rincoforol.

Os resultados para a família MWW parecem seguir uma tendência oposta. À medida que aumenta a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 a 80, observa-se o aumento do pico em baixas temperaturas e diminuição dos picos em temperaturas maiores. Todos os materiais da família MWW apresentaram coloração laranja, sugerindo que estes materiais não são adequados para estudos de liberação prolongada do rincoforol.

Resultados bem mais interessantes foram observados para os sistemas rincoforol-zeólito Y e rincoforol-zeólito L. Tais materiais não apresentaram picos em temperatura alta, sugerindo que o rincoforol está presente principalmente em fraca interação com a rede do zeólito. Esse comportamento sugere a degradação não está ocorrendo ou está ocorrendo mais lentamente e em uma menor extensão. É importante ressaltar que nos zeólitos da família FAU, a substituição do próton (H-Y) pelo cátion sódio (Na,H-Y) não afetou significativamente o mecanismo de dessorção térmica do rincoforol, sendo observados os perfis das curvas DTG praticamente idênticos.

Os valores de perda de massa total encontrados nas curvas TG do material zeólito-rincoforol puderam ser correlacionados com os valores de massa de rincoforol adicionado ao zeólito. A Tabela 30 mostra a compilação desses resultados. Pode-se distribuir a perda de massa nos sistemas rincoforol/zeólitos em três grandes etapas: i) da temperatura ambiente até aproximadamente 48°C, referente ao rincoforol fisissorvido na superfície externa dos cristalitos dos zeólitos; ii) de 48 °C até aproximadamente 100 °C, devido a dessorção do rincoforol fisissorvido nos poros e/ou cavidades dos zeólitos; e iii) de 100 °C até aproximadamente 500 °C, atribuída ao rincoforol em forte interação com a rede do zeólito e/ou de produtos de degradação formados por transformação química nos sítios ácidos do zeólito.

Os resultados da Tabela 30 sugerem que a adsorção de rincoforol, ou dos produtos de degradação gerados pela interação com os zeólitos, removeram total ou parcialmente a água de hidratação que estava presente no material calcinado, pois os valores de perda de massa total são maiores que os teores nominais de rincoforol, mas menores que a soma entre os teores de água e do feromônio. No caso dos zeólitos Y, os erros são maiores devido à maior área superficial e maior hidrofiliabilidade da rede, cuja razão molar é $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,8$.

Tabela 30 – Informações obtidas da curva TG das amostras de zeólito-rincoforol

Amostra	H ₂ O (%) ^a	Rincoforol (%) ^b	Perda de massa (%)			total (%)	Erro (%)
			Etapa I	Etapa II	Etapa III		
ZSM-5 SAR=30	6,71	11,07	2,29 (T _{amb.} – 47,3°C)	3,99 (47,3 – 95,5°C)	7,41 (95,5 – 491,8°C)	12,69	1,62
ZSM-5 SAR=50	7,89	9,69	2,01 (T _{amb.} – 47,3°C)	2,65 (47,3 – 96,9°C)	7,95 (96,9 – 491,8°C)	12,61	2,92
ZSM-5 SAR=80	5,41	10,96	-	3,68 (T _{amb.} – 93,4°C)	9,68 (93,4 – 491,8°C)	13,36	2,40
Silicalita-1	1,37	11,29	0,66 (T _{amb.} – 41,7°C)	3,78 (41,7 – 103,5°C)	6,64 (103,5 – 491,8°C)	11,08	0,21
MCM-22 SAR=30	15,15	11,13	3,19 (T _{amb.} – 44,8°C)	5,19 (44,8 – 139,4°C)	6,98 (139,4 – 491,8°C)	15,36	4,23
MCM-22 SAR=50	11,76	11,32	3,86 (T _{amb.} – 43,3°C)	3,84 (43,3 – 142,6°C)	6,05 (142,6 – 491,8°C)	13,75	2,43
MCM-22 SAR=80	8,34	10,45	3,36 (T _{amb.} – 44,0°C)	5,07 (44,0 – 167,4°C)	4,08 (167,4 – 491,8°C)	12,51	2,06
Zeólito H-Y	9,05	10,20	3,20 (T _{amb.} – 41,3°C)	8,21 (41,3 – 78,4°C)	15,30 (78,4 – 491,8°C)	26,71	16,51
Zeólito Na,H-Y	23,02	11,88	2,06 (T _{amb.} – 36,1°C)	10,89 (36,1 – 89,0°C)	12,79 (89,0 – 491,8°C)	25,74	13,86
Zeólito L	8,56	9,38	1,58 (T _{amb.} – 40,4°C)	7,54 (40,4 – 103,3°C)	3,61 (103,3 – 491,8°C)	12,73	3,35

^a Determinado pelo TG do zeólito calcinado

^b Valor nominal com base na massa de rincoforol comercial adicionada.

5.2.3 Estabilidade do rincoforol adsorvido

Com a finalidade de verificar se o rincoforol permaneceu estável após a adsorção nos zeólitos, extrações com hexano foram realizadas, uma vez que o feromônio é bastante solúvel nesse solvente. Visualmente verificou-se que os extratos são incolores, indicando que os produtos de degradação que promoveram coloração em algumas amostras não possuem solubilidade em hexano e permaneceram retidos na rede zeolítica.

A Figura 72 apresenta os cromatogramas obtidos após essas extrações.

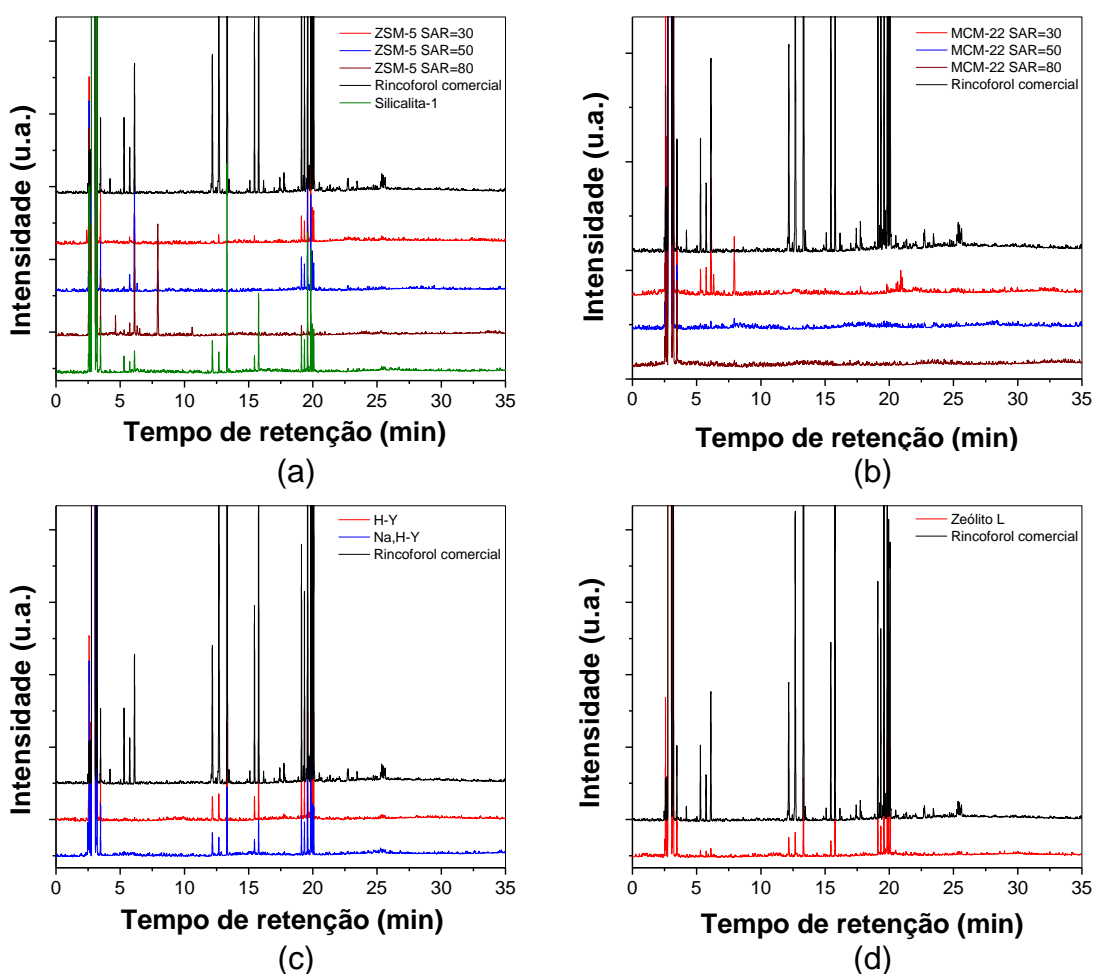


Figura 72 – Cromatogramas obtidos após extração do rincoforol dos materiais zeolíticos: (a) ZSM-5 e silicalita-1, (b) MCM-22, (c) Zeólito Y, e (d) Zeólito L.

É possível verificar que para as amostras da família MFI (Figura 72.a), somente a silicalita-1 apresentou o pico referente ao rincoforol (12,22 min). Inclusive, quase todos os picos que compõe o cromatograma do rincoforol comercial foram observados no extrato obtido a partir da silicalita-1. Este resultado sugere que os picos observados entre 100 e 255 °C são devidos ao rincoforol e seus produtos de decomposição em interação fraca com a rede do zeólito.

Para os zeólitos ZSM-5, não se observou pico do rincoforol nos cromatogramas. Isto ocorre porque a força de interação hexano-rincoforol é menor que a força de interação rincoforol-zeólito, ou ao fato de que o rincoforol adsorvido foi convertido a outros produtos. No entanto, a coloração laranja destes materiais após a adsorção do feromônio sugere que houve reação química e não apenas uma interação forte com a rede do zeólito. Este resultado também sugere que o pico em 77 °C observado no DTG é devido à água fisissorvida e não ao rincoforol fisissorvido, pois nesse caso a interação com a rede zeolítica seria fraca o suficiente para que o feromônio pudesse ser extraído pelo hexano.

Por outro lado, à medida que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, surge um novo pico em 7,91 min, sugerindo que o rincoforol está sofrendo transformação química em contato com o zeólito. Além disso, para a amostra do zeólito ZSM-5 SAR=80, surge um novo pico em 4,59 min no cromatograma, sugerindo que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ influencia a seletividade na conversão do rincoforol a outros produtos. Nesta amostra também não se observam produtos de degradação com tempo de retenção maior que 18 min, sugerindo que a adsorção destes produtos, que já estão presentes no rincoforol comercial, não é favorecida sobre este material e, portanto, devem ser menos polares.

O rincoforol também não foi observado nos cromatogramas dos extratos obtidos com os zeólitos da família MWW, cujas amostras apresentaram coloração laranja (Figura 72.b). Na amostra MCM-22 SAR=30 dois novos picos em 6,29 e 7,91 min, indicando a presença de outras substâncias não presentes no rincoforol comercial e confirmando a transformação química do rincoforol em contato com estes materiais. As amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 não apresentam picos no cromatograma, exceto os referentes ao solvente.

Analisando os cromatogramas obtidos para os zeólitos da família FAU (Figura 72.c), verifica-se a presença do pico do rincoforol (12,22 min), e também de picos adicionais que coincidem com algum pico presente no cromatograma do rincoforol comercial. No entanto, os picos entre 5 e 6,25 min não estão presentes nos cromatogramas dos zeólitos Y. Não houve diferença qualitativa entre os zeólitos Y na forma ácida e sódica. Não se observaram picos sugestivos de transformação química do rincoforol.

O perfil cromatográfico obtido para a extração do rincoforol a partir do zeólito L (Figura 72.d) foi muito semelhante ao da silicalita-1. O pico do rincoforol, em 12,22

min, também foi observado; e todos os picos adicionais coincidem com picos do rincoforol comercial.

Contudo, dentre os materiais testados, apenas a silicalita-1, os zeólitos Y em ambas as formas (ácida e sódica) e o zeólito L conservaram, pelo menos, parte do rincoforol adsorvido. Qualitativamente, estas amostras apresentaram melhores perfis de recuperação quando comparados ao rincoforol comercial. No entanto, testes de recuperação quantitativa precisam ser realizados para que se identifique o melhor material em relação à integridade do rincoforol puro.

5.2.4 Estudos de Liberação do Rincoforol

Como já mencionado na revisão de literatura (item 3.10, pág. 61), diversos são os métodos que podem ser utilizados para avaliar a taxa de liberação de feromônios. Dentre eles, a termogravimetria se destaca por ser uma técnica *in vitro* que permite caracterizar de forma rápida os perfis de liberação controlada a partir de sistemas matriciais.⁹ Sendo assim, os zeólitos que mantiveram o rincoforol após o processo de adsorção foram analisados por termogravimetria no modo isotérmico e a média das triplicatas das curvas obtidas durante 600 minutos foram expressas em função do tempo, como ilustra a Figura 73.

A Figura 73 mostra que a silicalita 1 apresentou menor perda de massa, seguida pelo zeólito L, zeólito Y na forma ácida e zeólito Y na forma sódica. Os perfis obtidos são coerentes com a hidrofobicidade/hidrofilicidade dos zeólitos, pois a silicalita-1 possui maior hidrofobicidade (teor de água = 1,37%) em relação ao zeólito L (teor de água = 8,6%); e este por sua vez, possui maior que hidrofobicidade em relação aos zeólitos Y (teor de água no zeólito H-Y = 9%, e teor de água no zeólito Na-H-Y = 23%).

As dimensões das janelas de acesso aos poros e a complexidade dos sistemas de canais e/ou cavidades também parece influenciar a taxa de liberação do rincoforol, pois a silicalita-1 apresenta a menor janela de acesso (5,3 x 5,6 Å) e maior complexidade de canais. O zeólito L, apesar de possuir um sistema de canais mais simples quando comparado ao zeólito Y, possui janelas de acesso aos poros com menor dimensão.

As velocidades de liberação do rincoforol foram calculadas para os sistemas zeólito-rincoforol a partir das curvas termogravimétricas da Figura 73 em duas etapas. Para a primeira etapa (velocidade média inicial) considerou-se a perda de

massa a partir do término do aquecimento dinâmico (aproximadamente 7,5 minutos) até o início da tendência linear. Para a segunda etapa considerou-se a tendência linear. Os resultados estão apresentados na Tabela 31.

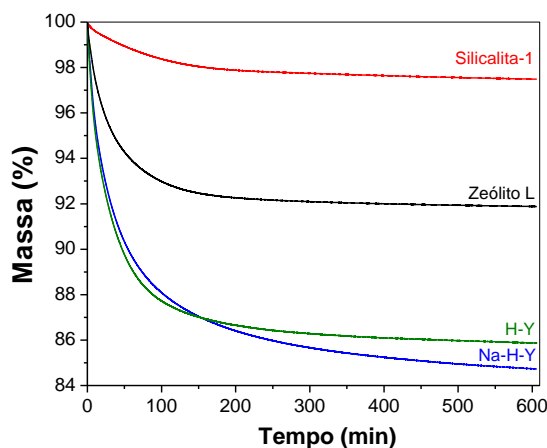


Figura 73 – Curva TG em condição isotérmica dos sistemas rincoforol/zeólitos, nas seguintes condições experimentais: $m \approx 7$ mg, vazão de N_2 de 80 mL min^{-1} , razão de aquecimento = $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e isotérmico por 10 h.

Tabela 31 – Taxas de liberação média do rincoforol a partir dos sistemas zeólito-rincoforol

Matriz	$V_{\text{média}}$ de liberação inicial ($\% \cdot \text{h}^{-1}$)	$V_{\text{média}}$ de liberação na etapa linear ($\% \cdot \text{h}^{-1}$)
Silicalita 1	0,42	$5,14 \times 10^{-2}$
Zeólito L	1,39	$4,61 \times 10^{-2}$
Zeólito H-Y	1,70	$7,09 \times 10^{-2}$
Zeólito Na,H-Y	1,47	$13,48 \times 10^{-2}$

Considerando que nas mesmas condições de análise o rincoforol comercial apresentou velocidade média de evaporação inicial de $5,54 \text{ } \%. \text{h}^{-1}$ e velocidade média de evaporação na etapa linear de $1,66 \text{ } \%. \text{h}^{-1}$, todos os materiais avaliados se mostraram promissores na utilização como matriz de liberação prolongada.

Além disso, como a velocidade de liberação inicial é uma informação importante para sistemas matriciais, uma vez que para esses sistemas é desejável que se tenha uma cinética de liberação de ordem zero⁴, a silicalita-1 foi a matriz que apresentou a menor velocidade de liberação inicial, seguida do zeólito L, zeólito Na,H-Y, e zeólito H-Y.

6 CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos nesse trabalho permitiram concluir que os zeólitos silicalita 1, zeólito L e os zeólitos Y nas formas ácida e sódica são promissores para liberação prolongada de rincoforol.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados discutidos acima podem ser sumarizados nas seguintes observações:

- (a) O rincoforol é estável somente até aproximadamente 69°C, quando a decomposição se inicia, ocorrendo em três etapas, atingindo perda total de massa em 270 °C;
- (b) Análises termogravimétricas no modo isotérmico permitiram calcular a velocidade de evaporação do rincoforol comercial, bem como sua entalpia de vaporização, coeficiente de vaporização e energia de ativação;
- (c) Houve forte interação química entre o rincoforol e os sítios ácidos do zeólitos ZSM-5 e MCM-22, nas razões SAR=30, 50 e 80, promovendo a degradação do feromônio e inviabilizando o uso desse material como matriz para liberação prolongada do feromônio;
- (d) A maior hidrofobicidade da matriz zeolítica contribui para maior retenção do rincoforol;
- (e) A topologia MFI, por ser constituída de sistemas complexos de canais e possuir menor janela de acesso aos poros, favoreceu a retenção do rincoforol;
- (f) Não se observa uma relação clara entre a taxa de liberação e a acidez dos materiais zeolíticos;
- (g) Observa-se boa correlação entre a taxa de liberação inicial e o diâmetro da janela de acesso da rede zeolítica;
- (h) A combinação entre a acidez e a complexidade da rede porosa é fundamental para a compreensão do porquê da degradação do rincoforol sobre os zeólitos ZSM-5 e MCM-22:
 - Embora muito ácido, e com rede porosa complexa, no zeólito Y predomina o efeito do diâmetro da janela de acesso;
 - No caso da silicalita-1, apesar do pequeno diâmetro de poro ($\approx 5\text{Å}$) e alta complexidade da rede porosa, não existem sítios ácidos em quantidade suficiente para promover reações que levem à degradação do rincoforol;

- No caso do zeólito L, a acidez é baixa. O sistema poroso é unidimensional e, portanto, a taxa de liberação reflete principalmente o diâmetro da janela de acesso.

Assim, os resultados obtidos nesse trabalho permitiram selecionar zeólitos com potencial uso como matrizes para liberação do rincoforol. No entanto, estudos posteriores, tais como os descritos abaixo, se fazem necessários para que os zeólitos silicalita 1, zeólito L e zeólito Y possam ser aplicados como *dispensers* visando o controle do *R. palmarum* na agricultura:

- (a) Estabilidade (tempo de prateleira) do rincoforol puro e do rincoforol adsorvido nas matrizes zeolíticas;
- (b) Identificação dos produtos de degradação gerados devido à degradação térmica;
- (c) Identificar a natureza dos sítios ácidos que promovem a degradação do rincoforol nos zeólitos ZSM-5 e MCM-22;
- (d) Recuperação quantitativa do rincoforol a partir das matrizes zeolíticas;
- (e) Estudos de liberação de longa duração (em câmara de aeração, por exemplo) que permitam quantificar o rincoforol liberado em condições mais próximas das encontradas no campo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PEREIRA, L. G. B. Feromônios: Uma alternativa no controle insetos-praga. Disponível. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTUw>>. Acesso em: 15 mar. 2011.
- 2 CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS. Corma, A., Muñoz-Pallares, J., Primo-Yufer, E. Production of semiochemical emitters having a controlled emission speed which are based on inorganic molecular sieves. US Pat. 6.432.476 B1, 13 ago. 2002.
- 3 HENNESSY, P. **Microparticle dispensers for the controlled release of insect pheromones**. 2003. 125f. Dissertação - College of Environmental Science and Forestry, State University of New York, Syracuse, 2003.
- 4 MUÑOZ-PALLARES, J., CORMA, A., PRIMO, J., PRIMO-YUFERA, E. Zeolites as pheromone dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4801-4807, 2001.
- 5 TAKAHASHI, R. M., ASSIS, O. B. G. Obtenção de vidros porosos para uso como dispositivo de liberação de feromônios. **Cerâmica**, v. 54, p. 462-465, 2008.
- 6 CORK, A., DE SOUZA, K., HALL, D. R., JONES, O. T., CASAGRANDE, E., KRISHNAIAH, K., SYED, Z. Development of PVC-resin-controlled release formulation for pheromones and use in mating disruption of yellow rice stem borer, *Scirpophaga incertulas*. **Crop Protection**, v. 27, p. 248-255, 2008.
- 7 ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Química nova**, v. 32, p. 722-731, 2009.
- 8 ZADA, A., FALACH, L., BYERS, J. A. Development of sol-gel formulations for slow release of pheromones. **Chemoecology**, v. 19, p. 37-45, 2009.

9 STIPANOVIC, A. J., HENNESSY, P. J., WEBSTER, F. X., TAKAHASHI, Y.

Microparticle dispensers for the controlled release of insect pheromones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2301-2308, 2004.

10 PLOTTERGHER, F.; RIBEIRO, C. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química. **Comunicado Técnico online/Embrapa Instrumentação**, 107, 2009. Disponível em: <http://www.cnpdia.embrapa.br/_publicacoes_normal.html#CT2009>. Acesso em: 17 mar. 2011.

http://www.cnpdia.embrapa.br/_publicacoes_normal.html#CT2009.

Acesso em: 17 mar. 2011.

11 BENTO, J. M. S. Feromônios. In: WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE “PRAGAS DA CANA-DE-AÇÚCAR”, 2007, Piracicaba. Disponível em:

<http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Bento.pdf> Acesso em 17 mar 2011.

12 GONÇALVES, G. B. **Identificação de constituintes voláteis das glândulas salivares de machos de *Ceratitis capitata* e *Anastrepha obliqua* (Diptera: Tephritidae) e de seu hospedeiro *Averrhoa carambola* L.** 2005. 107f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2005.

13 FLINT, H. M.; DOANE, C. C. Understanding semiochemicals with emphasis on insect sex pheromones in integrated pest management programs. **Agron**, Rehovot.

Disponível em: <<http://www.agron.co.il/en/Semiochemicals.aspx>>. Acesso em: 06 jul 2011.

14 SUCKLING, D. M. Issues affecting the use of pheromones and other semiochemicals in orchards. **Crop Protection**, v. 19, p. 677-683, 2000.

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

16 WEIHMANN, S. W.; LIBURD, O. E. Mating disruption and attract-and-kill as reduced-risk strategies for control of grape root borer *VITACEA POLISTIFORMIS* (LEPIDOPTERA: SESIIDAE) in Florida vineyards. **Florida entomologist**, v.89, p. 245-249, 2006.

17 PILI, R. A.; ZARBIN, P. H. G. Editorial. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, 2000.

18 PATLAK, M.; BAKER, T.; BERENBAUM, M.; CARDÉ, R.; EISNER, T.; MEINWALD, J.; ROELOFS, W.; WOOD, D. Insect pheromones. Mastering communication to control pests. Beyond Discovery: The Path from Research to Human Benefit. Disponível em:
<<http://www.beyonddiscovery.org/includes/DBFile.asp?ID=1060>> Acesso em: 26 abr 2011.

19 THOMSON, D. R.; GUT, L. J.; JENKINS, J. W. Pheromones for insect control: strategies e successes. In: Hall, F. R.; Menn, J. J. **Biopesticides: Use and delivery**. Humana Press Inc.: Totowa, 1999. cap.21, p. 385-412.

20 MYERS, J. H.; SAVOIE, A.; RANDEN, E. Eradication and pest management. **Annual review of entomology**, v. 43, p. 471-491, 1998.

21 TORRES, J. B.; RUBERSON, J. R. Manejo de pragas do algodoeiro na América do norte em relação ao Brasil. In: Congresso Brasileiro do Algodão, 5., 2005, Salvador. Disponível em:
<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/publicacoes/trabalhos_cba5/332.pdf>
> Acesso em: 08 jul. 2011.

22 Boll Weevil Eradication. **United States Department of Agriculture – Animal and Plant Health Inspection Service**, mar. 2007. Disponível em:
<http://www.aphis.usda.gov/publications/plant_health/content/printable_version/faq_boll_weevil_07.pdf> Acesso em: 08 jul. 2011.

23 BYERS, J. A. Chemical ecology of bark beetles in a complex olfactory landscape. In: Lieutier, F.; Day, K. R.; Battisti, A.; Grégoire, J.; Evans, H. F. **Bark and wood boring insects in living trees in Europe, a synthesis**. 2. ed. Springer: Dordrecht, 2007. cap.8, p.89-134.

24 CHARLTON, R. E.; WYMAN, J. A.; McLAUGHLIN, J. R.; DU, J. -W.; ROELOFS, W. L. Identification of sex pheromone of tomato pinworm, *Keiferia lycopersicella* (Wals.). **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, p. 175-183, 1991.

25 WELTER, S. C.; PICKEL, C.; MILLAR, J. G.; CAVE, F.; STEENWYK, R. A.; DUNLEY, J. Pheromone mating disruption offers selective management options for key pests. **California Agriculture**, v. 59, p. 16-22, 2005.

26 ZARBIN, P.; CORRÊA, A. Feromônios contra pragas. **Revista Eco 21**, ed. 37, 1998. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=901>>. Acesso em 20 abr. 2011.

27 JONES, O. Current Worldwide use of pheromones and other semiochemicals. In: CONFERENCE ON PHEROMONES, FOOD LURE, TRAPS AND BIOLOGICAL CONTROL:ALTERNATIVES FOR THE 21ST CENTURY,2., 2009, Murcia. Disponível em: <<http://www.feromonasmurcia.es/ingles/files/textosing/mesa%20redonda/MR-7%20O%20JONES%20USO%20FEROMONAS%20EN%20EL%20MUNDO%20IN.pdf>> Acesso em 02 ago. 2011.

28 FERREIRA, L. T. Os semioquímicos no controle de pragas e vetores de doenças. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 22, p. 4-7, 2001.

29 Commercialisation of semiochemicals. **Crop Protection Monthly**, 28 mar. 2002. Disponível em: <<http://www.crop-protection-monthly.co.uk/samples.htm>> Acesso em 02 ago. 2011.

30 CORK, A. Technical support for SME supplying pheromone-based pest control Technologies in South Asia. Disponível em:

<http://www.dfid.gov.uk/r4d/PDF/Outputs/CropProtection/R8413_FTR.pdf> Acesso em 02 ago. 2011.

31 ONU. World population prospects: The 2010 revision. Disponível em:
<<http://esa.un.org/unpd/wpp/Excel-Data/population.htm>> Acesso em: 03 set. 2011.

32 IBGE. Sinopse preliminar do censo demográfico 2000. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/sinopse_preliminar/Censo2000sinopse.pdf> Acesso em: 03 set. 2011.

33 IBGE. Sinopse do censo demográfico 2010. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/sinopse.pdf>> Acesso em: 03 set. 2011.

34 IBGE. Censo agropecuário 2006. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/agropecuario.pdf>> Acesso em: 03 set. 2011.

35 LOURENÇO, J. C.; LIMA, C. E. B. Evolução do agronegócio brasileiro, desafios e perspectivas. **Observatorio de la Economía Latinoamericana**, v. 118, 2009.
Disponível em: <<http://www.eumed.net/cursecon/ecolat/br/09/clbl.htm>> Acesso em: 04 set. 2011.

36 IBGE. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Disponível em:
<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?t=2&z=t&o=26&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1>> Acesso em: 15 set. 2011.

37 EMBRAPA. Dois em um: inovação para o manejo da lagarta-enroladeira e da mariposa oriental na cultura da macieira. Disponível em:
<<http://www.cnpuv.embrapa.br/noticias/2006/2006-07-17a.html>> Acesso em: 19 set. 2011.

38 KOVALESKI, A. *Cydia pomonella*. **Cultivar Grandes Culturas**, v. 7, p. 19-21, 1999.

39 WEINZIERL, R.; HENN, T. Insect attractants and traps. In: **Alternatives in insect pest management: Biological & Biorational Approaches**. Urbana: University of Illinois, 1991. cap. 3, p. 33-52.

40 CLARK, S.; GILREIN, D. Pheromone traps for insect pest management. Disponível em: <<http://ccesuffolk.org/assets/Horticulture-Leaflets/Pheromone-Traps-For-Insect-Pest-Management.pdf>> Acesso em: 23 set. 2011.

41 HELLMANN, C.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Design of pheromone releasing nanofibers for plant protection. **Polymers for advanced technologies**, v. 22, p. 407-413, 2011.

42 TIBONI, A. **Utilização de vidros porosos como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos visando controle de pragas na agricultura**. 2007. 106f. Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

43 HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F. J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J.; LOGNAY, G. The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnology, Agronomy, Society and Environment (BASE)**, v. 15, p. 459-470, 2011.

44 PHERO TECH INC. (Delta, Canada). David A. Wakarchuck. Composite polymer matrices for controlled release of semiochemicals. US n. 5.750.129, 12 mai. 1998.

45 SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD., (Tokyo, Japan). Akira Yamamoto; Ryuichi Saguchi; Shigehiro Nagura. Sustained-release pheromone dispenser. US n. 4.923.119, 8 mai. 1990.

46 CORK, A. A pheromone manual, Chatham Maritime ME4 4TB, UK.

47 Forestry and Agriculture Lure Types. Disponível em: <<http://contech-inc.com/products/luretypes/>> Acesso em: 20 out. 2011.

48 CORK, A.; HALL, D. R.; MULLINGS, J. L.; JONES, O. T. A new PVC resin formulation for controlled release of insect pheromones. In: Proceedings of the 16th International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials, Chicago, USA, pp. 9–10.

49 YOSHA, I.; SHANI, A.; MAGDASSI, S. Slow release of pheromones to the atmosphere from gelatin-alginate beads. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, p. 8045-8049, 2008.

50 ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. out/dez, p. 27-36, 1997.

51 BASF Aktiengesellschaft, (Ludwigshafen, Germany). Ulrich Neumann; Ernst Buschmann; Ulrich Kiessling; Guenter Renz. Dispenser for the controlled release of pheromones. US n. 5.316.148, 31 mai. 1994.

52 RYAN, M. F. Pheromones in plant protection. In: _____. **Insect Chemoreception: Fundamental and Applied**. 1. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. cap.9, p. 256-279.

53 BOLDA, M.; THOMAS, H. Using pheromone based twist ties for the management of light brown apple moth in strawberries. Disponível em: <<http://cesantacruz.ucdavis.edu/?start=6&blogtag=light%20brown%20apple%20moth&blogasset=16664>> Acesso em 08 nov. 2011.

54 BASF SE, (Ludwigshafen, Germany). Sven Harmsen; Werner Heck; Klaus Renner. Pheromone dispenser. US n. 20110266361, 11 mar. 2011.

55 Immanuel J. Wilk. Methods and devices for controlled release. EP 0194896 (A2), 17 set 1986.

56 BEND RESEARCH, INC. (Bend, USA). Controlled-release dispenser. Richard W. Baker; Yasuo Ninomiya. US n. 4.445.641, 8 jan. 1982.

57 HELSEN, H. H. M.; BLOMMERS, L. H. M. An attempt to prevent mating of the mullein bug *Campylomma verbasci* (Heteroptera: Miridae) in Dutch apple orchards. **Proceedings of the Section Experimental and Applied Entomology of the Netherlands Entomological Society**, v. 12, p. 65-69, 2001.

58 Phero Tech Inc, (Delta, Canada). David A. Wakarchuk. Composite polymer matrices for controlled release of semiochemicals . US n. 5.750.129, 12 mai. 1998.

59 SCHMIDT, B. C.; ROLAND, J.; WAKARCHUK, D. Evaluation of synthetic pheromones for monitoring forest tent caterpillar (Lepidoptera: Lasiocampidae) populations. **Environmental Entomology**, v. 32, p. 214-219, 2003.

60 RYAN, M. F. Pheromones in plant protection. In: _____. **Insect Chemoreception: Fundamental and Applied**. 1.ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. cap. 9, p. 256-279.

61 KONG, X. Z.; GU, X.; ZHU, X.; ZHANG, Z. Spreadable dispersion of insect sex pheromone capsules, preparation via complex coacervation and release control of the encapsulated pheromone component molecule. **Biomedical Microdevices**, v. 11, p. 275-285, 2009.

62 HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F. J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J.; Lognay, G. The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnology, Agronomy, Society and Environment**, v. 15, p. 459-468, 2011.

63 ONUFRIEVA (Tcheslavskaia), K. S. O.; BREWSTER, C. C.; THORPE, K. W.; SHAROV, A. A.; LEONARD, D. S.; REARDON, R. C.; MASTRO, V. C.; SELLERS, P.; ROBERTS, E. A. Effects of the 3M™ MEC Sprayable Pheromone® formulation

on gypsy moth mating success. **Journal of Applied Entomology**, v. 132, p. 461-468, 2008.

64 DUBEY, R.; SHAMI, T. C.; Bhasker Rao, K. U. Microencapsulation technology and applications. **Defence Science Journal**, v. 59, p. 82-95, 2009.

65 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, p. 1365-1371, 2007.

66 MIHOU, A. P.; MICHAELAKIS, A.; KROKOS, F. D.; MAZOMENOS, B. E.; COULADOUROS, E. A. Prolonged slow release of (Z)-11-hexadecenyl acetate employing polyurea microcapsules. **Journal of Applied Entomology**, v. 131, p. 128-133, 2007.

67 HOLANDA, J. S.; ALVES, M. C. S.; CHAGAS, M. C. M. **Cultivo do coqueiro no Rio Grande do Norte**. Natal: EMPARN, 2008. Disponível em: <http://www.emparn.rn.gov.br/contentproducao/aplicacao/emparn/arquivos/pdf/cartilh_a_cultivo%20no%20coqueiro.pdf> Acesso em: 21 set. 2011.

68 Sistema de produção para a cultura do coqueiro. **Sistemas de Produção**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2002. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/download/SP1.pdf>> Acesso em: 21 set. 2011.

69 NAVARRO, D. M. A. F.; MURTA, M. M.; DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, R. R.; SANT'ANA, A. E. G. Aspectos práticos relacionados ao uso do rincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo. **Química Nova**, v. 25, p. 32-36, 2002.

70 SOUZA, O. P.; MELO, B.; MANCIN, C. A. Cultura do coqueiro. Disponível em: <<http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/coqueiro.html>> Acesso em: 04 out. 2011.

71 SÁNCHEZ-SOTO, S.; NAKANO, O. Registro de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) no Estado do Mato Grosso do Sul. **Neotropical Entomology**, v. 31, p. 659-660, 2002.

72 ROCHAT, D.; MEILLOUR, P. N., STEBAN-DURAN, J. R.; MALOSSE, C.; PERTHUIS, B.; MORIN, J.; DESCOINS, C. Identification of pheromone synergists in American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum*, and attraction of related *Dynamis borassi*. **Journal of Chemical Ecology**, v. 26, p. 155-185, 2000.

73 European and Mediterranean Plant Protection Organization. **Data sheets on quarantine pests – *Rhynchophorus palmarum***. Disponível em: <http://www.eppo.org/QUARANTINE/insects/Rhynchophorus_palmarum/DS_Rhynchophorus_palmarum.pdf> Acesso em: 21 set. 2011.

74 Pest and Diseases Image Library, Bugwood.org

75 Disponível em: <<http://www.cabi.org/isc/?compid=5&dsid=47473&loadmodule=datasheet&page=481&site=144>> Acesso em: 21 set. 2011.

76 Disponível em: <<http://www.flickr.com/photos/picudodelapalma/3860669846/sizes/z/in/photostream/>> Acesso em: 22 set. 2011.

77 MOURA, J. I. L.; BENTO, J. M. S.; SOUZA, J.; VILELA, E. F. Captura de *Rhynchophorus palmarum* (L.) pelo uso de feromônio de agregação associado a árvore-armadilha e inseticida. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 26, 1997.

78 WARSICK, D. R. N. Principais características do Anel-vermelho e Murcha-de-fitomonas. **Comunicado Técnico 38**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2005. Disponível em: <http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2005/cot-38.pdf> Acesso em: 22 set. 2011.

79 Disponível em: <http://itp.lucidcentral.org/id/palms/symptoms/Red_Ring.htm>
Acesso em: 22 set. 2011.

80 Disponível em:

<<http://www.plantwise.org/?dsid=47035&loadmodule=plantwiseditasheet&page=4270&site=234>> Acesso em: 22 set. 2011.

81 DUARTE, A. G.; LIMA, I. S. Eficiência de diferentes taxas de liberação do feromônio de agregação na captura de *Rhynchophorus palmarum*, L. (Coleóptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, p. 217-221, 2001.

82 JAFFÉ, K.; SÁNCHEZ, P.; CERDA, H.; HERNÁNDEZ, J. V.; JAFFÉ, R.; URDANETA, N.; GUERRA, G.; MARTÍNEZ, R.; MIRAS, B. Chemical ecology of the palm weevil *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: curculionidae): Attraction to host plants and to a male-produced aggregation pheromone. **Journal of Chemical Ecology**, v. 19, p. 1703-1720, 1993.

83 OEHLISCHLAGER, A. C.; PIERCE, H. D.; MORGAN, Jr.; MORGAN, B.; WIMALARATNE, P. D. C.; SLESSOR, K. N.; KING, G. G. S. Chirality and field activity of rhynchophorol, the aggregation pheromone of the american palm Weevil. **Naturwissenschaften**, 79, p. 134-135, 1992.

84 DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NAVARRO, D. M. A. F.; SANT'ANA, A. E. G. Captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (coleoptera: curculionidae) em armadilhas iscadas com o feromônio de agregação e compostos voláteis de frutos do abacaxi. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, p. 81-84, 2003.

85 TIGLIA, E. A.; VILELA, E. F.; MOURA, J. I. L.; ANJOS, N. Eficiência de armadilhas com feromônio de agregação e cana-de-açúcar na captura de *Rhynchophorus palmarum* (L.). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 27, p. 177-183, 1998.

86 CHINCHILLA, C. M.; OEHLSCHLAGER, A. C. Capture of *Rhynchophorus palmarum* in traps baited with the male-produced aggregation pheromone. **ASD Oil Palm Papers**, v. 5, p. 1-8, 1992.

87 OEHLSCHLAGER, A. C.; CHINCHILLA, C. M.; GONZALES, L. M.; JIRON, L. F.; MEXZON, R.; MORGAN, B. Development of a pheromone-based trapping system for *Rhynchophorus palmarum* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 86, p. 1381-1392, 1993.

88 OEHLSCHLAGER, A. C.; McDONALD, R. S.; CHINCHILLA, C. M.; PATSCHKE, S. N. Influence of a pheromone-based mass-trapping system on the distribution of *Rhynchophorus palmarum* (Coleoptera: Curculionidae) in oil palm. **Environmental Entomology**, v. 24, p. 1005-1012, 1995.

89 EUROPEAN AND MEDITERRANEAN PLANT PROTECTION ORGANIZATION. Data sheets on quarantine pests: *Rhynchophorus palmarum*. **Bulletin OEPP/EPPO Bulletin**, v. 35, p. 468-471, 2005.

90 HERNÁNDEZ, J. V.; CERDA, H.; JAFFÉ, K.; SÁNCHEZ, P. Localización del hospedero, actividad diaria y optimización de las capturas del picudo del cocotero *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: curculionidae) mediante trampas inocuas. **Agronomía tropical**, v. 42, p. 211-225, 1992.

91 INTERACTA QUÍMICA LTDA. Passo a passo da armadilha do *Rhynchophorus palmarum*. Disponível em: <<http://www.interactaquimica.com.br/index.php?opc=passos>> Acesso em: 03 ago. 2012.

92 Ferreira, J. M. S. Sistema de captura do *Rhynchophorus palmarum* com armadilha tipo pet. Disponível em: <http://wwwcpatc.embrapa.br/publicacoes_2007/f_02_2007.pdf> Acesso em: 03 ago. 2012.

93 TOMASZEWSKA, E.; HEBERT, V. R.; BRUNNER, J. F.; JONES, V. P.; DOERR, M.; HILTON, R. Evaluation of pheromone release from commercial mating disruption dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 2399-2405, 2005.

94 CORMA, A.; MOLINER, M.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; SERNA, P.; FEMENIA, B.; PRIMO, J.; GARCÍA, H. Biomimetic synthesis of microporous and mesoporous materials at room temperature and neutral pH, with application in electronics, controlled release of chemicals, and catalysis. **New Journal of Chemistry**, v. 32, p. 1338-1345, 2008.

95 ATTERHOLT, C. A.; DELWICHE, M. J.; RICE, R. E.; KROCHTA, J. M. Controlled release of insect sex pheromones from paraffin wax and emulsions. **Journal of Controlled Release**, v. 57, p. 233-247, 1999.

96 CUTHBERT, R. A.; PEACOCK, J. W.; WRIGHT, S. L.; Emission characteristics of elm bark beetle aggregation attractants from controlled-release dispensers. Research paper NE-532. Broomall, PA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, North-eastern Forest experiment Station, p. 1-11, 1983.

97 FURNISS, M. M.; YOUNG, J. W. Controlled release formulations of Douglas-fir beetle anti-aggregative pheromone, 3-methyl-2-cyclohexen-1-one. US Pat. 4.170.631, 09 oct. 1979.

98 HENDERSON, S. E.; CURRAN, D. T.; ELSON, C. M. Negatively charged chitosan derivative semiochemical delivery system. US Pat. 5.645.844, 08 jul. 1997.

99 AIREY, M.; JANOUSEK, A.; KLEIN, E.; WATKINS, S. D. Use of dibutyl malate as insect attractant. US Pat. 5.770.189, 23 jun. 1998.

100 MITTERDORFER, J. Method for producing a granulate impregnated with a pheromone. WO Pat. 2011091450, ago. 2011.

-
- 101 SYNGENTA BIOLINE LTD. **Technical sheet: Trapline zentinel® TuAb45.** Disponível em: <[http://www.syngenta.com/global/bioline/SiteCollectionDocuments/Products/B79%20-%20Zentinel%2045%20\(Pheromone-%20Tuta%20absoluta\).pdf](http://www.syngenta.com/global/bioline/SiteCollectionDocuments/Products/B79%20-%20Zentinel%2045%20(Pheromone-%20Tuta%20absoluta).pdf)> Acesso em: 07 ago. 2012.
- 102 SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28, p. 65-78, 2007.
- 103 BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido** 2011. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- 104 BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.
- 105 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.
- 106 MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio** 2004. 236f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 107 FAUSTINO, G. R. **Síntese de zeólitos e sua peletização** 2010. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.
- 108 SOUSA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano** 2007. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

109 MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas pelo seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 2, 2001.

110 BARROS, I. C. L. **Estudo e aplicação dos sistemas ZSM-5 contendo nióbio** 2007. 146f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

111 WITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionic**, v. 131, p. 175-188, 2000.

112 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates, and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

113 MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

114 FOLETTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, p. 210-213, 2000.

115 Disponível em: <<http://chemelab.ucsd.edu/methanol/memos/ZSM-5.html>>
Acesso em: 14 ago. 2012.

116 MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 131-145, 1999.

117 DELITALA, C.; ALBA, M. D.; BECERRO, A. I.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; MUSU, D.; FERINO, I. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 1-10, 2009.

118 MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUINET, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 55-66, 2001.

119 JUTTU, G. G.; LOBO, R. F. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, p. 9-23, 2000.

120 HE, Y. J. NIVARTHY, G. S.; EDER, F.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 207-224, 1998.

121 DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with deleyred zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.

122 NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Troca iônica no estado sólido de Európio³⁺ em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, v. 21, p. 121-124, 1998.

123 HASHIMOTO, S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, p. 19-49, 2003.

124 RIBEIRO, O. M. S. **Desenvolvimento de um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador Pt/L 2005**. 117f. Especialização (Especialização em Tecnologia de Petróleo e Gás) – Programa de Recursos Humanos a Agência Nacional de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

125 BARTL, P.; HÖLDERICH, W. F. A study of the dealumination methods for zeolite L. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, p. 279-286, p. 2000.

126 KO, Y. S.; AHN, W. S. Synthesis and characterization of zeolite L. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 20, p. 1-6, 1999.

127 HOFFMANN, S. K.; GOSLAR, J.; LIJEWSKI, S.; OLEJNICZAK, I.; JANKOWSKA, A.; ZEIDLER, S.; KOPERSKA, N.; KOWALAK, S. S_3^- radicals ϵ -cages of cancrinite and zeolite L: Spectroscopic and magnetic resonance studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 70-78, 2012.

128 RUIZ, A. Z.; BRÜHWILER, D.; BAN, T.; CALZAFERRI, G. Synthesis of zeolites L. Tuning size and morphology. **Monatshefte für Chemie**, v. 136, p. 77-89, 2005.

129 International Zeolite Association. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/High-Alumina%20ZSM-5.html>> Acesso em: 21 mar. 2011.

130 International Zeolite Association. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Silicalite-1.html>> Acesso em: 14 abr. 2011.

131 International Zeolite Association. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Linde%20Type%20L.html>> Acesso em: 25 out. 2011.

132 International Zeolite Association. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Disponível em: <<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>> Acesso em: 27 jan. 2012.

133 WEBB, P. A.; Orr, C. Analytical Methods in Fine Particle technology, Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.

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

135 CIOLA, R. Fundamentos de Catálise Heterogênea, 1^a.Ed. Editora da

Universidade de São Paulo, 1985, São Paulo.

136 FARNETH, W. E.; Gorte, R. J. Methods for characterizing zeolite acidity. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 615-635, 1995.

137 MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

138 AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1154.

139 Ali, M. A.; Brisdon, B.; Thomas, W. J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, p. 149-162, 2003.

140 JANSEN, J. C.; VAN DER GAAG, F. J.; VAN BEKKUM, H. Identification of ZSM-5 type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy. **Zeolites**, v. 4, p. 369-372, 1984.

141 DEROUANE, E. G.; DETERMMERIE, S.; GABELICA, Z.; BLOM, N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites. I. Physico Chemical properes of precursors and intermediates. **Applied Catalysis**, v. 1, p. 201-224, 1981.

142 SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, v. 43, p. 1300-1306, 2008.

143 PARKER, L. M.; BIBBY, D. M.; PATTERSON, J. E. Thermal Decomposition of ZSM-5 and Silicalite Precursors. **Zeolites**, v. 4, p. 168-174, 1984.

144 GHEZINI, R.; SASSI, M.; BENGUEDDACH, A. Adsorption of carbon dioxide at high pressure over H-ZSM-5 type zeolite. Micropore volume determinations by using the Dubinin-Raduskevich equation and the "t-plot" method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 370-377, 2008.

-
- 145 GORA, L.; SULIKOWSKI, B.; SERVICKA, E. M. Formation of structured Silicalita-I/ZSM-5 composites by a self-assembly process. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p. 316-321, 2007.
- 146 ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. Adsorption by **Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. London: Academic Press, 1999. 468 p.
- 147 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 148 RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.
- 149 RODRÍGUEZ-GONZALES, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; Simon, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 174-182, 2007.
- 150 CORMA, A.; CORELL, C.; FORNÉS, V.; KOLODZIEJSKI, W.; PÉREZ-PARIENTE, J. Infrared spectroscopy, termoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. **Zeolites**, v. 15, p. 576-582, 1995.
- 151 CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and Characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, p. 2-8, 1995.
- 152 WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 116, p. 386-393, 2008.

153 LEITE, R. C. N.; SOUSA, B. N.; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização e síntese estática da zeólita MCM-22. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0191-1.pdf> Acesso em: 06 fev 2012.

154 PINHO, P. S. D.; SILVA, M. I. P. Síntese e caracterização da zeólita MCM-22. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 8., 2009, Uberlândia. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/112922361.pdf>> Acesso em: 06 fev 2012.

155 WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 138-146, 2008.

156 NAIK, B.; GHOSH, N. N. A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 3, p. 213-224, 2009.

157 OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Material Science**, v. 6, p. 555-564, 2004.

158 BARBOSA, C. D. A. S.; GARCIA, C. A. B.; ANDRADE, A. C. S.; GARRIDO PEDROSA, A. M.; VASCONCELOS, D. F.; SOUZA, D. N. Caracterização da zeólita NH₄-Y e sua utilização na adsorção de bário de soluções sintéticas multielementares de água produzida. **Scientia Plena**, v. 7, p. 1-11, 2011.

159 HOLMBERG, B. A.; WANG, A.; NORBECK, J. M.; YAN, Y. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 59, p. 13-28, 2003.

160 BOLTON, A. P.; LANEWALA, M. A. Thermochemical reactions of ammonium-exchanged Y Zeolite and its derivatives. **Journal of catalysis**, v. 18, p. 154-163, 1970.

161 DEVAUX, A.; MINKOWSKI, C.; Calzaferri, G. Electronic and vibrational properties of fluorenone in the channels of zeolite L. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, p. 2391-2408, 2004.

162 INSUWAN, W.; RANGSRIWATANANON, K. Morphology-Controlled Synthesis of Zeolite L and Physicochemical Properties. *Engineering Journal*, Thailand, 16, feb. 2012. Disponível em: <<http://engj.org/index.php/ej/article/view/196>> Acesso em: 07 set. 2012.

163 LOPES, W. A.; Fascio, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

164 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 512 p.

165 JONES, K.; SEYLER, R. J. Differential scanning calorimetry for boiling points and vapor pressure. **NATA notes**, 2 ed., v. 26, p. 61-69, 1994.

166 SOROKINA, T. V.; DOLLIMORE, D. ALEXANDER, K. S. Evaporation of the fragrance component, cinnamyl alcohol, using simultaneous TG-DTA. **Thermochimica Acta**, v. 392, p. 315-321.

167 PRICE, D. M. Volatilization, evaporation & vapor pressure studies using a thermobalance. In: **Proceedings of the twenty-eight conference of the north america thermal analysis society**. 2000. Disponível em: <<http://www.sump4.com/publications/conf017.pdf>> Acesso em: 05 mar. 2012.

168 PHANG, P. The analysis of perfume fixatives by simultaneous TG-DTA studies.
Thermochimica Acta, v. 340-341, p. 139-146, 1999.