



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**FACULDADE DE FARMÁCIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DO  
COMPÓSITO PBAT:ZEÓLITO Y PARA APLICAÇÃO  
COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE RINCOFOROL**

**PAULO ROMANO CRUZ CORREIA**

**Salvador – BA**  
**2017**

**PAULO ROMANO CRUZ CORREIA**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DO  
COMPÓSITO PBAT:ZEÓLITO Y PARA APLICAÇÃO  
COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE RINCOFOROL**

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Janice Izabel Druzian  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ingrid Graça Ramos

Dissertação apresentada ao  
Programa de pós-graduação em  
Ciências de Alimentos, Faculdade de  
farmácia, Universidade Federal da  
Bahia, como requisito obrigatório  
para a obtenção do grau de mestre.

**Salvador - BA  
2017**

P331      Correia, Paulo Romano  
DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DO COMPÓSITO PBAT:ZEÓLITO Y PARA  
APLICAÇÃO COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE RINCOFOROL / Paulo  
Romano Correia. -- Salvador, 2017.  
86 f. : il

Orientadora: Janice Izabel Druzian.  
Coorientadora: Ingrid Graça Ramos.  
Dissertação (Mestrado - Mestrado - Programa de pós-graduação  
em Ciências de Alimentos) -- Universidade Federal da Bahia,  
Universidade Federal da Bahia, 2017.

1. Membranas. 2. Rhynchophorus palmarum. 3. Feromônio. 4.  
Embalagem. 5. Agricultura. I. Druzian, Janice Izabel. II.  
Ramos, Ingrid Graça. III. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
FACULDADE DE FARMÁCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

## TERMO DE APROVAÇÃO

PAULO ROMANO CRUZ CORREIA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO):ZEÓLITO Y PARA LIBERAÇÃO DO  
FEROMÔNIO RINCOFOROL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 31 de janeiro de 2017.

### BANCA EXAMINADORA

---

Dr<sup>a</sup>. Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia  
Orientadora

---

Dr. Artur José Santos Mascarenhas  
Universidade Federal da Bahia

---

Dr<sup>a</sup>. Itaciara Larroza Nunes  
Universidade Federal da Bahia

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo dom da vida, por estar sempre ao meu lado, iluminando meu caminho e tornando possível esta nova conquista.

Em seguida, quero agradecer a todos aqueles que sempre confiaram em mim, desde sempre:

Agradeço a minha família, em especial, aos meus pais, por terem me dado educação, valores e por terem me ensinado a correr atrás dos meus objetivos.

A minha eterna parceira Thiara Prates, pela vida compartilhada com tanto respeito, compreensão, apoio, maturidade e amor, e pelo incentivo de sempre.

A minha orientadora Janice Izabel Druzian, pelos conhecimentos passados, por acreditar no meu potencial e pelo exemplo de profissional, incrementando a minha vontade de vencer e ser o melhor.

A minha coorientadora Ingrid Graça Ramos, pela parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas do mestrado e do grupo de pesquisa do LAPESCA, pela colaboração, em especial a todos os colegas que sempre estiveram unidos a fim de fortalecer e tornar possível a realização deste estudo.

Aos professores do Programa de pós-graduação em Ciências de Alimentos.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto (processo 403224/2013-6), e pelas bolsas concedidas (ITI-B e DTI-A). Agradeço também à FAPESB pela concessão da bolsa de estudos do mestrado (BOL1631/2015).

E por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista tão importante em minha vida.

**“Quando não souberes para onde ir, olha para trás e sabe pelo menos de onde vens” (Provérbio africano).**

**O meu muito obrigado!!!**

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

<b>Figura 1.</b> Metamorfose <i>Rhynchophorus palmarum</i> . Fonte: SINDCOCO.com.br/praga.....	18
<b>Figura 2.</b> Fórmula estrutural do feromônio rincoforol.....	19
<b>Figura 3.</b> Estrutura química da FAU zeólito Y.....	20
<b>Figura 4.</b> Estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	23
<b>Figura 5.</b> Esquema de uma extrusora com suas partes funcionais.....	25
<b>Figura 6.</b> Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional.....	26

### CAPÍTULO II

<b>Figura 1.</b> Evolução anual do depósito de patentes das tecnologias.....	39
<b>Figura 2.</b> Distribuição das patentes de acordo à classificação IPC.....	40
<b>Figura 3.</b> Distribuição das patentes de acordo o país depositante. OMPI: Organização Mundial da Propriedade Intelectual.....	42
<b>Figura 4.</b> Distribuição das patentes de acordo com o tipo de depositante... ..	42
<b>Figura 5.</b> Distribuição das patentes de acordo o depositante da tecnologia. ..	43
<b>Figura 6.</b> Distribuição dos documentos de patentes por áreas de aplicação ..	44

### CAPÍTULO III

<b>Figura 1.</b> Difractogramas de raios-X das amostras (a) ZYNa-S e ZYNa-C em comparação ao padrão FAU-IZA, e (b) membranas de PBAT e PBAT/ZYC.....	58
<b>Figura 2.</b> Espectros de infravermelho: (a) ZYNa-C; e (b) Membrana de PBAT e PBAT/ZYC10,0%.....	59
<b>Figura 3.</b> Curvas TG e dTG dos precursores das membranas: (a) ZYNa-C e (b) PBAT.....	62
<b>Figura 4.</b> Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (a) ZYNa-C, (b) PBAT, (c) PBAT/ZYC1,0%, e (d) PBAT/ZYC10,0%.....	64
<b>Figura 5.</b> Influência da adição do zeólito Y nas propriedades mecânicas e de barreiras nas membranas de PBAT.....	67
<b>Figura 6.</b> Espectros de infravermelho das membranas de PBAT e PBAT/ZYC10,0% após contato de 7 dias com o rincoforol.....	69
<b>Figura 7.</b> Curvas termogravimétricas obtidas para as membranas PBAT e PBAT/ZYC10,0% após contato com o rincoforol.....	70

<b>Figura 8.</b> Percentual de rincoforol volatilizado através das membranas de PBAT, PBAT/ZYC5,0% e PBAT/ZYC10,0%.....	72
<b>Figura 9.</b> Influência da concentração do zeólito na taxa de permeabilidade das membranas PBAT/ZYC ao rincoforol.....	73
<b>Figura 10.</b> Cromatogramas obtidos após recuperação do rincoforol adsorvidos no zeólito Y.....	74



## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

**Tabela 1.** Tempo de degradação de alguns materiais quando descartados em lixões..... 22

**Tabela 2.** Liberadores utilizados para feromônios..... 28

### CAPÍTULO II

**Tabela 1.** Termos e códigos das buscas de patentes na base de dados do Espacenet..... 38

**Tabela 2.** Códigos e significado da base de dados do Espacenet..... 41

### CAPÍTULO III

**Tabela 1.** Índice de Cristalinidade (IC) e Cristalinidade relativa ao PBAT (IR) para as amostras de PBAT e PBAT/ZYC..... 58

**Tabela 2.** Comparação entre as concentrações teóricas de zeólito Y e experimentais obtidos por TG..... 63

**Tabela 3.** Valores do módulo de Young (E), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento até a ruptura ( $\epsilon$ ) das membranas de PBAT e PBAT/ZYC..... 65

**Tabela 4.** Opacidade, Umidade, Atividade de água ( $a_w$ ) e Permeabilidade ao vapor de água (PVA) das membranas de PBAT e PBAT/ZYC..... 68

**Tabela 5.** Taxa de permeabilidade ao rincoforol através das membranas durante 67 dias de estudo..... 73

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACTS

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. Objetivo Geral.....	14
2.2. Objetivos específicos.....	14

## CAPÍTULO I

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
1. Cocoicultura.....	16
2. <i>Rhynchophorus palmarum</i> .....	17
3. Controle do inseto pelo emprego de feromônio rincoforol.....	19
4. Zeólitos.....	20
5. Poli(adipato-co-tereftalato de butileno (PBAT)).....	21
6. Extrusão.....	24
7. Difusores de feromônio ( <i>dispensers</i> ).....	26
REFERÊNCIAS.....	30

## CAPÍTULO II

EMBALAGENS PARA ISCAS DE FEROMÔNIO DESTINADAS AO CONTROLE DE PRAGAS: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	34
RESUMO.....	35
ABSTRACT.....	35
1.0. INTRODUÇÃO.....	36
1.1. DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA.....	37
2.0. METODOLOGIA.....	38
3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.0. CONCLUSÃO.....	44
6.0. REFERÊNCIAS.....	45

## CAPÍTULO III

ARTIGO: DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DO COMPÓSITO PBAT:ZEÓLITO Y PARA APLICAÇÃO COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE RICONFOROL	46
RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	48
1. INTRODUÇÃO.....	49
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	51

2.1. Material.....	51
2.2. Métodos.....	51
2.2.1. Calcinação do zeólito.....	51
2.2.2. Obtenção das membranas.....	51
2.2.3. Caracterização dos zeólitos e das membranas.....	51
Difratometria de raios-X (XRD) do zeólito e das membranas.....	51
<i>Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX ED) do zeólito.....</i>	<i>52</i>
<i>Espectroscopia (FTIR) do zeólito e das membranas.....</i>	<i>52</i>
<i>Análise termogravimétrica (TG) do zeólito e das membranas.....</i>	<i>53</i>
<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</i>	<i>53</i>
<i>Espessura das membranas.....</i>	<i>53</i>
<i>Opacidade aparente.....</i>	<i>53</i>
<i>Atividade de água (aw).....</i>	<i>53</i>
<i>Permeabilidade das membranas ao vapor de água.....</i>	<i>54</i>
<i>Ensaio mecânico de tração.....</i>	<i>55</i>
2.2.4. Interação entre o rincoforol e as membranas.....	55
2.2.5. Difusão do rincoforol através das membranas.....	55
2.2.6. Interação entre o rincoforol e o zeólito.....	56
2.2.7. Análise estatística.....	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1. Caracterização do zeólito Y e membranas.....	57
3.2. Teste de interação rincoforol/membranas.....	68
3.3. Difusão do rincoforol através das membranas.....	71
3.4. Interação entre o rincoforol e o zeólito.....	74
4. CONCLUSÃO.....	75
5. AGRADECIMENTOS.....	75
6. REFERÊNCIAS.....	76
CONCLUSÃO GERAL.....	80
ANEXOS.....	81

## APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação encontra-se dividida em: Resumo; Abstract; Introdução geral; Objetivos (geral e específicos); **Capítulo I** (*Revisão bibliográfica*); **Capítulo II** (*Prospecção tecnológica: Embalagens para iscas de feromônio destinadas ao controle de pragas: uma prospecção tecnológica*); **Capítulo III** (*Artigo: Desenvolvimento de membranas do compósito PBAT:zeólito Y para aplicação como sistema de liberação de feromônio*); Conclusão geral; Anexos.

## RESUMO

A utilização de armadilhas contendo iscas com feromônios vem sendo cada vez mais empregadas no controle de pragas na agricultura. A aplicação de feromônios para gerenciamento de pragas requer uma liberação constante do ativo durante o período de captura do inseto. Além disso, para um uso eficiente, o feromônio deve ser protegido de fatores climáticos. O objetivo do estudo foi desenvolver um sistema em que o feromônio é liberado de forma controlada por difusão através da membrana de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) – PBAT, com adição de zeólito Y. Seis membranas (concentrações 0 a 10%) de zeólito Y em PBAT foram produzidas por extrusão e caracterizadas quanto às propriedades físicas, mecânicas, térmicas, de barreira e cinética de liberação do feromônio. Verificou-se que a cristalinidade aumentou proporcionalmente em função da concentração de zeólito incorporado, e a análise de FTIR demonstrou que houve interação química entre o PBAT e o zeólito Y. A estabilidade térmica das membranas aumentou até a concentração de 5% de zeólito e diminuiu para as concentrações mais altas. A microscopia eletrônica revelou aglomerados zeolíticos na superfície das membranas de maiores concentrações de zeólito e um aumento nas propriedades de barreira foi evidenciado pelo teste de permeabilidade ao vapor de água com a adição do zeólito. Uma alteração significativa foi verificada nas propriedades mecânicas das membranas e a alta concentração do zeólito catalisou reações de degradação do PBAT. Os estudos de permeação do rincoforol através das membranas apresentaram taxas de liberação similares aos sistemas disponíveis no mercado, com aumento da vida útil do feromônio, gerando possivelmente menor custo das iscas para o agricultor e menor impacto ambiental.

**Palavras-chave:** membranas, *Rhynchophorus palmarum*, feromônio, pragas, agricultura orgânica.

## ABSTRACT

The use of traps containing lures with pheromones has been increasingly used in pest control in agriculture. The application of pheromones for pest management requires a constant release of the active during the capture period of the insect. In addition, for efficient use, the pheromone must be protected from climatic factors. The aim of the study was to develop a controlled released system of the pheromone by diffusion through the zeolite Y added poly(adipate-co-terephthalate) - PBAT membrane. Six concentrations (0 to 10%) of the zeolite Y added PBAT membrane, were produced by extrusion and characterized through the physical, mechanical, thermal, barrier and kinetic properties of the pheromone release. It was found that the crystallinity increased proportionally as a function of the incorporated zeolite concentration and the FTIR analysis showed that there was chemical interaction between the PBAT and the zeolite Y. The thermal stability of the PBAT membranes increased between 0-5% of zeolite Y concentration and decreased from 5 to 10%. SEM micrographs revealed zeolite agglomerates on the surface of the PBAT membranes of higher zeolite concentrations. An increase in barrier properties was evidenced by the water vapor permeability test with zeolite addition. A significant change was observed in the mechanical properties of the membranes and the high zeolite concentration catalyzed PBAT degradation reactions. The permeation studies of rhincophorol through the membranes presented release rates resemble to the commercial lures, with an increase in the life of the pheromone, possibly generating a lower cost of baits for the farmer and lower environmental impact.

**Keywords:** Membranes, *Rhynchophorus palmarum*, pheromone, pests, organic farming.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é o quarto maior produtor de coco do mundo com uma produção de 2,8 milhões de toneladas, com destaque para a região nordeste, que responde por 82,28% da produção nacional (SINDCOCO, 2014, EMBRAPA, 2014). No entanto, uma praga, o besouro *Rhynchophorus palmarum*, vetor da doença do anel-vermelho, vem causando grande preocupação aos produtores de coco, atingindo de forma generalizada tanto os estados brasileiros, quanto o continente americano (EMBRAPA, 2014).

Uma forma eficaz de controle de insetos vem sendo realizada com uso de feromônios, dentre os quais os mais estudados são os sexuais, de trilha, território, alarme, oviposição e de agregação (NAVARRO et al., 2002). Os feromônios são sinalizadores químicos que permitem o reconhecimento mútuo e sexual dos indivíduos de uma mesma espécie, e são aplicados no monitoramento com armadilhas ou no controle através das técnicas de coleta em massa, atraindo e mata ou confusão sexual (FARDISI & MASSON, 2013). Em detrimento da aplicação de compostos químicos, os feromônios não promovem danos ao meio ambiente e ao homem. Este fato se enquadra perfeitamente no contexto atual no qual a utilização de substâncias naturais e atóxicas é valorizada, buscando formas menos agressivas em todos os setores do mercado produtor (WELTER et al., 2005).

Para o emprego da tecnologia de feromônios há necessidade de dispositivos (*dispensers*) que o liberem por longos períodos em uma velocidade adequada, durante toda a estação de crescimento dos vegetais, enquanto os insetos adultos estão presentes. Usualmente são utilizados para essa finalidade dispositivos compostos de materiais plásticos sintéticos, que por não serem biodegradáveis e permanecerem no campo estão envolvidos em problemas ambientais. Em média, é necessário mais de 100 anos para a degradação desses plásticos, devido à alta massa molar média e hidrofobicidade, dificultando a ação dos microrganismos e de enzimas na superfície do polímero (TJANDRAATMADJA et al., 2002).

Nesse sentido, pesquisas têm sido dedicadas à avaliação ou desenvolvimento de materiais para elaboração das iscas com feromônios. Esses dispositivos são produzidos em variados formatos como septos, cápsulas, sachês, e de materiais sintéticos diversos, sendo sempre

adicionados de agentes reguladores de volatilização (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001).

Peneiras moleculares já foram utilizadas como suporte para liberação de semioquímicos em alguns estudos. As cavidades dos zeólitos, juntamente com os canais da estrutura cristalina ordenada proporcionam características como elevada área superficial e capacidade de adsorção (ASADOLLAHI et al., 2010). Testes utilizando zeólitos para a liberação de feromônios foram publicados pela primeira vez por Muñoz-Pallares et al. (2001).

Novos polímeros comerciais à base de recursos renováveis ou derivados de petróleo com caráter biodegradável vêm sendo desenvolvidos com o intuito de minimizar o impacto ambiental gerado pelo grande volume de polímero descartado na natureza (LUCKACHAN & PILLAI, 2011).

O PBAT é um polímero biodegradável, sintetizado a partir de derivado de petróleo, que respeita inteiramente as especificações de plástico compostável da ASTM D6400. Esse material tem atraído muita atenção devido às suas condições de processamento e propriedades mecânicas, com potencial para substituir os polímeros convencionais (FUKUSHIMA et al., 2012, AL-ITRY et al., 2012). Entretanto, ainda não foi testado como membranas para liberação controlada de feromônio. A incorporação do zeólito ao PBAT possibilita a elaboração de um sistema reservatório como *dispensers* de feromônio, como um material de total biodegradabilidade. Este sistema formado pelo filme plástico impregnado pelo ativo pode atuar como agente modulador da liberação controlada ao longo de um período (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001).

Entre as características mais atrativas dos polímeros biodegradáveis estão à funcionalidade química variada, biocompatibilidade e ausência de componentes tóxicos durante os processos de compostagem (SANTOS et al., 2014). Dessa forma, a utilização de blendas de PBAT e zeólito Y pode representar uma alternativa viável para elaboração das iscas de feromônio por possuir porosidade e degradabilidade.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

- ❖ Desenvolver membranas flexíveis de PBAT com diferentes teores de zeólito Y, e avaliar as interações destes com o semioquímico rincoforol, para projetar *dispensers* mais eficazes à adsorção e capacidade de difusão do ativo.

### **2.2. Objetivos específicos**

- ❖ Desenvolver membranas biodegradáveis de PBAT contendo diferentes teores do zeólito Y para aplicação como iscas contendo rincoforol;
- ❖ Caracterizar as membranas biodegradáveis quanto às propriedades físicas, mecânicas, de barreira e térmicas;
- ❖ Avaliar a interação entre as membranas formuladas e o semioquímico rincoforol;
- ❖ Avaliar, *in vitro*, a cinética de liberação do rincoforol pelas iscas desenvolvidas.

# **CAPÍTULO I**

---

## **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 1. Cocoicultura

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é uma planta de clima tropical, sendo cultivado em cerca de 90 países. O continente asiático destaca-se na produção e comercialização do produto *in natura* e nos subprodutos. A cultura do coqueiro é geradora de emprego e renda nas regiões onde é cultivado. Ocupa uma área de 11,7 milhões de hectares e produz anualmente 83 milhões de toneladas, compondo uma cadeia produtiva com mais de cem produtos. É possível aproveitar diversas partes da planta, como o fruto, as folhas, a inflorescência, entre outros produtos e subprodutos, tais como o óleo e a água de coco, que têm apresentado demandas crescentes devido ao apelo mundial por produtos saudáveis (FAO, 2011). A cocoicultura no Brasil gera 100 mil empregos diretos e vem atraindo grandes investimentos, em virtude do potencial que tem em poder atingir até 250 frutos/planta/ano, podendo ser utilizada para produção de coco-verde, destinado ao consumo “in natura”, e também como matéria prima para processamento agroindustrial (EMBRAPA, 2014).

O Brasil se destaca, sendo o quarto maior produtor de coco do mundo com uma produção de 2,8 milhões de toneladas colhidas em 264 mil hectares, ficando somente atrás da Indonésia, Filipinas e Índia que juntos obtêm 72% da produção mundial. O Coqueiro-anão é a variedade mais cultivada no Brasil. De acordo com o SINDCOCO (2014) a Bahia é a maior produtora de coco do país, a região nordeste representa 82,28% do total de área plantada e 69,25% do valor total de coco produzido.

No Brasil, a agroindústria dos produtos do coqueiro é caracterizada pela existência de algumas unidades de grande e médio porte. Há também unidades de pequeno porte, mas com boas perspectivas de desenvolvimento com demanda nacional, bem superior à oferta (SINDCOCO, 2014, EMBRAPA, 2014).

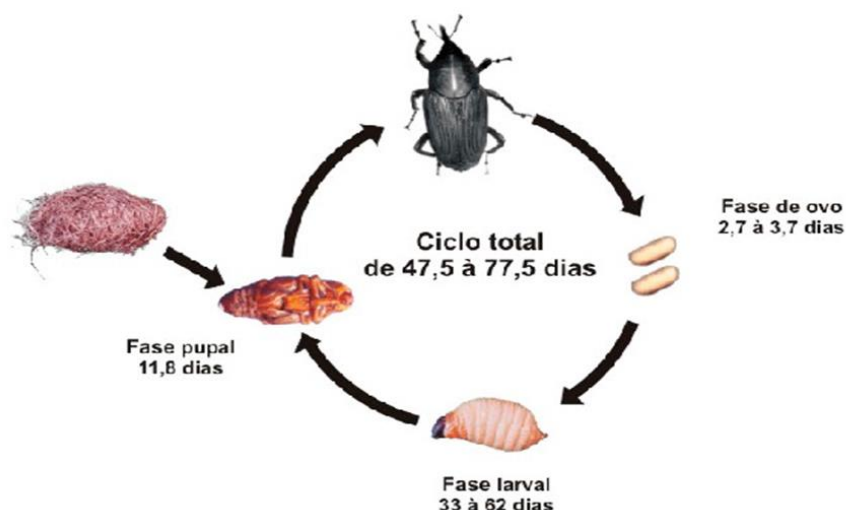
O investimento em ciência e tecnologia surge, cada vez mais, como uma ação determinante para sucesso dos produtores brasileiros. Hoje, são necessárias técnicas modernas que reduzam custos, aumentem a produtividade, agreguem valores às explorações agrícolas e promovam o desenvolvimento da agroindústria (SINDCOCO, 2014).

Os produtos do coco no Brasil, tal como na maior parte do mundo, são matérias-primas de grande relevância na indústria de muitos produtos alimentícios, desde fábricas de bolachas, indústrias de doces, iogurtes, sorvetes, presentes em restaurantes industriais, até pequenas confeitarias e lanchonetes. No entanto, existem ainda algumas lacunas no desenvolvimento da cultura no país, dentre elas os problemas fitossanitários, destacando-se o potencial de perdas que pragas e doenças causam ao investimento (EMBRAPA, 2014).

## **2. *Rhynchophorus palmarum***

Dentre as 579 pragas que afetam o coqueiro no mundo, algumas são relevantes para o Brasil. As que aparecem com maior frequência e causam prejuízos significativos são (*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 (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001, EMBRAPA, 2001).

O *Rhynchophorus palmarum* 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 bico recurvado desenvolvido, medindo de 10 a 12 mm de comprimento. Apresenta metamorfose completa, ou seja, o ovo origina a larva que passa para a fase de pupa e posteriormente atinge a fase adulta (MORALES & CHINCHILLA, 1990, NAVARRO et al., 2002), assim como representada na **Figura 1**. Sua distribuição geográfica ocorre em todos os países da América do Sul, Central e alguns países da América do Norte. No Brasil, está presente em todos os estados brasileiros, mas a maior concentração está nos estados do norte e nordeste (FERREIRA et al., 2001, EMBRAPA, 2001).



**Figura 1-** Metamorfose *Rhynchophorus palmarum*.

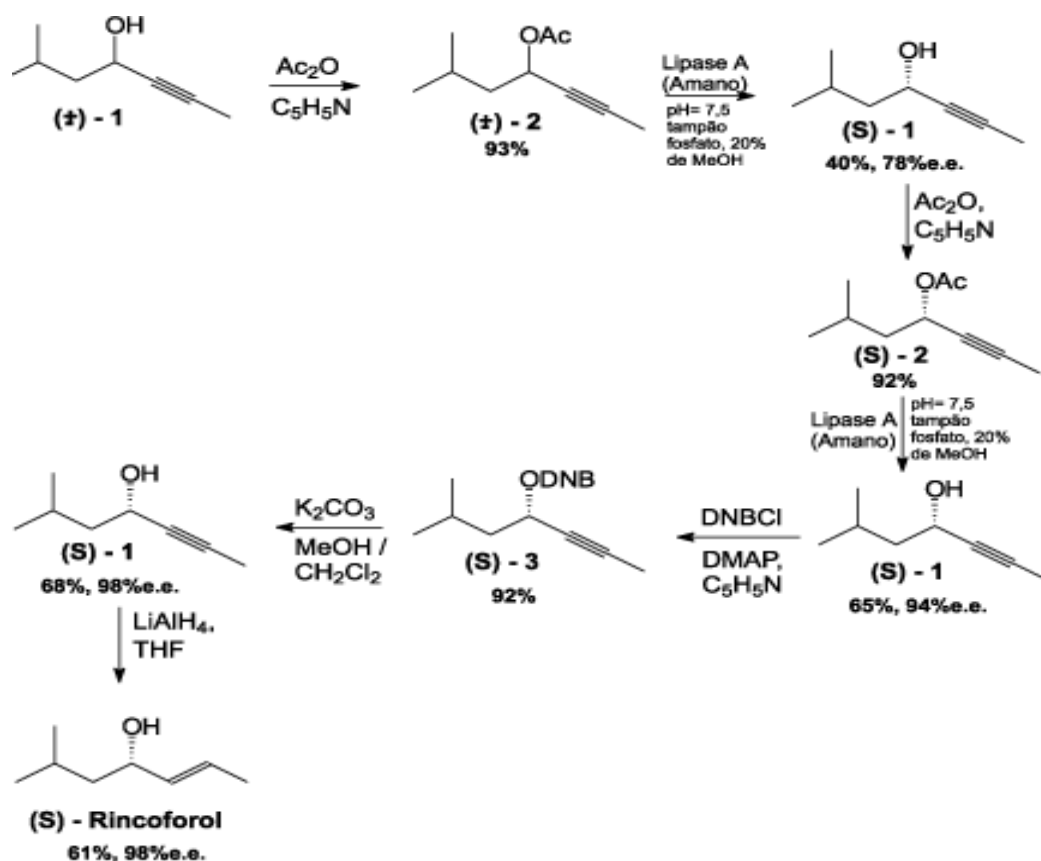
Fonte: [www.Sindcoco.com.br/praga-023.php](http://www.Sindcoco.com.br/praga-023.php).

O besouro do *Rhynchophorus palmarum* é atraído pelo odor da fermentação da seiva de plantas que sofreram injúria mecânica e física. Ao encontrar a planta hospedeira ele libera um feromônio de agregação, denominado rinfoforol, 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 da 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 (MOURA, 1997, NAVARRO, 2002, MUÑOZ-PALLARES et al., 2001).

O *Rhynchophorus palmarum* também está inserido nas pragas que atuam como vetores na transmissão do nematóide *Bursaphelenchus cocophylus*, transmissor da doença anel-vermelho. Esta doença provoca a morte da planta em apenas poucos meses. Geralmente, os coqueiros de 3 a 7 anos são os mais suscetíveis e morrem 3 a 4 meses após o aparecimento dos sintomas. As perdas têm sido calculadas entre 20 a 98% em vários países da América Central (EMBRAPA, 2014). Constata-se, portanto, que esse besouro é a principal praga na cultura do coco no Brasil, pois além de causar danos diretos, também é o principal vetor do nematóide (ROCHAT, 1991, NAVARRO et al., 2002).

### 3. Controle do inseto pelo emprego de feromônio rincoforol

O rincoforol ( $d = 0,8626 \text{ g mL}^{-1}$  a  $28^\circ\text{C}$ ) foi isolado e identificado em 1991, por Rochat et al. (1991). Em 1992, Oehlschalger et al. (1992) definiram sua estereoquímica absoluta como sendo S(-) (2E)-6-metil-2-hepten-4-ol (**Figura 2**) 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, rincoforol (OEHLSCHLAGER et al., 1992, JAFFÉ et al., 1993).



**Figura 2** – Síntese assimétrica do rincoforol, feromônio de agregação.

Fonte: portal.anvisa.gov.br

O rincoforol é comercializado em ampolas de 1,5 mL contendo 0,7 mL do produto, em caixas de 50 e 20 unidades. Possui classificação toxicológica IV, e o uso agrícola é autorizado.

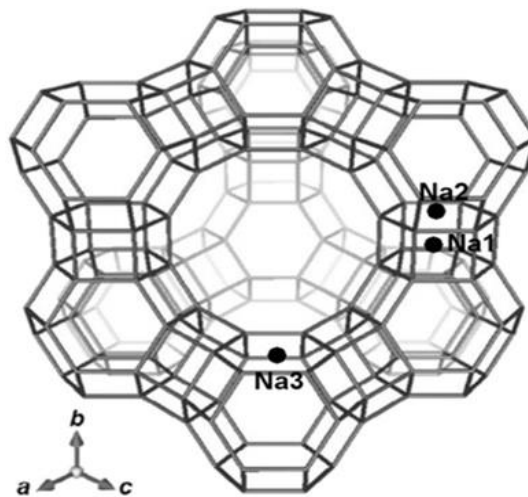
A cinética ideal de emissão do rincoforol deve ser de ordem zero, ou seja, a velocidade da liberação não deve variar em função da concentração de feromônio e deve ser próxima da velocidade ótima que depende das condições

do campo, da intensidade da praga, e do tipo de tratamento que está sendo empregado. O liberador deve ser biodegradável e adaptável de forma que mantenha a estabilidade do feromônio, em relação ao acondicionamento e condições climáticas, evitando a oxidação e degradação por radiação UV (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001, DUARTE & LIMA, 2001).

#### 4. Zeólitos

Os zeólitos são alumino-silicatos cristalinos hidratados que atuam como peneiras moleculares devido à sua estrutura microporosa, que consiste numa rede de canais em escala molecular. Os zeólitos possuem estruturas em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , de constituição  $TO_4$ , ligados entre si por meio de átomos de oxigênio (LUNA & SCHUCHARDT, 2001, ASADOLLAHI et al., 2010, SANTOS et al., 2016). Essa classe de materiais oferece uma grande variedade de topologias, variando em diâmetro de poro (pequeno, médio, grande), diferente sistema de poros (1-D, 2-D, 3-D), e a presença de cavidades interna (SEO et al., 2016). Diferentes tipos e topologias de zeólito são descritas pela International Zeolite Association (IZA) com números que continuam aumentando (SANTOS et al., 2016).

Desde 1962 os zeólitos têm sido amplamente utilizados como catalisadores industriais para diversos processos comerciais, tais como, catalisadores sólidos em unidades de craqueamento e de hidrocraqueamento para produzir gasolina, diesel e querosene de aviação (MADEIRA et al., 2009). Uma grande variedade de zeólitos de diferentes topologias, tais como LTA, FAU, MOR, FER, MEL, CHA, DDR e AFI foram preparados e utilizados para a separação de gases (ASADOLLAHI et al., 2010). A **Figura 3** apresenta a estrutura química do zeólito Y (topologia FAU).



**Figura 3** - Topologia da FAU zeólito Y

Fonte: ARLETTI et al., (2016)

A estrutura porosa dos zeólitos fornece elevada área superficial. Os zeólitos também são conhecidos pelas suas elevadas estabilidades térmicas e mecânicas. Além disso, a presença de átomos de alumínio na rede induz propriedades ácidas. Assim, os zeólitos são considerados catalisadores ácidos sólidos. Essas propriedades tornam os zeólitos adequados para várias aplicações de catálise (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Com isso, um dos maiores consumidores de zeólitos é a indústria do petróleo (MADEIRA et al., 2009).

Zeólitos podem também encontrar aplicações em química fina, onde os zeólitos são usados como catalisadores para a síntese de fármacos. Além disso, os zeólitos são amplamente usados como componentes de detergentes e purificador para tratar as águas duras e como adsorventes gerais (LUNA & SCHUCHARDT, 2001, JIAO et al., 2016).

Recentemente, a atenção tem sido dada ao desenvolvimento de métodos de síntese para a fabricação de filme como zeólito contínuo sobre substratos desejados, enquanto se controla a orientação de espessura e cobertura. Estes estudos têm sido realizados para avançar a aplicação de tais filmes em membranas de separação molecular, material de óptica, sensores de membrana e eletrodos eletroquímicos. O zeólito, em particular, é considerado um material apropriado para o sensor de crivos moleculares devido às suas características únicas, tais como a sua estrutura 3D altamente regular dos



poros e cavidades, o que permite que moléculas específicas passem seletivamente através dos canais, de acordo com o seu tamanho e forma (WANG et al., 2010, BOSCHETTO et al., 2012, AMOOGHIN et al., 2015, JIAO et al., 2016).

A incorporação do zeólito Y ao PBAT pode possibilitar a formação de compósitos biodegradáveis para ser utilizados como capa polimérica, funcionando como agentes moduladores para liberação de ativos.

## 5. Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

A produção de plástico é uma das mais importantes atividades industriais em termos de quantidade e diversidade de aplicações. O avanço da tecnologia em polímeros petroquímicos trouxe muitos benefícios para a humanidade, entretanto essa atividade está associada a diversos impactos ambientais. De acordo com a PlasticsEurope, em 2013 foram produzidos 78 milhões de toneladas de plástico no mundo. Desse total 40% são descartados em aterros sanitários e 32% na natureza. Esses números têm aumentado progressivamente, com uma produção de 322 milhões de toneladas em 2015, fato que vem causando grande preocupação ambiental. Na **Tabela 1** estão descritos os principais materiais utilizados em embalagens e o tempo de degradação destes, quando descartados ao meio ambiente.

**Tabela 1-** Tempo de degradação de alguns materiais quando descartados em lixões.

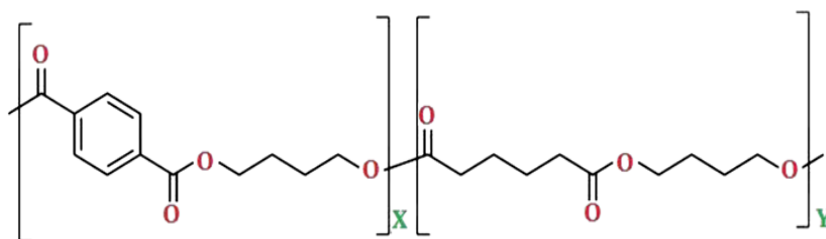
<b>Material</b>	<b>Tempo de degradação</b>
Aço (latas)	10 anos
Isopor	200 a 500 anos
Madeira	Indeterminado
Madeira pintada	6 meses
Papel	13 anos
Plásticos	1 a 6 meses
Plástico (PET)	200 – 450 anos
Caixas de leite longa vida	100 anos
Vidro	Indeterminado

Fonte: MAGALHÃES (2012).

Alguns tipos de materiais biodegradáveis podem ser citados, como por exemplo, os policaprolactonas (PCL), os poliesteamidas (PEA), os copoliéster

alifáticos ou polibutilenosuccinatoadipato (PBSA) e os copoliésteres alifáticos co-tereftalatos, como o Poli(adipato-co-tereftalato de butileno (PBAT).

O PBAT ou Ecoflex®, nome pela qual é conhecido e comercializado pela BASF, é um copoliéster considerado biodegradável, derivado do 1,4-butanodiol, ácido adípico e dimetiltereftalato, muito interessante na elaboração de filmes biodegradáveis, pois ao ser misturado com biopolímeros apresenta propriedades mecânicas e de barreiras eficientes, flexibilidade e custo relativamente baixo (KHEMANI et al., 2003, ). Outra vantagem é que o PBAT possui características muito próximas ao polietileno, sendo um aditivo adequado na elaboração de filmes para embalagens. Sua estrutura química está demonstrada na **Figura 2**. É válido ressaltar que o PBAT possui os selos de material biodegradável e compostável fornecidos pela European Bioplastics, pelo cumprimento à norma EN13432, pelo Biodegradable Polymers Institute (BPI), e atendimento à norma ASTM D6400.



**Figura 4** - Estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

Fonte: VENKATESAN & RAJESWARI (2016).

O PBAT apresenta algumas propriedades bem próximas às do polipropileno de baixa densidade (PEBD) e do polietileno (PP). Os valores de ponto de fusão compreendem uma faixa de 110 - 120°C, a temperatura de transição vítrea (Tg) é de aproximadamente -30°C, e a resistência à tensão de 35/44 N/mm<sup>2</sup> para o PBAT e de 26/20 N/mm<sup>2</sup> para o PEBD (BASF, 2009).

Pesquisas tem buscado avaliar o efeito da adição do PBAT na produção de filmes com diversas fontes poliméricas objetivando caracterizá-los e conhecer as propriedades mecânicas e de barreira, além da eficiência da biodegradabilidade. Fukushima et al. (2012) misturando por fusão PBAT com 5 e 10% em peso de nanopartículas de argila demonstraram que os materiais à

base de PBAT com 10% de teor de argila têm boa segurança biológica, e proporcionou melhoras nas propriedades mecânicas, demonstrando ser um material mais atraente para engenharia de tecidos e aplicações industriais ambientais.

Estudo realizado por Venkatesan & Rajeswari (2016) investigou a capacidade das cargas de óxido de zinco (ZnO) na estrutura do PBAT e demonstrou que os nanocompósitos apresentaram um aumento significativo na estabilidade mecânica, térmica e atividade antimicrobiana.

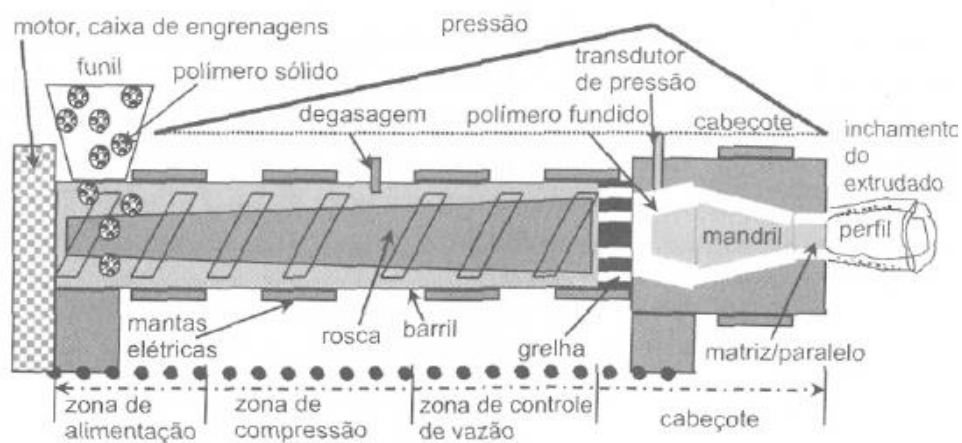
Weng et al. (2013) observaram que após a biodegradação, o teor de átomos de carbono na estrutura molecular das amostras de PBAT, poliácido láctico (PLA) e PBAT/PLA diminuiu, enquanto o teor de átomos de oxigênio aumentou, indicando que as amostras realmente degradaram. Santos et al. (2014) prepararam filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca, PBAT e montmorilonita por extrusão por sopro. Demonstraram ainda que a adição de Cloisite<sup>®</sup> 10A resultou em filmes com os valores mais baixos de permeabilidade de vapor de água (PVA) e a maior estabilidade para adsorção de água em diferentes condições.

Portanto, blendas biodegradáveis estão sendo patenteadas nos últimos anos, utilizando como matriz polimérica biodegradável o PBAT. Suas características revelam que é um polímero viável para a produção de filmes para liberação controlada de voláteis devido à sua porosidade, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (YAMASHITA et al., 2006, SILVA et al., 2012).

## **6. Processamento de filmes flexíveis por extrusão**

O processo de extrusão é tradicionalmente associado à fusão, transporte, e homogeneização de materiais poliméricos. O material fundido pode ser obtido tanto na forma de pellets para posterior processamento ou pode ser transformado diretamente na forma desejada, como no processamento de materiais poliméricos na produção de plásticos, e também no processamento de alimentos como *snacks* e cereais, análogos de carnes e queijo, no processamento de rações animais e na modificação de amidos para diferentes fins (DING et al., 2005, MOAD et al., 2011).

Uma extrusora é composta basicamente por um funil que armazena o polímero, um 'barril' ou cilindro aquecido que contém o fuso ou rosca conectada e acionada pelo motor, um filtro e uma matriz. As extrusoras convencionais possuem zonas de temperaturas específicas de cada seção sendo que encontra cada resistência, que podem ser aquecidas até a temperatura desejada e mantidas constantes com o auxílio de termopares posicionados em determinadas seções ao longo do cilindro (ROSATO, 1998). Dessa forma, os componentes extrudados passam por um processo progressivo de resfriamento, até se tornarem sólidos. A **Figura 4** mostra um esquema das etapas de um processo de extrusão em uma extrusora de rosca única.



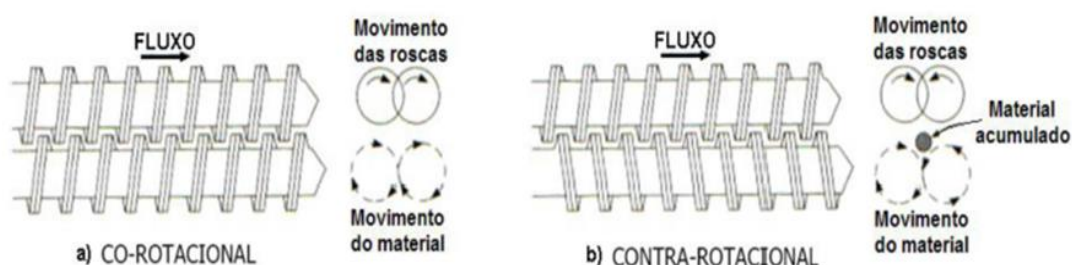
**Figura 5** - Esquema de uma extrusora com suas partes funcionais.

Fonte: MANRICH (2005).

As roscas existentes na extrusora possuem algumas zonas muito importantes e com funcionalidades distintas. Dentre elas pode-se citar: A zona onde ocorre a alimentação, a zona onde ocorre a fusão, que é denominada zona de compressão, e por último uma zona onde ocorre o controle de vazão, que é chamada de zona de dosagem. Algumas variáveis também devem ser consideradas no processo de extrusão, como por exemplo, as variáveis operacionais (velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura no barril) e as variáveis de projeto (diâmetro e comprimento da rosca), também conhecido por razão L/D. Este parâmetro determina o tempo em que o material

polimérico permanecerá na rosca e a superfície do barril disponível para transferir calor e para o cisalhamento. É importante destacar o perfil e as características da rosca, pois são elas que irão determinar a qualidade da plastificação e da homogeneização do polímero após ser fundido (MANRICH, 2005).

O processo de extrusão de rosca dupla consiste no movimento giratório das duas roscas dentro do barril que estão inteiramente intercaladas, onde elas podem girar no mesmo sentido ou em sentido oposto, processos denominados co-rotacionais ou contra-rotacionais (**Figura 5**), respectivamente (RAUWENDAAL 2001, SOUZA & HAGE, 2006).



**Figura 6** - Extrusoras de dupla rosca intercaladas apresentando arranjo das roscas: (a) co-rotacional e (b) contra-rotacional.

Fonte: SOUZA & HAGE (2006).

Como as roscas são intercaladas, o filete de uma rosca está dentro do canal da outra, cujo movimento funciona como um tipo de pá, que ao empurrar o material polimérico vai alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro. Por esse motivo, as vantagens das extrusoras de roscas duplas são imensas em comparação com as mono-roscas, pois elas são consideradas uma bomba de transporte bem mais positiva e eficiente, sendo principalmente recomendadas para extrusões com altas taxas de produção (MANRICH, 2005).

## 7. Difusores de feromônio (*dispensers*)

Três grupos de liberadores podem ser citados: liberadores de matriz sólida, os mais utilizados em culturas, formulações líquidas para aerossol e reservatórios de formulação, sendo ele desenvolvido no estudo (HEUSKIN et al., 2011).

Sistemas como *dispensers* de feromônio estão inclusos redes formadas por cadeias de uma ou várias substâncias químicas polimerizadas, denominadas matriz, que atuam como agentes moduladores da liberação. O mais popular é constituído por um septo de borracha ou de plástico impregnado pelo ativo, que é liberado lentamente ao longo de um período (SHIN-ETSU CHEMICAL CO, 1990).

Os semioquímicos são incorporados na matriz sólida e devido à variação dos materiais que podem ser usados para constituir a mesma, a velocidade de liberação de uma simples molécula pode diferir significativamente de um liberador para outro. Golub et al. (1983) demonstrou essa diferença para a velocidade de liberação do gossiplure®, o feromônio sexual da lagarta rosada do algodão, em diferentes formulações.

Sendo que a maioria dos semioquímicos são voláteis muito instáveis devido a sua estrutura química, assim necessário fazer formulações destes compostos de forma a protegê-los da degradação causada por oxigênio e luz na região UV (HEUSKIN et al., 2011). Uma grande falha nos liberadores comerciais de feromônios usados atualmente, por serem passivos para sua liberação, é que dependem da temperatura ambiente (FERREIRA et al., 2001).

O rincoforol é acondicionado em cápsulas de plástico do tipo Eppendorf safe-lock®, que segundo Duarte e Lima (2001) com um furo de 1 mm de diâmetro que atinge uma taxa de liberação diária de 4,3 mg de rincoforol. Este sistema é considerado um reservatório de formulação (HEUSKIN et al., 2011).

Muñoz-Pallares et al. (2001) 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  $\alpha$ , utilizando n-decanol (feromônio sexual da *A. Segetum* e *Cidya Pomonella*) e trimedlure (composto sintético atraente do macho de *Ceratitidis 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. Percebeu-se também que o nível de retenção do feromônio no material pode ser facilmente alterado variando esses parâmetros estudados, permitindo modificar a cinética de

emissão. Em outros dispenser testados por Shemet et al. (2009) para a mosca tse-tse, consistiu-se de uma parte superior que foi construída em alumínio e do reservatório, com a área de difusão feita de tubos de silicone Tygon<sup>®</sup>.

Os estudos demonstraram que a eficiência dos liberadores tem uma grande relação com a porosidade do sistema matricial, sendo assim, quanto mais próximo do tamanho da molécula do feromônio mais eficiente será sua liberação. Demonstra também que os sistemas reservatórios consistem geralmente de duas partes, o reservatório e a área de difusão, como embalagem primária para o seu acondicionamento e para controlar a sua cinética de liberação. A **Tabela 2** lista uma série de liberadores testados para diferentes formulações.

**Tabela 2 - Dispenser utilizados para feromônios: 1) Dispenser sólidos, 2) Formulações com aerossóis, e 3) Reservatórios.**

Tipos de liberador	Referência	Semioquímicos e Inseto Alvo	Cultivo	Estudo da taxa de liberação (e dados de observação e medidas)
<b>Saches de Polietileno</b>	Torr et al. (1997)	Mariposa Tse-tse (Diptera: Glossinidae: Glossina sp.) caimomônios: 1-Octen-3-ol, 4-metilfenol and 3- <i>n</i> -propilfenol	Não há (captura).	Métodos gravimétricos e de coleta de voláteis. As velocidades de liberação são independentes da quantidade de feromônio do dispensador (cinética de emissão de ordem zero) e relacionadas à superfície, inversamente à espessura da parede e exponencialmente à temperatura.
	Rochat et al. (2002)	Feromônio de agregação do macho Dynast, <i>Scapanes australis</i> Bsdv. (Coleoptera: Scarabaeidae): 2-butanol, 3-hidroxi-2-butanona, 2,3-butanediol	Coco	Não houve estudo de liberação
<b>Frascos e tubos de polietileno (Shin-Etsu®)</b>	Van der Kraan et al. (1990)	Feromônio sexual da Lepidóptera para dirrupção de acasalamento: acetato de tetradecen-1-ol (Z9-14: Ac e Z-11-14 : Ac)	Pomares	Comparação de tubos de polietileno com outros dispensadores. Coletor de voláteis em cartuchos de espuma de poliuretano + eluição por solventes. A velocidade de liberação depende do tipo de dispensador, da temperatura e da velocidade do vento.
	McDonogh et al. (1992)	Mistura de dirruptores de acasalamento da <i>Cydia pomonella</i> L. (Lepidoptera: Olethreutidae): (E,E)-8,10-dodecadien-1-ol / dodecan-1-ol / tetradecan-1-ol.	Pomares	Coleta de voláteis em cartuchos de sílica gel + eluição por solventes. A velocidade de liberação depende do conteúdo de feromônio no tempo (cinética de liberação de primeira ordem).
	Bradley et al. (1995)	Feromônio sexual da traça da maçã, <i>Epiphyas postvittana</i> (Walker) (Lepidoptera: Tortricidae): E11-14: OAc / E9,E11-14:OAc / Z11-14:OAc.	Pomares	Coleta de voláteis + medida da quantidade de feromônio líquido ao longo do tempo. Comparação da velocidade de liberação experimental e por modelagem, considerando temperatura real de campo (relação da velocidade de liberação linear x temperatura).
<b>Frascos e tubos de polietileno (Shin-Etsu®)</b>	Johansson et al. (2001)	Feromônio sexual da, <i>Neodiprion sertifer</i> Geoffr. and <i>Diprion pini</i> L. (Hymenoptera: Diprionidae). Acetatos de pentadecanol / (2S, 3S, 7S)-3,7-dimetil-2-tridecanol / (2S, 3R, 7R)-3,7-dimetil-2-tridecanol	Pinheiros	Método gravimétrico. A velocidade de liberação aumenta com a temperatura.
		Feromônio sexual da fêmea, <i>Conopomorpha cramerella</i> (Snellen) (Lepidoptera: Gracillariidae): acetatos de (E,Z,Z)- and (E,E,Z)-4,6,10-hexadecatrienila e alcóois	Cacau	Método por extração total com solventes. Velocidade de liberação. De primeira ordem.
<b>Septos de borracha</b>	Butler et al. (1979, 1981)	Feromônio sexual de várias espécies de mariposas : alcóois e acetatos	Pomares	Método por extração total com solventes. O tamanho molecular do feromônio um dos fatores determinantes da velocidade de evaporação em septos de borracha. A posição da ligação dupla e os isômeros condicionam o tempo de meia vida.
	Kehat et al. (1994)	Feromônio sexual da, <i>Cydia pomonella</i> L. (Lepidoptera: Olethreutidae): (E,E)-8,10-dodecadien-1-ol	Maças e peras	Coleta de voláteis em cartuchos Porapak Q + eluição por solvente. As velocidades de liberação decrescem com o tempo de uso dos dispensadores.
<b>Fibras ocas</b>	Golub et al. (1983)	Mistura de feromônios sexuais da ( <i>Pectinophora gossypiella</i> Saunders (Lepidoptera: Gelechiidae): acetato de (Z,Z)- and (E,Z)-7,11-hexadecadien-1-ila	Pomares	Método por extração total com solventes. Comparação da taxa de liberação em vários dispositivos: fibras ocas, septos e pavios de borracha vermelha. A velocidade de liberação depende do tipo de matriz.
<b>Dispensadores de plástico (PVC, PVC-resina)</b>	Golub et al. (1983)	Mistura de feromônios sexuais da ( <i>Pectinophora gossypiella</i> Saunders (Lepidoptera: Gelechiidae): acetato de (Z,Z)- and (E,Z)-7,11-hexadecadien-1-ila	Pomares	Método por extração total com solventes. Comparação da taxa de liberação em vários dispositivos: fibras ocas, septos e pavios de borracha vermelha. A velocidade de liberação depende do tipo de matriz.
	Lopez et al. (1991)	Feromônios sexuais de <i>Helicoverpa zea</i> (Boddie)(Lepidoptera: Noctuidae): (Z)-11-hexadecenal / (Z)-9-hexadecenal / (Z)-7-hexadecenal.	Milho e algodão	Coleta de voláteis em cartuchos Tenax + eluição por solventes. Decréscimo da velocidade de liberação com o tempo.
<b>Emulsões de parafina</b>	Atterholt et al. (1999)	Mistura de dirruptores de acasalamento da mariposa do fruto oriental (Lepidoptera: Tortricidae): acetato de (Z)-8-dodecen-1-ila / acetato de (E)-8-dodecen-1-ila / (Z)-8-dodecen-1-ol	Pomares	Coleta de voláteis em cartuchos Super Q + eluição por solventes. A velocidade de liberação é dependente da formulação e da área superficial de evaporação; aumenta com a temperatura.
<b>Microcápsulas</b>	Stipanovic et al. (2004)	Feromônios sexuais da, <i>Cydia pomonella</i> L. (Lepidoptera; Olethreutidae) (codlemone: (E,E)-8,10-dodecadien-1-ol) e da mariposa cigana, <i>Lymantria dispar</i> L. (Lepidoptera: Lymantriidae) (disparlure: (Z)-7,8-epoxi-2-metiloctadecano)	Pomares.	Método gravimétrico. A velocidade de liberação depende da área superficial da cobertura da microcápsula e do volume do microporo.
<b>Reservatório caseiro</b>	Hofmeyr et al. (1995)	Armadilha de mistura de feromônios contra a, <i>Cryptophlebia leucotreta</i> (Meyr.) (Lepidoptera: Tortricidae): acetato de (E)-7-dodecenila/ acetato de (E)-8-dodecenila / acetato de (Z)-8-dodecenila	Pomares	Método gravimétrico. A velocidade de liberação depende do tamanho do tubo de polietileno.
<b>Difusão em sílica</b>	Shem et al. (2009)	Mistura de alomônios (ácidos carboxílicos, cetonas, δ-octalactona, 2-metoxi-4-metilfenol) contra mariposa tse-tse (Diptera: Glossinidae: Glossina sp.)	Não há	Métodos gravimétricos. A velocidade de liberação depende da temperatura. Os compostos da mistura interagem entre si. Cinética de liberação é diferente para um composto isolado (ordem zero) e para a mistura (primeira ordem)

<sup>1</sup>Dispensers de feromônios imobilizados em substrato poroso, recoberto por membranas de filmes poliméricos. <sup>2</sup>Tubos de vidro e de polietileno. Fonte: HEUSKIN et al., (2011).



## REFERÊNCIAS

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898-1914, 2012.

AMOOGHIN, A. E.; OMIDKHAH, M.; KARGARI, A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimids 5218 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 364-379, 2015.

An analysis of European plastics production, demand and waste data.

**Plasticseurope** Disponível

em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2015.aspx>.

Acesso em: 20/11/2016.

ARLETTI, R.; GIGLI, L.; DI RENZO, F.; QUARTIERI, S. Evidence for the formation of stable CO<sub>2</sub> hydrates in zeolite Na-Y: Structural characterization by synchrotron X-ray powder diffraction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 248-255, 2016.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; KAZEMIAN, H. Permeation of single gases through TEG liquid membranes modified by Na-Y nano-zeolite particles.

**Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 120-125, 2010.

ASTM Designation D 6400-99, Standard Specification for Compostable Plastics, (1999).

BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2009. Disponível

em: <http://www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 20/11/2016.

BOSCHETTO, D. L.; LERIN, L.; CANSIAN, R.; CASTELLÃ PERGHER, S. B.; LUCCIO, M. D. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 210-216, 2012.

DING, Q.; AINSWOTH, P.; TUCKER, G.; MARSON, H. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice based expanded snacks. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 66, n. 3, p.283-289, 2005.

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.

EMBRAPA **Tabuleiros Costeiros**, 2014. Disponível em:

<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122994/1/Producao-e-comercializacao-Doc-184.pdf>. Acesso em: 10/01/2017.

FAO 2011. **World Production**. Disponível em: <www.faostat.org.br>. Acesso em: 15/12/2016.

FERREIRA, J. M. S. Sistema de captura do *Rhynchophorus palmarum* com armadilha tipo pet. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 2001, (Embrapa: circular técnica, 22).

FERREIRA, J. M. S.; MICHEREFF, F. M.; LINS, P. M. P. Pragas do coqueiro: características, amostragem, nível de ação e principais métodos de controle, 37-57. In FERREIRA, J. M. S.; MICHEREFF, F. M. Produção integrada de coco: práticas fitossanitárias. Aracaju, Embrapa Tabuleiros Costeiros, 107.

FUKUSHIMA, K.; WU, M-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 1331-1351, 2012.

GOLUB, L. M.; LEE, H. M.; LEHRER, G.; NEMIROFF, A.; MCNAMARA, T. F.; KAPLAN R, RAMAMURTHY, N. S. Minocycline reduces gingival collagenolytic activity during diabetes. Preliminary observations and a proposed new mechanism of action. **Journal of Periodontal Research**, v. 18, p. 516-526, 1983.

HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F. J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J. P.; LOGNAY, G.; The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnologie, Agronomie, Société and Environnement**, v. 15, n. 3, p. 459-470, 2011.

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, New York**, v. 19, p. 1703-1720, 1993.

JIAO, W. Q.; DING, J.; SHI, Z. B.; LIANG, X. M.; WANG, Y. M.; FARDISI, M. & MASON, L. J. Influência da atração (alimentos/feromônio sexual) em jovens besouro cigarro acasalado (*Lasioderma serricorne* (F.)) (Coleoptera: Anobiidae) o início do voo. **Journal of Stored pesquisa de produto**, v. 53, p. 15-18, 2013.

KHEMANI, K.; JUST, A. P.; SIMON, K. H.; SCHMIDT, H. Biodegradable polymer films and sheets suitable for use as laminate coatings as well as wraps and other packaging materials. 2003, Patent n. US6573340B1.

LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable Polymers-A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 637-676, 2011.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

MAGALHÃES, M. A. Tempo de degradação de materiais descartados no meio ambiente. **Jornal do Centro Mineiro para Conservação da Natureza (CMCN)**. Viçosa–MG, n. 37, 2008.

MANRICH, S. O. **Processamento de Termoplásticos**. São Carlos: Editora Artliber, 2005.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 218-237, 2011.

MORALES, J. L.; CHINCHILLA, C. Picudo de la palma y enfermedad del anillo rojo/hoja pequeña en una plantación comercial en Costa Rica. **Turrialba**, v. 40, n.4 p. 478-485, 1990.

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, p.69-73, 1997.

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.

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.

OEHLSCHLAGER, A. C.; PIERCE, H. D.; MORGAN, B.; WIMALARATNE, P. D. C.; SLESSOR, K. N.; KING, G. G. S.; GRIES, R.; BORDEN, J. H.; JIRON, L.F.; CHINCHILA, C. M.; MEXZON, R. G. Chirality and field activity of Rhynchophorol, the aggregation pheromone of the American palm weevil. **Naturwissenschaften**, New York, v. 79, p. 134-135, 1992.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. Hanser Gardner, p. 777, 2001.

ROCHAT, D.; GONZÁLEZ, V. A.; MARIAU, D.; VILLANUEVA, G. A.; ZAGATTI, P. Evidence for male-produced aggregation pheromone in American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 17, p. 1221-1230, 1991.

ROSATO, D.V. Extruding Plastics: A Practical Processing Handbook. **Springer**, 1998.

SANTOS, L. R. M.; SILVA M. A. P.; MENEZES, S. C.; CHINELATTO, J. R. L. S.; LAM, Y. L. Creation of mesopores and structural re-organization in Beta zeolite during alkaline treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 260-266, 2016.

SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, p. 937-942, 2014.

SHEM, P. M.; SHIUNDU, P. M.; GIKONYO, N. K.; ALI, A. H.; SAINI, R. K. Release kinetics of a synthetic tsetse allomone derived from waterbuck odour from a Tygon silicon dispenser under laboratory and semi field conditions. **American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences**. v. 6, p. 625-636, 2009.

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.

SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava Starch-Based Films Plasticized with Sucrose and Inverted Sugar and Reinforced with Cellulose Nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 14-19, 2012.

Sindicato Nacional dos Produtores de Coco do Brasil - **SINDCOCO** : Acesso em: 12/11/2015.

SOUZA, J. A.; HAGE J. R, E. **Extrusão de termoplásticos**. Apostila de curso, UFSCar, 2006.

TJANDRAATMADJA, G. F.; BURN, L. S.; JOLLANDS, M. C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 435-448, 2002.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. *Polymers for Advanced Technologies*. Pat.3847, 26 May. 2016.

WANG, G.; AO, Q.; GONG, K.; WANG, A.; ZHENG, L.; GONG, Y.; ZHANG, X. The effect of topology of chitosan biomaterials on the differentiation and proliferation of neural stem cells. **Acta Biomaterialia**, v. 6 n. 9, p. 3630-3639, 2010.

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.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918-926, 2013.

YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; FERRARI, G. V.; MALI, S.; Victoria, M.; GROSSMANN, E. Embalagem ativa para frutos de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)**, Campinas, v. 9 n.4, p. 95-100, 2006.

## **CAPÍTULO II**

---

### **EMBALAGENS PARA ISCAS DE FEROMÔNIO DESTINADAS AO CONTROLE DE PRAGAS: UMA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA**

## **RESUMO**

O controle de pragas através da atração dos insetos com iscas de feromônios tem sido uma alternativa preferencial de produtores em diversos setores da agricultura, isto por não trazer malefícios ao meio ambiente e riscos à saúde humana. Portanto, foram realizadas buscas de documentos de patentes na base de dados Espacenet, utilizando palavras chave e códigos de classificação. O banco de dados Espacenet, que abrange mais de 90 países incluindo o Brasil, possibilitou selecionar 177 patentes que demonstram que o desenvolvimento de materiais adequados à aplicação em iscas de feromônios se concentra em países como China, Japão, Estados Unidos e Coréia do Sul e as áreas de aplicação que se destacam são zoologia, biotecnologia e zootecnia. Portanto, a tecnologia citada constitui um amplo campo de estudo ainda pouco explorado.

**Palavras-chave:** controle de pragas, feromônio, polímeros.

## **ABSTRACT**

Pest control through the attraction of insects with pheromone have been a preferred alternative in various sectors of agriculture, by not bringing harm to the environment and human health risks. Therefore, patent documents search was performed on the Espacenet database using keywords and classification codes. The Espacenet database, covering more than 90 countries including Brazil, allowed select 177 patents demonstrate that the development of materials suitable for use in pheromone focuses on countries like China, Japan, the United States and South Korea. The application areas that stand out are zoology, biotechnology and animal husbandry. Therefore, the aforementioned technology is a broad field of study still little explored.

**Keywords:** pest control, pheromone, polymer.

## 1.0. INTRODUÇÃO

O controle de pragas através da aplicação de produtos químicos (agrotóxico) é o método mais utilizado tanto por grandes quanto por médios e pequenos produtores, em nível nacional e internacional. Entretanto, o uso indiscriminado de agrotóxicos pode levar a impactos negativos para o ambiente, produtor e consumidor (KIM & PARK, 2013). Dessa forma a utilização de armadilhas contendo iscas com feromônios vem sendo cada vez mais utilizadas no controle de pragas na agricultura. Recentemente, diversos trabalhos foram publicados com intuito de estudar o controle de pragas em lavoura com aplicação de feromônios, demonstrando resultados animadores para tal aplicação (EMBRAPA 2016).

De acordo com o Sindicato Nacional dos Produtores de Coco do Brasil (SINDCOCO, 2014), a Bahia se destaca como a maior produtora de coco do país. A região nordeste representa 82,28% do total de área plantada e 69,25% do valor total de coco produzido. Entretanto, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), uma praga vem causando preocupação na produção do coco, o besouro *Rhynchophorus palmarum*, vetor da doença do anel-vermelho, que atinge as plantações de forma generalizada.

A Embrapa vem propondo realizar o combate a esse besouro com o uso de feromônios. Estudo realizado por Navarro et al. (2002) comprova, através de testes em campo, a eficiência do rincoforol. O método de combate do *R. palmarum* através do feromônio compreende as seguintes etapas: iscas são colocadas em armadilhas com feromônio em lugares abertos com fluxo de ar desobstruído nas plantações, atraindo o *R. palmarum* que são capturados nas armadilhas e coletados como estratégia de controle (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001, NIU et al., 2014).

O rincoforol ( $d = 0,8626 \text{ g mL}^{-1}$  a  $28^\circ\text{C}$ ) foi isolado e identificado em 1991, por RoCHAT et al. Em 1992, Oehlschlagger 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 como racemato sintético. (OEHLSCHLAGER et al., 1992, JAFFÉ et al., 1993).

Tendo em vista os danos provocados pelo *R. palmarum* à cocoicultura, atrelados ao investimento em tecnologias “verdes”, a utilização de materiais biodegradáveis na produção de iscas com feromônios representa um avanço no sentido da sustentabilidade e redução dos impactos ambientais frente aos materiais atualmente utilizados. Portanto, esta prospecção tecnológica tem como objetivo avaliar a utilização de sistemas reservatórios de iscas com feromônio utilizados no controle de pragas.

### **1.1. DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA**

Recentemente, diversos trabalhos foram publicados com intuito de estudar o controle de pragas em lavoura com aplicação de feromônios, demonstrando resultados animadores para tal aplicação (KIM & PARK, 2013, HODDLE et al., 2013). Entretanto pouco se tem estudado sobre os sistemas liberadores do feromônio.

Atualmente, as iscas com feromônio são produzidas em variados formatos como septos, cápsulas, sachês, e de materiais sintéticos diversos, sendo sempre adicionados de agentes reguladores de volatilização (ZHOU et al., 2014). Peneiras moleculares já foram citadas como suporte para liberação de semioquímicos em algumas patentes (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001). As cavidades dos zeólitos, juntamente com os canais da estrutura cristalina ordenada proporcionam características como elevada área superficial e capacidade de adsorção. Testes utilizando zeólitos para liberação de feromônios foram publicados pela primeira vez por Muñoz-Pallares e colaboradores, culminando na patente U.S. nº 6.432.476 B1.

O Poli (adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT, está entre os polímeros biodegradáveis mais estudados na literatura e possui características muito próximas ao polietileno, sendo um material adequado na produção de filmes para embalagens (BRANDELERO et al., 2012). A incorporação do zeólito ao PBAT possibilita a produção de um sistema reservatório como *dispensers* de feromônio, através das redes formadas por cadeias de uma ou várias substâncias químicas polimerizadas denominadas matriz. Estas atuam como agentes moduladores da liberação pelo filme plástico que envolverá um núcleo líquido, configurando um sistema reservatório, que libera lentamente o feromônio ao longo de um período.



## 2.0. METODOLOGIA

O estudo foi realizado com patentes do período de 1994 a 2016. Foram realizadas buscas de documentos de patentes nas bases Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO), Organização Européia de Patentes (EPO) - Espacenet, Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), utilizando palavras chaves em inglês juntamente com código de buscas A01M/02 que se refere a repelentes ou atrativos de pestes. Optou-se por utilizar o banco de dados Espacenet, que abrange mais de 90 países, incluindo o Brasil, por conter o maior número de patentes depositadas relativas ao tema em estudo.

Após o refinamento e definição dos documentos de patentes relevantes ao escopo do estudo prospectivo, iniciou-se a coleta e tratamento dos dados significativos para delinear o cenário objeto desta prospecção. As informações foram exportadas da plataforma Espacenet utilizando o editor de arquivos CSVed versão 2.3.2 (2014), os gráficos foram gerados através do Microsoft Excel (2010).

## 3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Tabela 1** são mostrados os termos e códigos referentes aos temas da prospecção utilizados para a pesquisa por documentos de patentes relacionadas e o total de documentos encontrados.

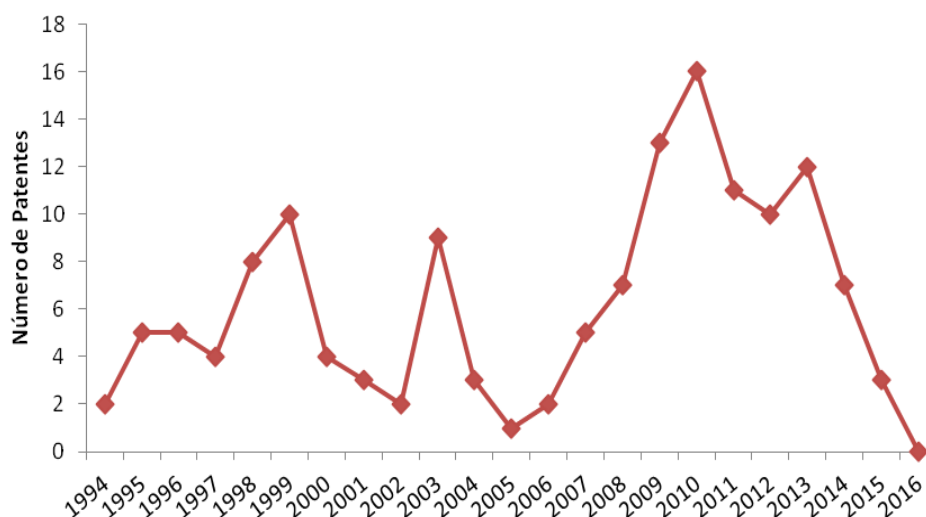
**Tabela 1** - Termos e códigos das buscas de patentes na base de dados do Espacenet.

Palavras-chave	Total de patentes
pheromone	2087
pheromone and film	42
pheromone and lures	12
pheromone and insect	510
pheromone (A01M1/02)	409
pheromone and insect (A01M1/02)	177
pheromone and packing	14
pheromone and packing and insect (A01M1/02)	1
	8562

A busca realizada com palavras chaves e o código internacional de patente (A01M1/02) resultou em grande um número de documentos de

patentes, no entanto alguns documentos apresentaram caráter diversificado que não condiziam ao objetivo proposto. Este fato levou a seleção de 177 patentes com os termos *pheromone and insect* e os códigos A01M1/02, que atenderam ao requisito do estudo.

Na **Figura 1** verifica-se a evolução anual das patentes depositadas no Espacenet, sendo o primeiro depósito registrado em 1994. Este se refere a duas patentes, sendo uma sobre dispositivos de prevenção a insetos tendo como detentor a empresa conhecida por Nitto Denko, companhia japonesa dedicada à produção de fitas adesivas, vinil, LCDs, isolamento, e vários outros produtos. A segunda patente diz respeito a aparelho para capturar insetos nocivos, criado pela empresa Arkema, líder em especialidades químicas e materiais avançados com sede em Colombes, França. Nos períodos de 1994 a 1997, 2000 a 2002 e 2004 a 2007 observa-se um menor número de depósitos de novos documentos de patentes, fato que pode indicar falta de pesquisas na área ou até falta de incentivos financeiros à realização de desenvolvimentos e/ou aprimoramento da tecnologia. A redução ocorrida nos anos de 2014 e 2015 se justifica pelo período de sigilo de 18 meses as quais as patentes são submetidas, razão pela qual ainda não houve estudos publicados no ano de 2016.

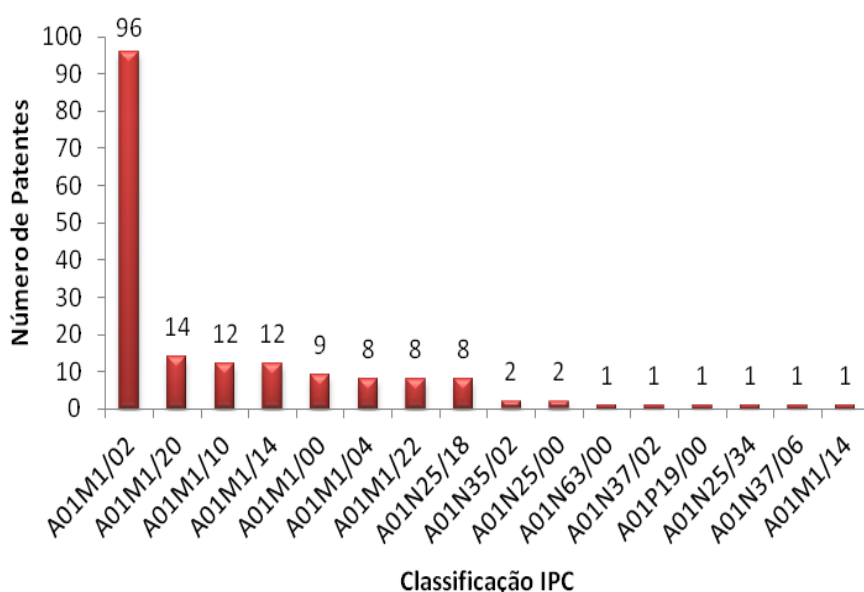


**Figura 1-** Evolução anual do depósito de patentes das tecnologias.

No período compreendido entre 2008 e 2010, constata-se uma crescente no número de patentes depositadas. Este fato pode ser decorrente de incentivos às pesquisas, bem como o desenvolvimento de uma consciência

ambiental entre produtores e consumidores que promoveu uma corrida pela utilização de produtos atóxicos nas plantações. Este comportamento também foi observado na produção científica da área, cujo número de estudos publicados foi aumentado a partir de 2007.

A **Figura 2** demonstra as patentes selecionadas que apresentaram variações do código de classificação A01, que se refere, entre outros termos, a captura em armadilhas. De acordo com os dados, a maioria das patentes apresenta código A01M, que se trata de repelentes ou atrativos de pestes, mostrando que as pesquisas estão concentradas no desenvolvimento e/ou melhoramento de substâncias utilizadas para atrair, repelir ou extinguir pragas.



**Figura 2-** Distribuição das patentes de acordo à classificação IPC.

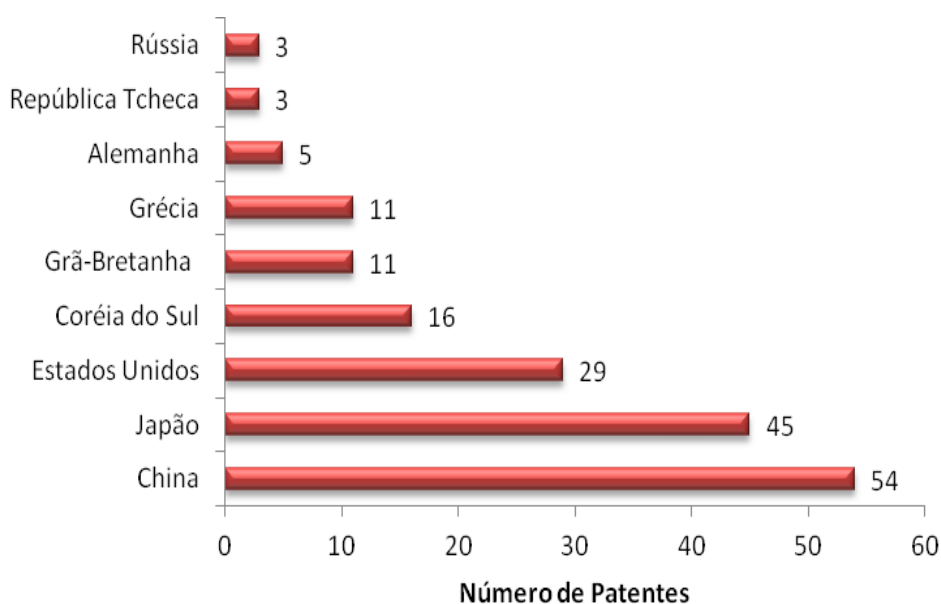
Os códigos de maior número e relevância ao estudo estão demonstrados na **Tabela 2**. Destaca-se a seção A que teve maior frequência, seguida da classe 01, e a subclasses M1 e N25.

**Tabela 2 -** Códigos e significado da base de dados do Espacenet.

Código	Significados
A01M1/02	Dispositivos ou substâncias para atrair insetos.
A01M1/20	Envenenamento, narcotização, ou queima dos insetos.
A01M1/10	Apanhar insetos usando armadilhas usando efeito de sucção.
A01M1/14	Apanhar por superfícies adesivas.
A01M1/00	Meios fixos para capturar matar insetos ou repelir.
A01M1/04	Atraindo insetos usando iluminação ou cores.
A01M1/22	Matar insetos por meio elétricos.
A01N25/18	Vapor ou fumaça emitindo com liberação retardada.

A **Figura 3** demonstra que a China se destaca sendo o país com maior número de patentes depositadas (46%), seguida do Japão (45%) e Estados Unidos (29%). Isso se dá porque esses países passaram a investir no desenvolvimento industrial e tecnológico com a existência de várias universidades e institutos de pesquisa que fornecem mão de obra de alta qualificação para as empresas e desenvolvem, juntamente com elas, programas na área de pesquisa e desenvolvimento.

O Brasil não aparece como depositário de patentes, o que é contraditório tendo em vista que o país detém a maior biodiversidade do planeta, incluindo inúmeras espécies, sendo muitas dessas utilizadas pelas indústrias alimentícias, com destaque para a produção de coco. Esse fato se justifica, provavelmente, pela falta de parcerias entre indústrias, empresas e universidades, além do baixo investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação.

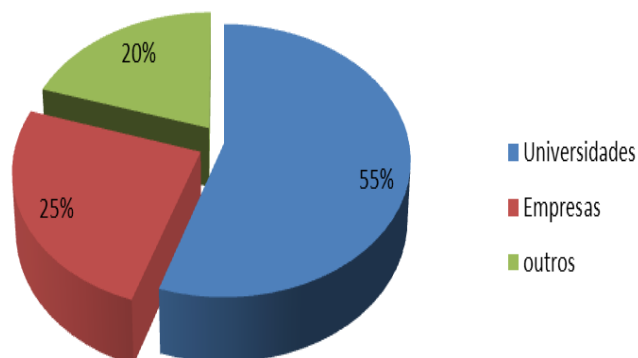


**Figura 3-** Distribuição das patentes de acordo o país depositante.

OMPI: Organização Mundial da Propriedade Intelectual.

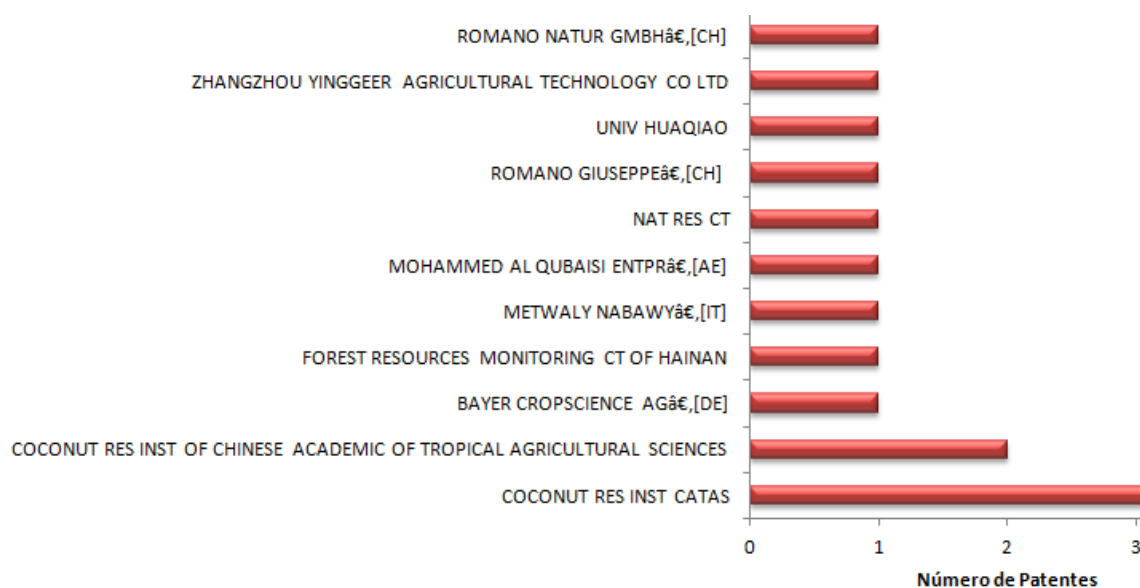
Na **Figura 4** verifica-se que 55% dos documentos de patentes selecionados foram depositados por universidades, 25% por empresas e 20% por inventores independentes, mostrando que os institutos acadêmicos ainda

detêm o domínio da tecnologia, investindo na geração de novos conhecimentos e com isso promovendo o aprimoramento da técnica.



**Figura 4-** Distribuição das patentes de acordo com o tipo de depositante.

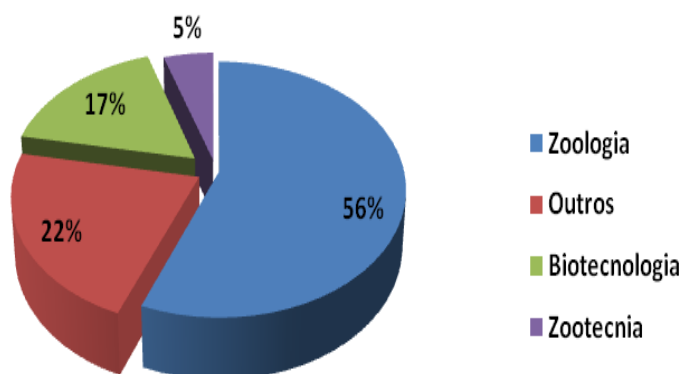
Na **Figura 5** destaca-se a *Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences* (CATAS) que é responsável pelo depósito da maioria das patentes selecionadas, e é a única instituição de pesquisa chinesa dedicada à evolução da tecnologia agrícola tropical. A capacidade acadêmica e técnica desse instituto têm contribuído grande e continuamente no sentido de soluções sustentáveis para a fome, a desnutrição e a pobreza na China e no exterior. Observa-se um comportamento semelhante em relação ao número de estudos publicados por autores chineses, demonstrando o empenho do país no controle de pragas e na utilização de métodos não agressores tanto ao meio ambiente quanto ao homem, a exemplo dos feromônios e às armadilhas de captura.



**Figura 5-** Distribuição das patentes de acordo o depositante da tecnologia.

A utilização de feromônios de agregação e sexuais como controle de pragas é foco de quatro documentos de patentes concedidas entre os anos de 2011 a 2013, CN102369926, CN102893987, CN103734123 e CN102090388, cujas titularidades pertencem a universidades e empresas chinesas. Este fato corrobora a liderança chinesa nos estudos sobre tecnologia de controle de pragas.

A área de aplicação predominante dentre as patentes selecionadas foi zoologia (**Figura 6**), característica já esperada, uma vez que a utilização de feromônios no controle de pragas envolve o conhecimento da fisiologia animal. O termo “outros” refere-se a patentes que utilizaram substâncias outras que não feromônios ou pesticidas. As patentes atribuídas à área de biotecnologia são aquelas que envolvem o desenvolvimento de substâncias e/ou combinação de substâncias para utilização no controle de pragas.



**Figura 6-** Distribuição dos documentos de patentes por áreas de aplicação.

#### 4.0. CONCLUSÃO

Observa-se que nos últimos cinco anos houve um aumento no interesse em controlar pragas utilizando feromônios, refletido no número de patentes concedidas. Este fato culmina com o anseio da sociedade por tecnologias sustentáveis, limpas e baseadas no uso de substâncias atóxicas. A China é detentora da maioria das patentes depositadas com foco no controle de pragas via utilização de feromônios.

As universidades são os depositantes majoritários, sendo um instituto chinês responsável pelo maior número de patentes. O incentivo à pesquisa e

desenvolvimento dentro das universidades é mais enfático quando comparado ao ocorrido nas empresas.

O Brasil, mesmo sendo um país forte na área da agropecuária, não aparece na pesquisa como detentor de patentes, provavelmente, por falta de parcerias entre indústrias, empresas e universidades. Assim, é necessário incentivar a prática da inovação e tecnologia, estimulando o desenvolvimento científico a fim de aproveitar, da melhor forma possível, a biodiversidade do país.

O delineamento do cenário do controle de pragas, no que tange a documentos de patentes concedidas, mostrou que não há aplicação de embalagens biodegradáveis em iscas de feromônio. A análise permitiu perceber que as patentes trabalhadas não apresentaram estudos acerca dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos como isca. Indicando que o desenvolvimento de materiais adequados à aplicação em iscas de feromônios constitui um amplo campo de estudo ainda não explorado.

## REFERÊNCIAS

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Films of starch and poly(butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 1452-1460, 2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Controle do *Rhynchophorus palmarum* em plantações de palmeiras com uso de armadilhas e iscas atrativas**. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/373832/1/fd560001.pdf>, Acesso em: 21/08/ 2016.

Espacenet; pesquisa de patentes. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/>. Acesso em: 12/08/ 2016.

HODDLE, M. S.; AL-ABBAD, A. H.; EL-SHAFIE, H. A. F.; FALEIRO, J. R.; SALLAM, A. A.; HODDLE, C. D. Assessing the impact of areawide pheromone trapping, pesticide applications, and eradication of infested date palms for *Rhynchophorus ferrugineus* (Coleoptera: Curculionidae) management in Al Ghowaybah, Saudi Arabia. **Crop Protection**, v. 53, p. 152-160, 2013.

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*, New York, v. 19, p. 1703-1720, 1993.

KIM, J.; PARK, I-K. Female sex pheromone components of the box tree pyralid, *Glyphodes perspectalis*, in Korea: Field test and development of film-type lure. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 16, p. 473-477, 2013.

MUÑOZ-PALLARES, J.; CORMA, A.; PRIMO, J.; PRIMO-YUFERA, E. Zeolites Pheromone Dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49 n. 10, p. 4801-4807, 2001.

NAVARRO, D. M. A. F.; MURTA, M. M.; DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, 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 n.1, p. 32-36, 2002.

NIU, J. Z.; HULL-SANDERS, H.; ZHANG, Y. X.; LIN, J. Z.; DOU, W.; WANG, J. J. Biological control of arthropod pests in citrus orchards in China. **Biological Control**, v. 68, p. 15-22, 2014.

OEHLSCHLAGER, A. C.; PIERCE, H. D.; MORGAN, B.; WIMALARATNE, P. D. C.; SLESSOR, K. N.; KING, G. G. S.; GRIES, R.; BORDEN, J. H.; JIRON, L.F.; CHINCHILA, C. M.; MEXZON, R. G. Chirality and field activity of Rhynchophorol, the aggregation pheromone of the American palm weevil. **Naturwissenschaften**, New York, v. 79, p. 134-135, 1992.

**SINDCOCO** - Sindicato Nacional dos Produtores de Coco do Brasil. Disponível em: <http://www.sindcoco.com.br/>. Acesso em: 20/09/2016.

ZHOU, H.; YU, Y; TAN, X.; CHEN, A.; FENG, J. Biological control of insect pests in apple orchards in China. **Biological Control**, v. 68, p. 47-56, 2014.



## **CAPÍTULO III**

---

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COMPÓSITOS PBAT:ZEÓLITO Y  
PARA APLICAÇÃO COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE RICONFOROL**

## **Desenvolvimento de membranas compósitos PBAT:zeólito Y para aplicação como sistema de liberação de rincoforol**

Paulo Romano Cruz Correia<sup>1\*</sup>, Ingrid Graça Ramos<sup>1</sup>, Arão Cardoso Viana<sup>1</sup>,  
Janice Izabel Druzian<sup>1</sup>

*Laboratório de Análises Aplicadas e de Biomateriais e Inovação (LAPBIM),  
Faculdade de Farmácia - Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de  
Geremoabo, s/n, Ondina, Salvador, Bahia CEP 40170-110.*

### **Resumo**

Membranas constituídas de PBAT com seis diferentes concentrações (0 a 10%) de zeólito Y foram produzidas por extrusão. Foi possível verificar que a cristalinidade aumentou proporcionalmente em função da concentração de zeólito incorporado. O FTIR mostrou que houve interação química entre o PBAT e o zeólito Y. A estabilidade térmica das membranas aumentou até a concentração de 5% de zeólito e diminuiu para as concentrações mais altas. A microscopia revelou aglomerados zeolíticos na superfície das membranas de maiores concentrações de zeólito. Um aumento nas propriedades de barreiras foi evidenciado pelo teste de permeabilidade ao vapor de água com a adição do zeólito. A espectroscopia no infravermelho do resíduo de rincoforol após contato por 7 dias com as membranas de PBAT/ZY mostrou solubilização do PBAT no feromônio. A termogravimetria também mostrou interação entre o rincoforol e a matriz de PBAT. Uma alteração significativa foi verificada nas propriedades mecânicas das membranas que interagiram com o rincoforol. No entanto, nenhuma interação ocorreu entre o rincoforol e o zeólito. Os estudos de permeação do rincoforol através das membranas mostraram que a adição do zeólito não contribuiu significativamente para uma diminuição da difusão do rincoforol. Apesar disso, as taxas de liberação das membranas produzidas foram similares aos sistemas disponíveis no mercado, mas sem a desvantagem de utilizar materiais que causam impactos ambientais, indicando potencial aplicação como sistemas de liberação para o rincoforol.

**Palavras-chave:** permeabilidade de voláteis, peneiras moleculares, semioquímicos, feromônio, liberação controlada.

## **Abstract**

Membranes consisting of PBAT with six different concentrations (0 to 10%) of Y zeolite were produced by extrusion. It was possible to verify that the crystallinity increased proportionally as a function of the zeolite concentration. FTIR has shown that there was chemical interaction between PBAT and zeolite Y. The thermal stability of the membranes increased up to 5% of zeolite and decreased for the higher concentrations. Microscopy revealed zeolite agglomeration on the surface of the membranes with higher zeolite concentrations. An increase in barrier properties was evidenced by the water vapor permeability test with zeolite addition. FTIR obtained for rhynchophorol residue after 7 days of contact with the PBAT/ZY membranes has shown PBAT solubilization in the pheromone. Thermogravimetry has also shown interaction between the rhynchophorol and the PBAT matrixes. A significant change was observed in the mechanical properties of the membranes that interacted with rhynchophorol. However, no interaction occurred between the rhynchophorol and the zeolite. Studies of permeation of pheromone through membranes have shown that the addition of the zeolite has not contributed significantly to a decrease in the diffusion of rhynchophorol. Despite this, the release rates of the membranes produced were similar to the commercially available devices, but without the disadvantage of using materials that cause environmental impacts, indicating potential application as release systems for rhynchophorol.

**Keywords:** volatile permeability, molecular sieves, semiochemicals, pheromone, controlled release.

## 1. Introdução

O desenvolvimento da estratégia do manejo integrado de pragas (MIP) vem crescendo muito desde que os problemas com o uso de pesticidas, como resistência e contaminação ambiental, tornaram se evidentes. Os semioquímicos, moléculas informativas usadas na interação inseto-inseto e inseto-planta, estão cada vez mais inseridos nas estratégias do MIP. Estes compostos não apresentam efeito adverso aos organismos e não geram risco de resistência da praga como observado com os inseticidas (KANG et al., 2003).

O rincoforol (2-metil-5(E)hepteno-4-ol) é o maior constituinte do feromônio de agregação 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 nas palmeiras (OEHLISCHLAGER et al., 1993). Tal feromônio vem sendo comercializado em liberadores do tipo reservatório (WELTER et al., 2005), de duas formas: i) em tubos de polipropileno do tipo Eppendorf® com um orifício de 1 mm de diâmetro na tampa (DUARTE & LIMA., 2001), em que a velocidade de liberação do feromônio é dependente do nível de enchimento do recipiente e tem comportamento não linear, devido ao decréscimo na velocidade de liberação em função do tempo (NEUMANN et al., 1994); ii) em sachês, constituídos por membrana plástica permeável ao feromônio (ALPIZAR et al., 2002), que geralmente possuem a característica de liberação constante, controlada pela composição e área superficial da membrana (WAKARCHUCK, 1998).

Geralmente, os dispositivos de liberação do tipo sachê, são constituídos por uma membrana polimérica de polipropileno ou polietileno. O uso desses materiais plásticos está associado à impacto ambiental, pois seu tempo de degradabilidade é de cerca de 100 anos (TJANDRAATMADJA et al., 2002). Além disso, tais plásticos apresentam uma superfície de evaporação muito grande, sendo, muitas vezes, necessário modular a velocidade de difusão para que níveis adequados do feromônio sejam alcançados (NEUMANN et al., 1994). A eficácia do uso do feromônio também está vinculada à sua estabilidade durante o período de uso (SHAILAJA et al., 1997).

Considerando as questões ambientais, o poli(butileno adipato co-tereftalato), PBAT, constitui um polímero de grande interesse para a aplicação como membrana polimérica para liberação do rincoforol. Além de ser biodegradável, as suas condições de processamento e propriedades mecânicas permitem substituir com êxito os polímeros convencionais (FUKUSHIMA et al., 2012, AL-ITRY et al., 2012, SCHNEIDER et al., 2016). E a incorporação de zeólitos à membrana polimérica poderia promover uma liberação controlada do feromônio, e conseqüentemente um aumento no tempo de eficácia do liberador (MUÑOZ-PALLARES et al., 2001).

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados. Estruturalmente possuem um arranjo tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$  que pode levar a formação de redes tridimensionais bastante diversificadas, gerando sistemas porosos (Seo et al., 2016). Essas cavidades são caracterizadas pela presença de espaços intercristalinos vazios, com dimensões livres que variam de aproximadamente 0,3 a 1 nm, capazes de permitir a incorporação e, posterior difusão de íons e moléculas. (ASADOLLAHI et al., 2010, SANTOS et al., 2016).

Testes utilizando zeólitos para liberação de feromônios foram publicados pela primeira vez por MUÑOZ-PALLARES et al., 2001 (patente U. S. nº 6.432.476 B1). Os autores avaliaram a interação de diferentes zeólitos com os feromônios n-decanol e trimedlure® e concluíram que esses materiais são adequados como controladores da velocidade de liberação de semioquímicos, sendo necessárias modificações em sua estrutura para adaptá-los às diferentes moléculas de feromônio. Seo et al., (2016) obtiveram sucesso na captura de *Riptorturs pedestris* utilizando liberador para feromônio baseado na modificação do zeólito A com cetiltrimetilamônio na forma de pó, com eficiência muito superior ao produto comercial quando testado em culturas de soja e ameixa.

O zeólito Y é um material sintético análogo à faujasita e disponível comercialmente. Estruturalmente, apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si. Um dos canais, com abertura de 7,5 Å, é acessível para moléculas orgânicas e inorgânicas (JIAO al., 2016).

Até o momento não há, na literatura científica, estudos que avaliam a permeabilidade de semioquímicos através de membranas constituídas de

PBAT e de compósitos com zeólitos. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi produzir, caracterizar e avaliar a incorporação de diferentes concentrações de zeólito Y em membranas à base de PBAT, visando o controle da difusão do feromônio rinofoforol.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Material**

O polímero PBAT foi adquirido da BASF sob o nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup>. O zeólito Y na forma sódica (ZYNa-S) (P/N 334,448) foi adquirido da Sigma-Aldrich. O rinofoforol, feromônio modelo utilizado neste trabalho, foi cedido pela Interacta Química Ltda.

### **2.2. Métodos**

#### **2.2.1. Calcinação do zeólito**

O zeólito Y (ZYNa-S) foi aquecido até 500 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL min<sup>-1</sup>, à uma razão de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>. Após alcançar 500 °C, o N<sub>2</sub> foi substituído por ar sintético (sob mesma vazão), durante 6 horas. A seguir, o material foi resfriado sob vazão de ar sintético, acondicionado em recipiente plástico e armazenado em dessecador. O material obtido foi denominado ZYNa-C.

#### **2.2.2. Obtenção das membranas**

Diferentes concentrações (0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0%) de ZYNa-C foram misturadas ao PBAT e processadas, em triplicata, em extrusora dupla-rosca AX plásticos (modelo DR1640). A velocidade da rosca foi de 60 rpm. O programa de temperatura das zonas de 1 a 8 foi de 80, 120, 130, 130, 140, 140, 145 e 145°C. A temperatura na matriz plana foi de 130°C. As membranas foram denominadas PBAT, PBAT/ZYC1,0%, PBAT/ZYC2,5%, PBAT/ZYC5,0%, PBAT/ZYC7,5% e PBAT/ZYC10,0%), conforme a concentração de zeólito Y.

#### **2.2.3. Caracterização dos zeólitos e das membranas**

As análises de caracterização foram realizadas para todas as amostras de membranas.

### ***Difratometria de raios-X (XRD)***

Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro SHIMADZU (Modelo XRD-6000), com monocromador de grafite, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV, 30 mA, na região de 5 a  $80^\circ 2\theta$ , em uma velocidade de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ .

O Índice de Cristalinidade relativa (IC) foi quantitativamente estimado como proposto por Hayakawa et al., (1997), Equação 1:

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (1)$$

em que:  $A_c$  = área cristalina; e  $A_a$  = área amorfa, no difratograma.

A cristalinidade relativa (CR) ao PBAT foi calculada através da Equação 2:

$$CR(\%) = \frac{IC_{amostra} \times 100}{IC_{PBAT}} \quad (2)$$

### ***Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED XRF)***

A razão molar SiO/AlO (SAR) do zeólito Y foi obtida pela técnica ED XRF. Para isso, duas curvas analíticas foram construídas a partir da medida das intensidades das linhas  $\text{AlK}\alpha$  e  $\text{SiK}\alpha$  em função da concentração de uma mistura binária de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As misturas, após trituração e homogeneização, foram analisadas em equipamento Shimadzu (modelo EDX-720) com fonte de radiação de 50 KV (Ti à U), e fenda de colimação de 10 mm.

### ***Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) do zeólito e das membranas***

O espectro de FTIR do zeólito Y calcinado foi obtido no modo transmitância por meio em espectrômetro Shimadzu (modelo IR Prestige-21) utilizando pastilhas de KBr. As aquisições foram feitas em temperatura ambiente, acumulando 20 leituras, apodização Happ-Genzel, resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , em uma faixa de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros de FTIR das membranas foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer (modelo Spectrum Two). A membrana foi inserida em um acessório para filme que permite que o feixe de luz atravesse diretamente a amostra.

### ***Análise termogravimétrica (TG)***

Uma termobalança Perkin Elmer (modelo Pyris 1-TGA) foi utilizada para a obtenção das curvas termogravimétricas. O equipamento foi calibrado para as seguintes condições: vazão de  $N_2 = 50 \text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento =  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 25 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uma massa de aproximadamente 5 mg da amostra foi analisada em cadinho de platina.

A concentração experimental de zeólito Y na amostra foi determinada pela subtração do percentual de massa residual para as membranas PBAT/ZYC do percentual de massa residual para a membrana de PBAT, ambas em  $890^\circ\text{C}$ .

### ***Microscopia óptica (MO)***

#### ***Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN (modelo VEGA 3 L. M.), utilizando uma tensão de 5 kV. As amostras foram recobertas de ouro.

Para as análises da seção transversal, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido, fraturadas e então recobertas de ouro.

#### ***Espessura das membranas***

A espessura das membranas foi determinada utilizando um micrômetro digital, Digimess (modelo Outside Micrometer) de ponta plana (de 0-25 mm, com resolução de 0,001mm) e determinada pela média de 10 medidas aleatórias em diferentes partes de uma mesma amostra de  $4 \text{ cm}^2$ .

#### ***Opacidade aparente***



A opacidade dos compósitos foi determinada em um espectrofotômetro Perkin Elmer (modelo Lambda 35) (SHI et al., 2013). As membranas foram cortadas em quadrados e aderidas à parede interna da cubeta de modo a permanecerem posicionadas perpendiculares ao feixe de luz. Uma cubeta vazia foi usada como referência. A opacidade foi calculada para cada membrana no comprimento de onda de 600 nm, conforme a Equação (3):

$$opacidade = \frac{A_{600}}{T} \quad (3)$$

em que:  $A_{600}$ =Absorbância medida em 600 nm; e  $T$ =espessura do filme, em mm.

### ***Atividade de água (aw)***

As medições de atividade de água ( $aw$ ) das membranas foram realizadas no equipamento AQUALAB (modelo LITE). Como padrões para calibração do equipamento foram utilizados a água pura ( $aw$  1,000%  $\pm$  0,001) e LiCl ( $aw$  0,500%  $\pm$  0,015). As amostras foram acondicionadas à 60% UR e à 25 °C.

### ***Permeabilidade das membranas ao vapor de água***

O método dessecante, conforme a metodologia ASTM E 96/E 96M – 05 (ASTM, 2009), com algumas modificações, foi empregado para determinação da permeabilidade das membranas. Em recipientes plásticos foram adicionados 15 g de cloreto de cálcio anidro. Esses recipientes foram hermeticamente vedados com as membranas produzidas deixando exposta uma área circular para permeação de 1,96 mm<sup>2</sup>. Os recipientes foram acondicionados em câmara dessecadora (temperatura média de 25,7°C e umidade relativa média de 63,6%), contendo solução saturada de cloreto de sódio em seu interior. A massa foi registrada em duas pesagens diárias até obtenção de uma massa constante. O ganho de massa, associado à umidade permeada pelo filme, em função do tempo foi representado graficamente, e os pontos correspondentes ao trecho linear foram usados para cálculo da taxa de transmissão ao vapor de água obtido (TTVA), permeância e permeabilidade, conforme a Equação (4):

$$TTVA(g/h.m^2) = \frac{G}{t \times A} \quad (4)$$

em que:  $G/t$  = coeficiente angular do trecho linear da reta ganho de massa versus tempo (g/h); e  $A$  = área do filme por onde o vapor de água pode permear ( $m^2$ )

$$\text{Permeância (g/h.m}^2\text{.mmHg)} = \frac{TTVA}{\Delta P} = \frac{TTVA}{S(R_1 - R_2)} \quad (5)$$

em que: TTVA = taxa de transmissão ao vapor de água obtido (g/h. $m^2$ );

$\Delta P$  = diferença de pressão de vapor (mmHg);

$S$  = pressão de vapor de saturação na temperatura do teste (mmHg);

$R_1$  = umidade relativa na câmara dessecadora expressa como uma fração;

$R_2$  = umidade relativa no interior dos potes vedados com o filme, expressa como uma fração (0% para umidade do cloreto de cálcio inferior a 10%).

$$\text{Permeabilidade (g/h.m.mmHg)} = \text{permeância} \times e \quad (6)$$

em que:  $e$  = espessura do filme (m)

### ***Ensaio mecânico de tração***

As membranas foram caracterizadas através de ensaios de tração conforme a norma (ASTM) D-882-02. Corpos de prova retangulares (com 25 mm de largura e 100 mm de comprimento) foram submetidos à máquina de ensaios da EMIC – DL-2000, com célula de carga de 500N. A partir do ensaio foi determinado o módulo de Young (E), o limite de resistência à tração (LRT) e o alongamento até a ruptura ( $\epsilon$ ).

#### **2.2.4. Interação entre o rincoforol e as membranas**

Os testes de interação entre as membranas e o rincoforol foram feitos após 3,9 g das membranas de PBAT e PBAT/ZYC10% ficarem em contato com 1 mL de rincoforol por 7 dias, em tubos de âmbar a temperatura de 40°C em estufan a ausência de luz. Anteriormente às análises, as amostras foram secas sob vazão de  $N_2$ . Após o período de contato, tanto os resíduos de rincoforol quanto as membranas foram analisados por FTIR e TG. Em ambas as técnicas

os equipamentos e condições foram as mesmas utilizadas para a caracterização do zeólito. No entanto, para a obtenção dos espectros de infravermelho foi usado o acessório de reflectância total atenuada (ATR).

### **2.2.5. Difusão do rinfoforol através das membranas**

O perfil de difusão do feromônio através das membranas foi feito em uma estufa com ventilação constante de  $8,2 \text{ Km h}^{-1}$ , e monitorada através de um anemômetro Minipa (modelo MDA-20); temperatura média de  $35,9^\circ\text{C} \pm 2,4^\circ\text{C}$  e umidade relativa do ar de  $54,4\% \pm 13,6\%$ , monitorada através de um termohigrômetro Minipa (modelo MT-241). Aproximadamente 0,7 g de feromônio foram acondicionados em tubos de vidro contendo um orifício de 0,5 cm de diâmetro na tampa onde as membranas foram dispostas para a difusão do rinfoforol. As análises foram feitas em triplicata e as medições realizadas diariamente, pesando-se as amostras em balança analítica Shimadzu (modelo AY220) durante 35 dias.

### **2.2.6. Interação entre o rinfoforol e o zeólito**

A interação entre o rinfoforol e o ZYNa-C foi avaliada através de adsorção, seguida de recuperação do feromônio após períodos de 1, 30, 60 e 90 dias com a matriz zeolítica, em cinco replicatas.

Para o processo de adsorção do rinfoforol no zeólito, aproximadamente 50 mg de ZYNa-C e aproximadamente 7,5 mg de rinfoforol foram transferidos para um tubo de vidro. O tubo foi selado e a suspensão agitada por 1 minuto. A seguir, o sistema rinfoforol-ZYNa-C obtido foi mantido em repouso pelo tempo determinado, à temperatura de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ .

Para medir a recuperação do rinfoforol, 2 mL de n-hexano grau cromatográfico (Mallinckrodt) foram adicionados ao tubo de vidro contendo o sistema rinfoforol-ZYNa-C. Então, o tubo foi selado, agitado por 1 minuto, mantido em repouso por 4 horas e novamente agitado por 1 minuto. A suspensão foi filtrada usando uma membrana de nylon (13 mm Allcrom) de  $0,45 \mu\text{m}$ .

Para determinar o rinfoforol na solução de hexano foi usado um cromatógrafo à gás Perkin Elmer (Clarus 680), acoplado à um espectrômetro de massas (Quadrupolo 600 C). As seguintes condições foram utilizadas:

coluna Elite-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ), vazão de hélio de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ , volume de injeção de 1  $\mu\text{L}$ , *split* de 50 mL  $\text{min}^{-1}$  e temperatura do injetor de 50°C. O programa de temperatura usado foi: temperatura inicial de 50 °C durante 3 minutos, seguido por um aumento da temperatura com razão de aquecimento de 10°C  $\text{min}^{-1}$  até 200°C, permanecendo por 1 minuto. Um volume de 10  $\mu\text{L}$  de 6-metil-5-hepten-2-ona foi usado como padrão interno (IS). Os dados cromatográficos foram analisados usando o software Turbomass, versão 5.4.2.1617.

### **2.2.7. Análise estatística**

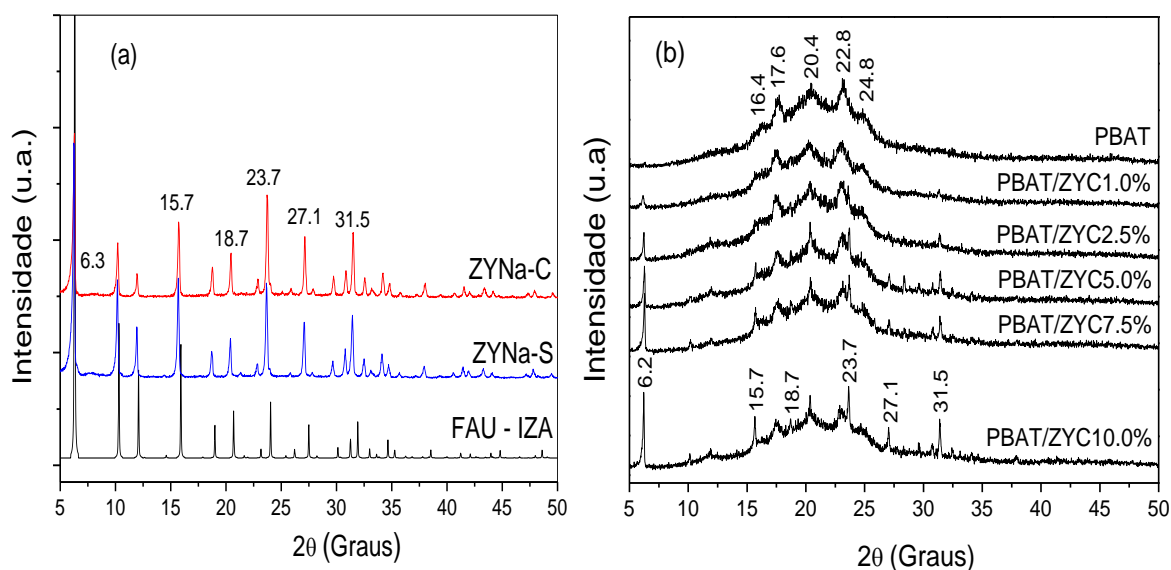
Os resultados foram tratados pela ANOVA seguido pelo teste de Tukey para identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância, utilizando o software ASSISTAT Versão 7.7 (Brasil).

## **3. Resultados e Discussão**

### **3.1. Caracterização do zeólito Y e membranas**

As amostras ZYNa-S e ZYNa-C foram analisadas por difratometria de raios-X. Como pode ser observado na Figura 1-a, tanto a amostra ZYNa-S, quanto a amostra ZYNa-C são consistentes com o padrão de difratometria descrita pela International Zeolite Association (IZA) (BAERLOCHER et al., 2007 e ARLETTI et al., 2016), confirmando a topologia faujasítica (FAU). Além disso, constatou-se que a calcinação não afetou a estrutura cristalina do material.

A influência do zeólito na cristalinidade das membranas PBAT/ZYC foi avaliada através dos resultados de IC e CR (Tabela 1), sendo avaliada a partir dos difratogramas de raios-X das amostras PBAT/ZYC (Figura 1-b) em várias concentrações.



**Figura 1** – Difratogramas de raios-X das amostras (a) ZYNa-S e ZYNa-C em comparação ao padrão FAU-IZA, e (b) membranas de PBAT e PBAT/ZYC.

**Tabela 1** – Índice de Cristalinidade (IC) e Cristalinidade relativa ao PBAT (IR) para as amostras de PBAT e PBAT/ZYC.

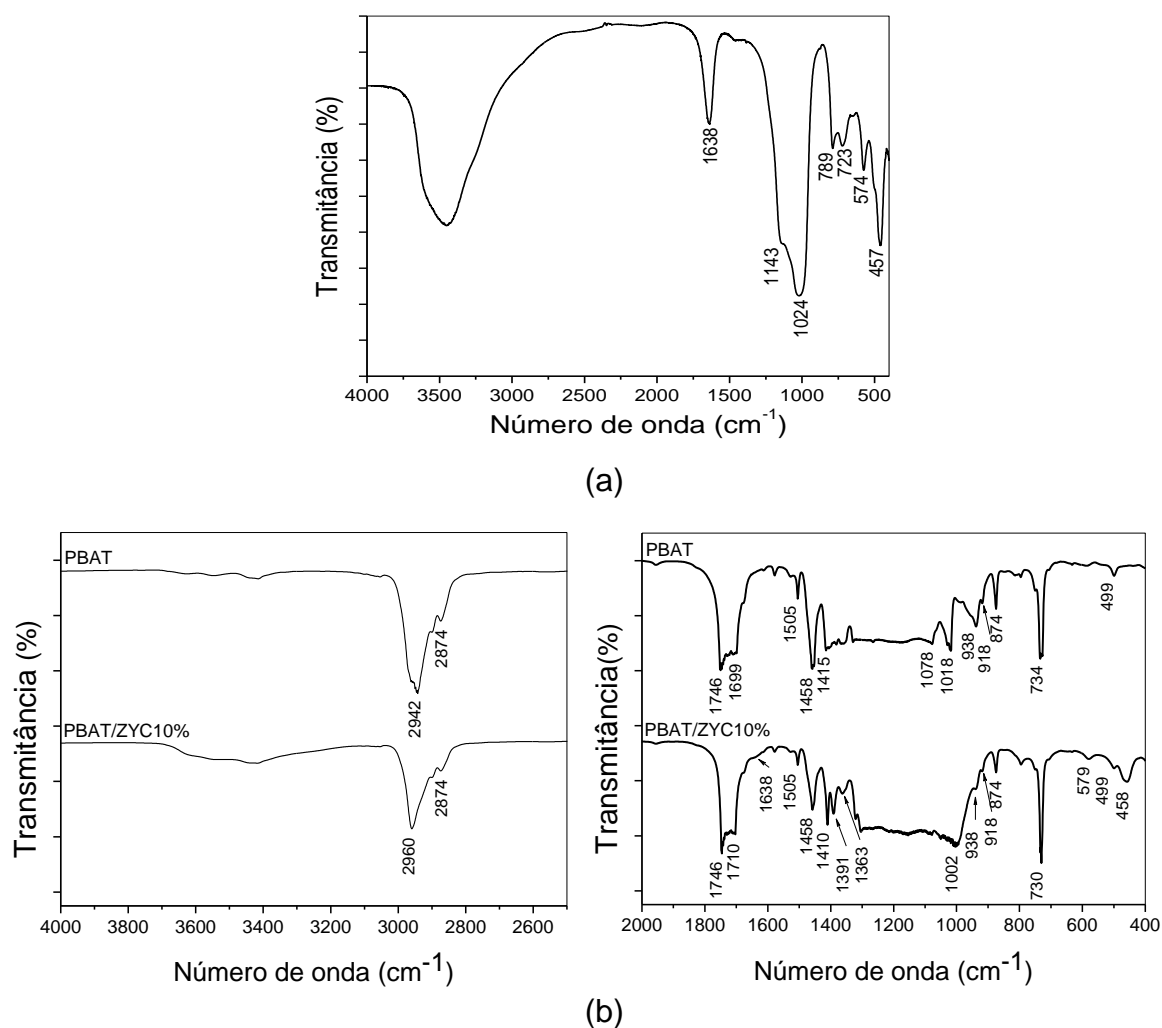
Membrana	IC	IR (%)
PBAT	30	100,0
PBAT/ZYC1,0%	33	110,0
PBAT/ZYC2,5%	34	113,3
PBAT/ZYC5,0%	38	126,7
PBAT/ZYC7,5%	40	133,3
PBAT/ZYC10,0%	45	150,0

Os picos 16,4°, 17,7°, 20,6°, 23,5° e 25,3° presentes na membrana de PBAT (Figura 1-b) são característicos da fase cristalina desse polímero (CHIVRAC et al., 2006, FUKUSHIMA., et al 2012). Esses picos são também observados nos difratogramas das membranas PBAT/ZYC (Figura 1-b), sugerindo que não houve importante alteração na estrutura cristalina do PBAT com a adição do zeólito. No entanto, picos adicionais referentes ao zeólito (6,2°; 15,7°; 18,7; 23,7; 27,1°; e 31,5°) (ARLETTI et al., 2016) também estão presentes, indicando a dispersão desse material nas membranas.

A adição do zeólito conferiu maior cristalinidade à membrana. Verificou-se que o aumento de cristalinidade ocorreu de forma proporcional ( $IC = 30,685 + 1,38 [ZYNa-C]$ ,  $r^2 = 0,976$ ) ao aumento da concentração do zeólito (Tabela 1), indicando uma boa dispersão homogênea do zeólito no PBAT.

A razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do zeólito Y foi determinada por EDXRF, e resultou em 4,2, dentro da faixa esperada para o zeólito Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3-6$ ) (ASADOLLAHI et al., 2010).

Para avaliar a interação entre o zeólito e o PBAT, foram obtidos os espectros de infravermelho para a membrana contendo zeólito Y (PBAT/ZYC10,0%) e seus precursores (ZYNa-C e PBAT).



**Figura 2** – Espectros de infravermelho: (a) ZYNa-C; e (b) Membrana de PBAT e PBAT/ZYC10,0%.

Bandas referentes ao PBAT foram observadas no espectro de infravermelho da amostra PBAT/ZYC10,0%:

- i. A banda em  $3065\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento do  $=\text{C}-\text{H}$  (YANMING et al., 2013);

- ii. Bandas em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento C-H em porções alifáticas e aromáticas (AL-ITRYET al., 2012). As bandas em  $2954\text{ cm}^{-1}$ ,  $2874\text{ cm}^{-1}$  e  $1363\text{ cm}^{-1}$  ocorrem tanto na membrana de PBAT pura quanto na membrana adicionada de zeólito, sendo atribuída às vibrações devido ao estiramento e flexão dos grupos  $\text{CH}_3$  (SIGNORI et al., 2015). No entanto, uma banda larga com pico em  $2942\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada no espectro da membrana PBAT; enquanto que na membrana PBAT/ZYC10,0% esse pico está deslocado para  $2960\text{ cm}^{-1}$ . AL-ITRY et al., 2012, em estudos de PBAT puro e processado verificaram por titulação, um aumento dos grupos  $-\text{COOH}$  do PBAT após o processo de extrusão. Uma vez que o estiramento da carbonila do grupo ácido carboxílico ocorre entre  $2900\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$  (SANTOS et al., 2014) e o estiramento assimétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  ocorre próximo à  $2960\text{ cm}^{-1}$  (CASTRO et al., 2016) é possível que o deslocamento na membrana PBAT/ZYC10,0% tenha ocorrido devido à interação dos grupos carboxilas com o zeólito.
- iii. Bandas características da carbonila do adipato e tereftalato apresentam-se como bandas sobrepostas centralizadas em  $1746$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  (SIGNORI et al., 2015);
- iv. As bandas em  $1578$  e  $1505\text{ cm}^{-1}$  referem-se à vibração do esqueleto do anel benzênico (YANMING et al., 2013);
- v. A banda em  $1458\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de flexão no plano do  $\text{CH}_2$  (YANMING et al., 2013);
- vi. A banda em  $1410\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de flexão do  $\text{O-CH}_2$  (YANMING et al., 2013);
- vii. A banda em  $1363\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos modos de vibração de flexão fora do plano das ligações  $\text{CH}_2$  (YANMING et al., 2013 e CASTRO et al., 2016);
- viii. As banda em  $874$  e  $734\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo de flexão fora do plano do  $=\text{C-H}$  em anel benzênico (YANMING et al., 2013);

Por outro lado, bandas referentes ao zeólito também estão presentes no espectro de infravermelho da membrana adicionada de zeólito:

- i. As bandas concentradas na região entre  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações dos grupos hidroxila (DAS et al., 2014). No

entanto, a presença dessas bandas, em menor intensidade na membrana PBAT/ZYC0 pode atribuída às interações de hidrogênio ocorridas durante o processo de extrusão (SANTOS et al., 2014).

- ii. Um ombro em  $1638\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento e deformação angular das hidroxilas das moléculas de água de hidratação do zeólito (PEÑA et al., 2013);
- iii. A banda em  $579\text{ cm}^{-1}$  refere-se às vibrações dos anéis duplos;
- iv. A banda em  $455\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à ligação T-O.

As bandas características do zeólito que ocorrem em  $1143\text{ cm}^{-1}$  e  $1024\text{ cm}^{-1}$ , que se referem ao estiramento assimétrico interno (T-O-T) e estiramento assimétrico das ligações externas (entre tetraedros), respectivamente (ASADOLLAHI et al., 2010), não foram observadas na membrana PBAT/ZYC10,0%. No entanto, verifica-se a influência dessas bandas na região entre  $930\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ . As bandas características do PBAT que ocorrem em  $1078\text{ cm}^{-1}$  (vibrações do estiramento simétrico C-O (CASTRO et al., 2016) e em  $1018\text{ cm}^{-1}$  (modo de flexão no plano do = C-H em anel benzênico (YANMING et al., 2013) não são observadas na membrana PBAT/ZYC10%. A banda que ocorre em  $938\text{ cm}^{-1}$  (flexão de benzeno substituído (AL-ITRY et al., 2012) teve intensidade bastante reduzida. No entanto, uma banda em  $1002\text{ cm}^{-1}$  é verificada nessa região na membrana PBAT/ZYC10,0%, sugerindo sobreposição de bandas.

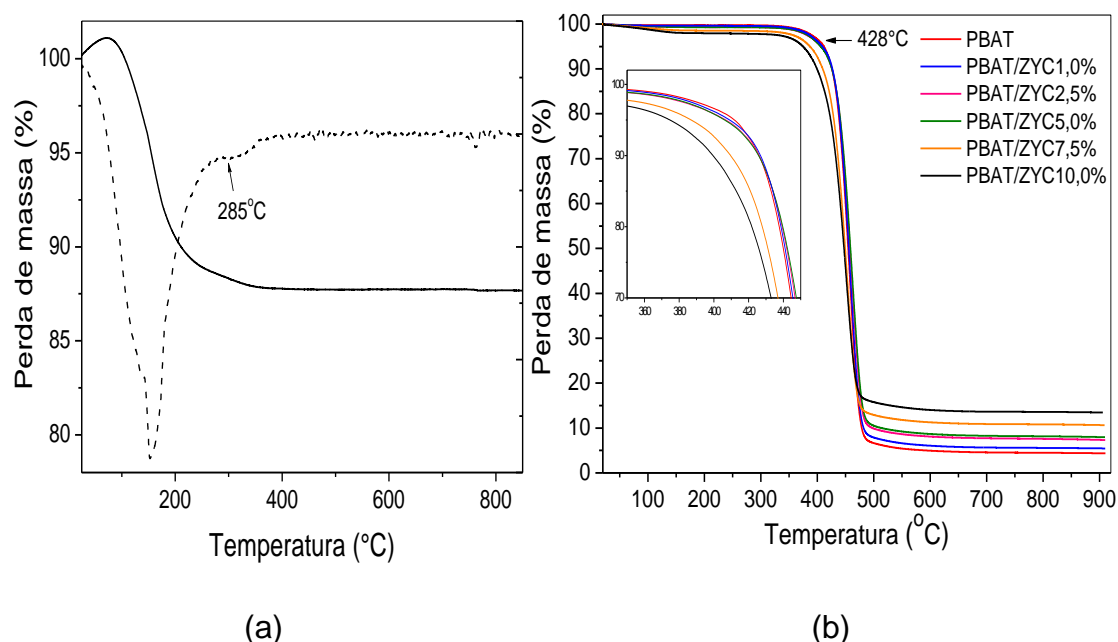
Na amostra PBAT/ZYC10,0% a banda de  $734\text{ cm}^{-1}$  aparece deslocada para  $730\text{ cm}^{-1}$ . Isso pode ter ocorrido devido à sobreposição da banda do zeólito que ocorre em  $723\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico externo, entre tetraedros) (ASADOLLAHI et al., 2010).

Diante do exposto, verifica-se que houve interação química entre o PBAT e o zeólito Y. Embora a natureza das interações entre polímeros e zeólitos ainda sejam objetos de estudo, é conhecido que essas iniciam na superfície externa do zeólito devido à limitação da abertura do poro para acesso aos sítios reativos (ALMEIDA & MARQUES, 2016).

Para avaliar a influência do zeólito no comportamento térmico das membranas, a análise das curvas TG e dTG. A Figura 3-a mostra as curvas TG (linha sólida) e dTG (linha tracejada) obtidas para o zeólito (ZYNa-C). Dois eventos térmicos são observados nessa figura: o primeiro inicia à temperatura



de 25 °C e termina próximo à 285 °C. Esse evento é atribuído à desidratação (CHANDWADKA & KULKARN, 1980) e representa uma perda de massa de 13%. O segundo evento ocorre entre 285 e 400 °C, representando uma perda de massa de 0,7%, que pode ser atribuído à desidroxilação.



**Figura 3** – Curvas (a) TG e dTG da amostra ZYNa-C e (b) TG das amostras de PBAT e PBAT/ZYC.

A Figura 3-b mostra as curvas TG obtidas para o PBAT e para as membranas produzidas com diferentes concentrações de zeólito (PBAT/ZYC). A membrana de PBAT apresentou uma única etapa de degradação iniciando em 428°C ( $T_{onset}$ ). Este perfil é compatível com a curva obtida por Al-Itry et al., 2012 e Olivato et al., 2015. Pode-se verificar que na região onde a decomposição de PABT ocorre não há nenhuma perda de massa relacionada ao ZYNa-C.

As curvas TG para as diferentes amostras foram muito semelhantes ao PBAT puro. No entanto, foi observado um aumento na estabilidade térmica proporcional à concentração do zeólito nas membranas com quantidade de zeólito de até 5,0%. As amostras PBAT/ZYC7,5% e PBAT/ZYC10,0% apresentaram valores de  $T_{onset}$  inferiores ao PBAT (424°C e 414°C, respectivamente).

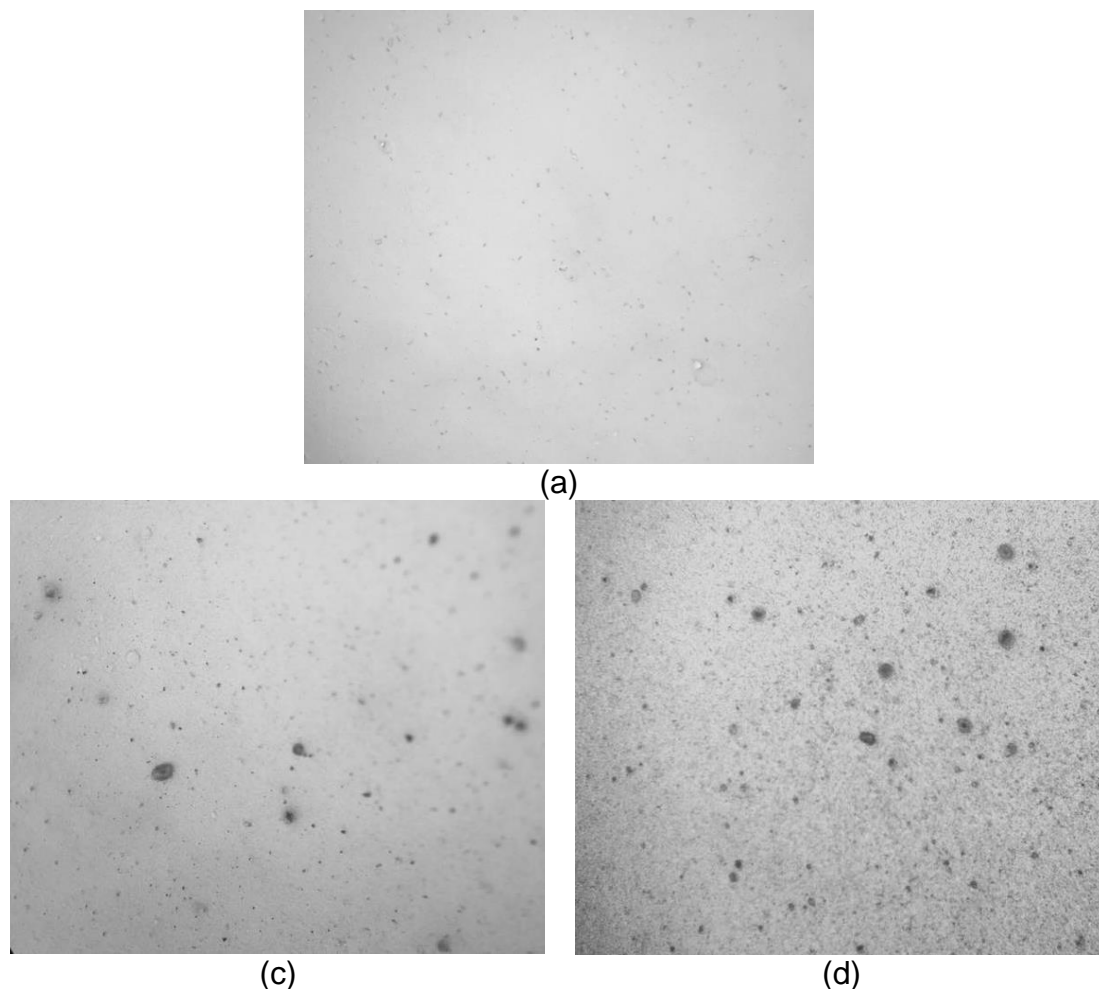
O aumento da estabilidade térmica observado nas membranas com concentração de zeólito de até 5% pode ser atribuído ao efeito de barreira proporcionado pelo zeólito (VENKATESAN & RAJESWARI, 2016). A boa linearidade obtida para relação entre  $T_{onset}$  referente ao evento de decomposição e a concentração sugere que as partículas do zeólito estão homogeneamente dispersas nessas membranas, pois a diminuição do efeito de barreira é observada quando ocorre aglomeração (VENKATESAN & RAJESWARI, 2016).

A massa residual à 890°C da membrana de PBAT subtraída da massa residual de cada membrana de PBAT/ZYC foi relacionada à quantidade de zeólito nas membranas compósito. Apesar do método em questão incluir a perda de massa referente à desidroxilação do zeólito, os resultados mostrados na Tabela 2 podem ser considerados uma boa estimativa da concentração de zeólito incorporado nas membranas.

**Tabela 2** – Comparação entre as concentrações teóricas de zeólito Y e experimentais obtidos por TG

Concentração teórica de zeólito na membrana (%)	Concentração experimental de zeólito na membrana (%)	Erro (%)
1,0	1,1	10
2,5	3,0	20
5,0	3,6	28
7,5	6,3	16
10,0	9,1	9

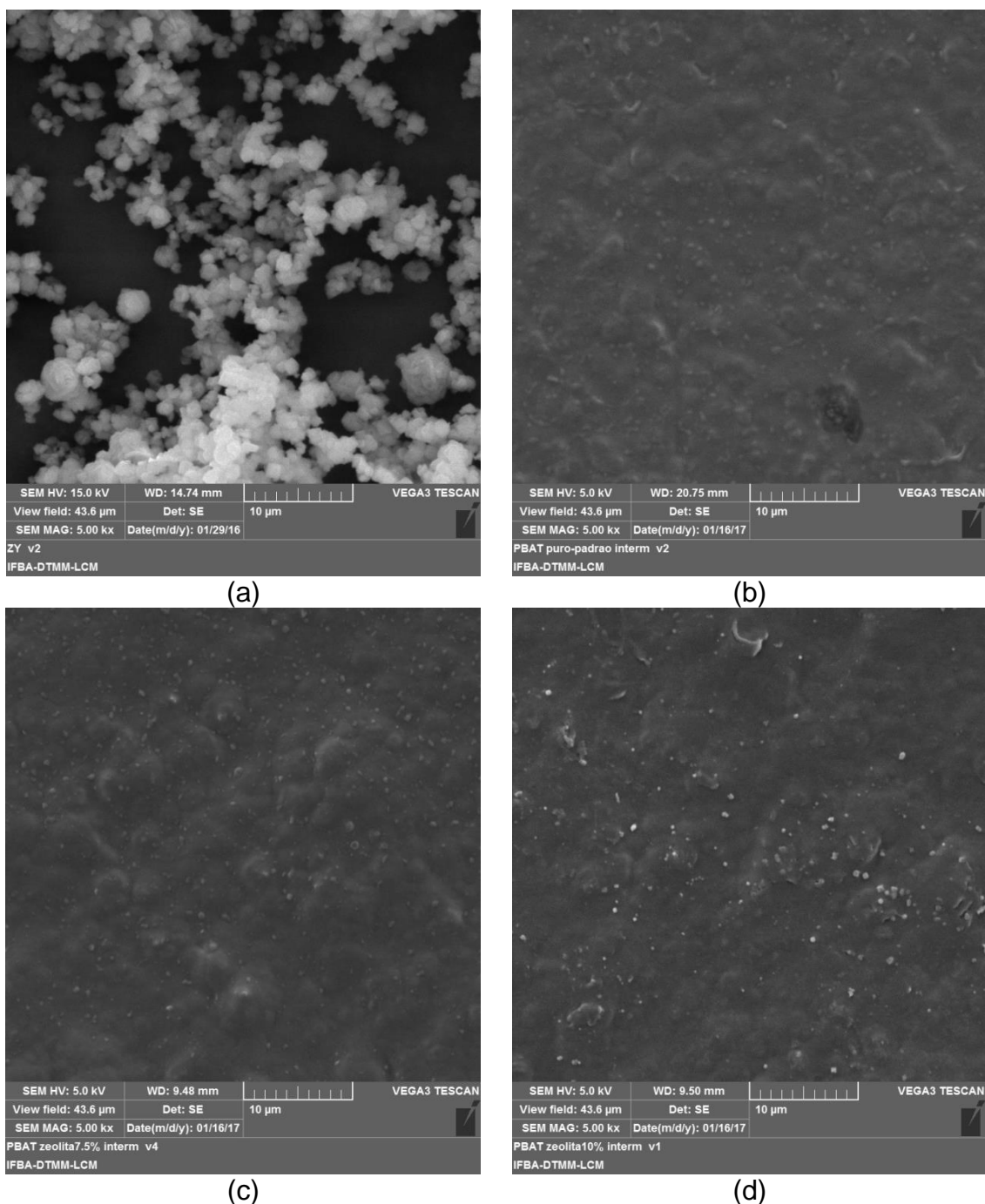
A Figura 4 mostra as microscopias óticas obtidas para as membranas de PBAT e dos compósitos com zeólito Y. Diferente da membrana de PBAT (Figura 4-a), que apresentou superfície lisa, bolhas esféricas foram observadas na superfície das membranas de PBAT/ZYC (Figura 4-b e c). Apesar disso, abertura entre as duas faces da membrana não foram encontradas.



**Figura 4** – Micrografia ótica obtida para as membranas (a) PBAT, (b) PBAT/ZYC7,5% e (c) PBAT/ZYC10,0%.

A Figura 5 exibe a morfologia obtida por MEV das amostras ZYNa-C, da membrana de PBAT e das membranas PBAT/ZYC. A micrografia do zeólito Y (Figura 5-a) revelou aglomerados de partículas de forma poliédrica regular que variam de 1,2 – 4,7  $\mu\text{m}$  (BOSCHETTO et al., 2012, AMOOGHIN et al., 2015). A membrana de PBAT (Figura 5-b) apresentou-se como uma matriz compacta, sem defeitos apreciáveis e ausência de macroporos. As membranas contendo de 1,0 à 5,0% de zeólito apresentaram superfície similar à membrana de PBAT; enquanto que as membranas de PBAT/ZYC7,5% (Figura 5-c) e PBAT/ZYC10,0% (Figura 5-d) apresentaram partículas zeolíticas na superfície. Esses resultados podem explicar a diminuição da estabilidade térmica observadas para essas amostras. Como apontado no espectro de FTIR obtido

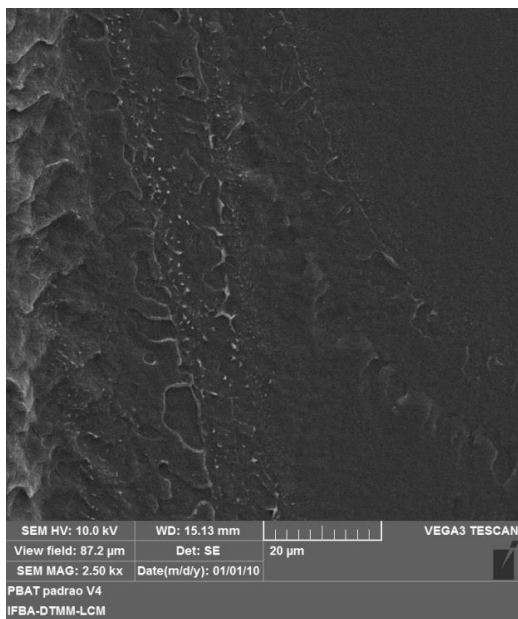
para a amostra PBAT/ZYC10,0%, pode estar ocorrendo a degradação do PBAT catalisada pela presença de alta concentração do zeólito.



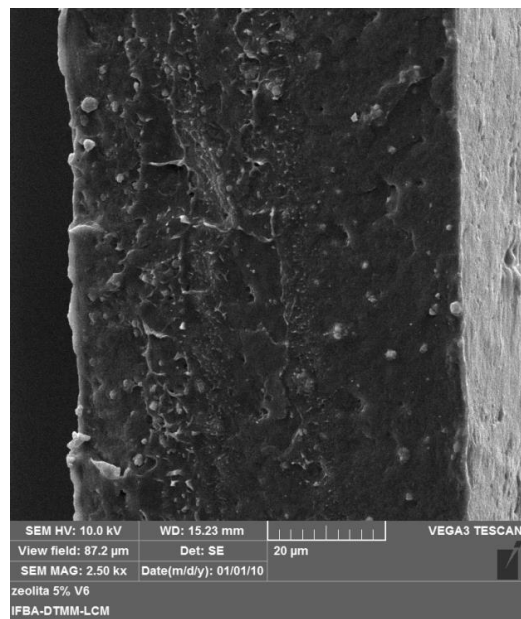
**Figura 5** – Microscopia eletrônica de varredura obtida para as amostras: (a) ZYNa-C, (b) PBAT, (c) PBAT/ZYC7,5%, e (d) PBAT/ZYC10,0%.

A microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras mostrou que as partículas do zeólito foram uniformemente distribuídas na matriz polimérica, sem apresentar sedimentação, para todas as concentrações. As microscopias obtidas para as amostras PBAT/ZYC5,0%

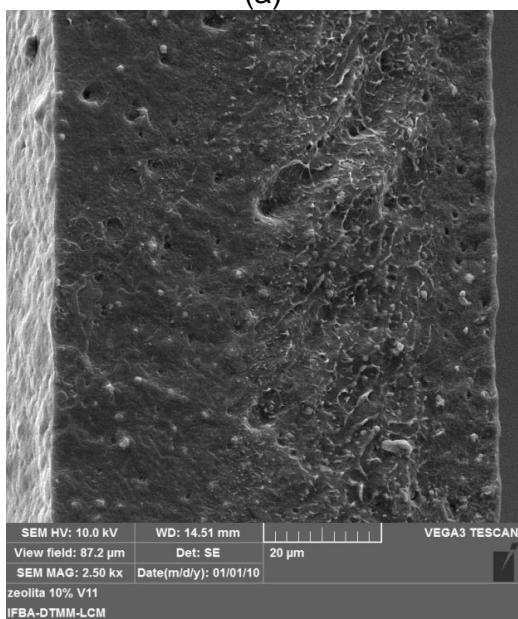
(Figura 6-b) e PBAT/ZYC10,0% (Figura 6-c) ilustram essa observação. A presença das bolhas observadas na microscopia óptica também pôde ser observada, com maiores detalhes na MEV (área circular, Figura 6-d). As bolhas foram mais frequentes nas amostras de maior concentração de zeólitos e podem ocorrer devido à expansão do ar dos poros dos zeólitos no aquecimento em uma extrusora e seu aprisionamento no resfriamento (ÖZMIHÇI, et al., 2001). Além disso, a falta de aderência devido à incompatibilidade química entre o polímero hidrofóbico e o zeólito hidrofílico também pode ser outra causa da formação de bolhas.



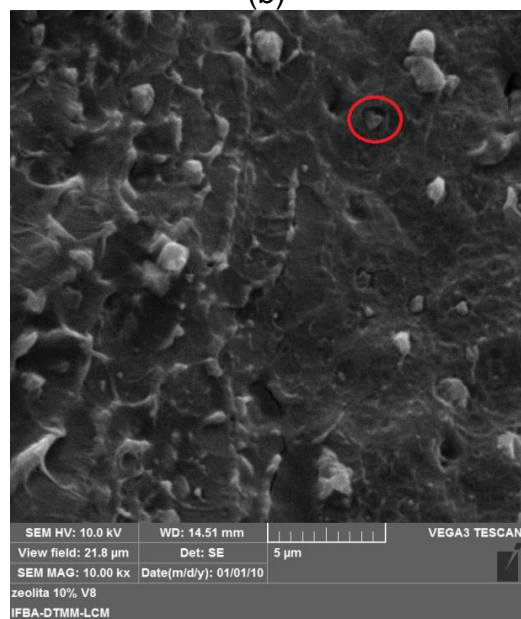
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6** – Microscopia eletrônica de varredura (2500x) da secção transversal obtidas para as amostras: (a) PBAT, (b) PBAT/ZYC5,0% e (c) PBAT/ZYC10,0%; e (d) PBAT/ZYC10,0% com magnitude de aumento de 10000x.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das espessuras e propriedades mecânicas das membranas. Observa-se que não houve diferença significativa nas espessuras entre a membrana de PBAT e as membranas adicionadas de zeólito Y, indicando um processo de produção estável.

**Tabela 3** – Valores de espessura, módulo de Young (E), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento até a ruptura ( $\epsilon$ ) das membranas de PBAT e PBAT/ZYC

Membrana	Espessura (mm)	E (MPa)	LRT (MPa)	$\epsilon$ (%)
PBAT	0,087 <sup>a</sup>	44,3 <sup>d</sup>	9,8 <sup>c</sup>	421,3 <sup>a</sup>
PBAT/ZYC1,0%	0,084 <sup>a</sup>	43,9 <sup>d</sup>	9,6 <sup>c</sup>	420,7 <sup>a</sup>
PBAT/ZYC2,5%	0,083 <sup>a</sup>	50,1 <sup>cd</sup>	10,3 <sup>bc</sup>	401,3 <sup>a</sup>
PBAT/ZYC5,0%	0,083 <sup>a</sup>	57,3 <sup>bc</sup>	11,6 <sup>b</sup>	334,5 <sup>b</sup>
PBAT/ZYC7,5%	0,087 <sup>a</sup>	66,1 <sup>ab</sup>	15,84 <sup>a</sup>	343,8 <sup>b</sup>
PBAT/ZYC10,0%	0,088 <sup>a</sup>	67,6 <sup>a</sup>	16,10 <sup>a</sup>	319,7 <sup>b</sup>

Os valores com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença estatística significante ( $p > 0,05$ ).

O módulo de Young (E) corresponde à razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente, determinando a rigidez dos polímeros desenvolvidos. Por representar duas propriedades, tensão e deformação, é a medida mais utilizada e empregada para a seleção de materiais com propriedades mecânicas superiores (GALICIA-GARCIA et al., 2012). A adição do zeólito ao PBAT ocasionou um aumento na rigidez das membranas resultando em mudança significativa ( $p < 0,05$ ) no módulo de Young (E) (Tabela 3), implicando em um aumento de aproximadamente de 52,6% nesse parâmetro. A Figura 7-a mostra um incremento proporcional no módulo de Young obtido para a membrana de PBAT em função da adição do zeólito.

Alterações significativas também foram observadas no limite de resistência à tração, com um aumento linear de 64,3% entre as membranas de PBAT e PBAT/ZYC10,0% em função da incorporação do zeólito(Figura 7-b).

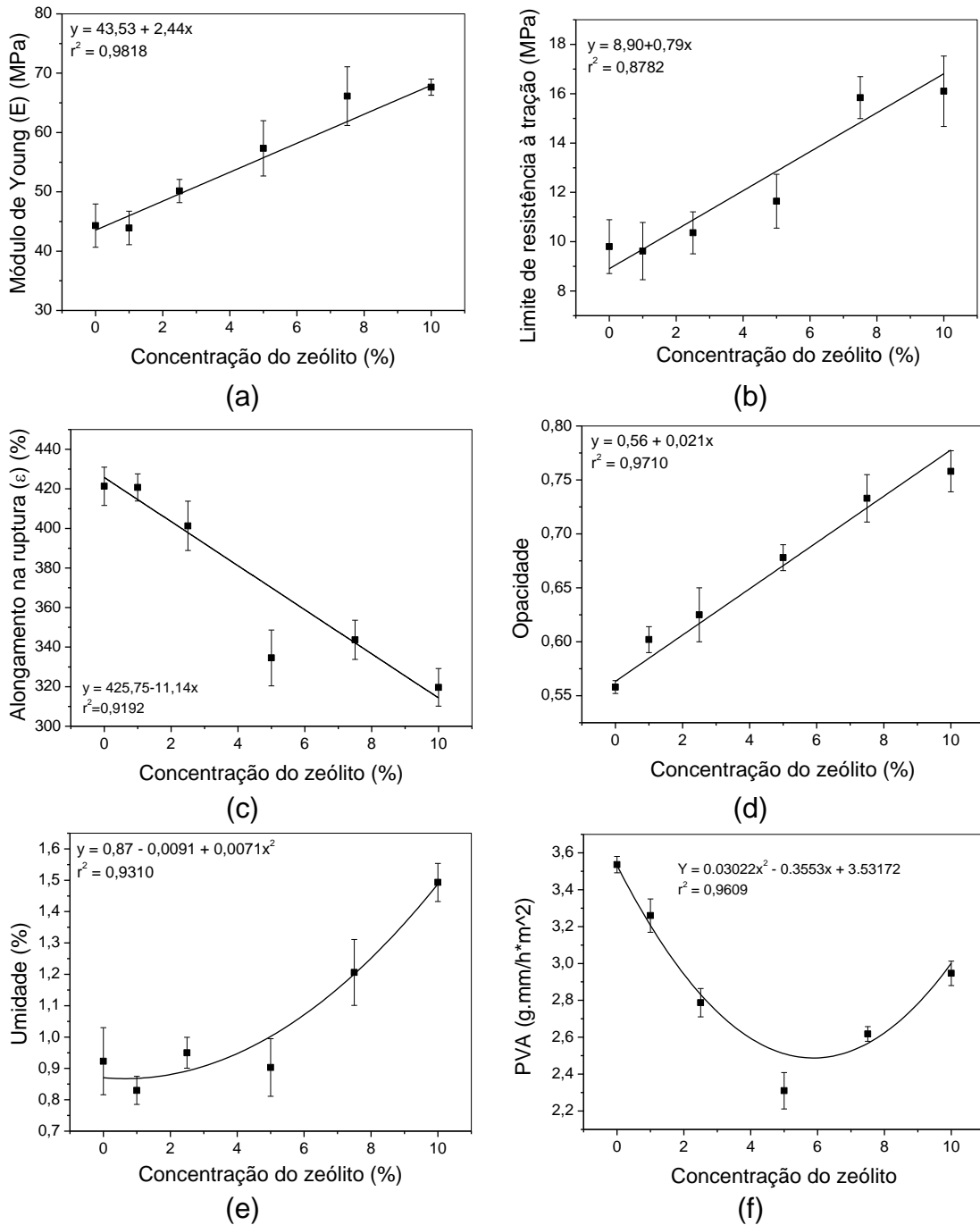
O alongamento à ruptura é uma medida da flexibilidade que é definida como a capacidade que o filme tem para deformar antes de romper (PIYADA et al., 2013). A redução no alongamento até a ruptura ( $\epsilon$ ) de todas as formulações adicionadas de zeólito (Figura 7-c) pode ser devido à presença de aglomerados de zeólito. Mesmo em baixas concentrações, quando as interações com o zeólito são menos expressivas, eles podem causar uma desorganização local no empacotamento da cadeia polimérica do PBAT fazendo com que a membrana se torne mais frágil próximo aos pontos onde esses aglomerados se encontram (YASSUE-CORDEIRO et al., 2015).

Diferenças significativas foram observadas para a opacidade entre as membranas ( $p < 0,05$ ). A membrana de PBAT foi a que apresentou menor valor na opacidade, que aumentou proporcionalmente à adição do zeólito (Figura 7-d). Esse acréscimo pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade verificado para as membranas adicionadas de zeólito. Quando os cristalitos dos polímeros apresentam diâmetro menor que o comprimento de onda da luz incidente, o material será transparente. Então, quanto menor a cristalinidade, menor a sua transparência; e por consequência, maior será sua opacidade (MALI et al., 2004). A opacidade também pode variar em relação à temperatura na matriz da extrusora, pois a saída de água na forma de vapor, provoca expansão e formação de pequenas bolhas de ar aumentando a opacidade das membranas (OLIVATO et al., 2015).

A rugosidade é outro parâmetro que deve ser considerado em relação à opacidade, pois pode desviar a luz emitida às membranas. A análise morfológica revelou o aumento da rugosidade na superfície da membrana em função da adição do zeólito, podendo também esse fator contribuir para o aumento da opacidade. Em geral, a opacidade oferece uma fotoatividade como proteção eficiente ao sistema, capaz de absorver grande parte da radiação incidente, incluindo UV (MALI et al., 2004), podendo nesse caso proteger a fotodegradação do feromônio rincoforol e aumentar sua estabilidade durante liberação do *dispenser*.

Os valores de umidade atingiram no máximo 1,49% (Tabela 4), não sendo representados por nenhum pico na dTG. No entanto, tiveram uma tendência a aumentar seguindo um comportamento polinomial (Figura 7-e). Perfil semelhante foi obtido por Pehlivan et al., 2003 quando estudou a

influência da adição da clinoptilolita em compósito clinoptilolita:polipropileno. Esse aumento pode ser explicado pela presença de canais e cavidades onde se podem alojar moléculas de água (ARLETTI et al., 2016).



**Figura 7** – Influência da adição do zeólito Y nas propriedades mecânicas e de barreiras nas membranas de PBAT



**Tabela 4** - Opacidade, Umidade, Atividade de água (aw) e Permeabilidade ao vapor de água (PVA) das membranas de PBAT e PBAT/ZYC.

Membrana	Opacidade (%)	Umidade (%)	aw	PVA (g.mm/h*m <sup>2</sup> )
PBAT	0,558 <sup>d</sup>	0,92 <sup>c</sup>	0,527 <sup>a</sup>	3,536 <sup>a</sup>
PBAT/ZYC1,0%	0,602 <sup>cd</sup>	0,83 <sup>c</sup>	0,528 <sup>ab</sup>	3,260 <sup>b</sup>
PBAT/ ZYC2,5%	0,625 <sup>bc</sup>	0,95 <sup>c</sup>	0,524 <sup>ab</sup>	2,788 <sup>cd</sup>
PBAT/ ZYC5,0%	0,678 <sup>b</sup>	0,90 <sup>c</sup>	0,523 <sup>ab</sup>	2,310 <sup>e</sup>
PBAT /ZYC7,5%	0,733 <sup>a</sup>	1,216 <sup>b</sup>	0,523 <sup>ab</sup>	2,617 <sup>d</sup>
PBAT/ ZYC10,0%	0,758 <sup>a</sup>	1,49 <sup>a</sup>	0,515 <sup>b</sup>	2,946 <sup>c</sup>

Os valores com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença estatística significativa ( $p > 0,05$ ).

Apesar do pequeno aumento observado na umidade em função da adição do zeólito, a atividade de água teve uma tendência à diminuição, indicando que a água adsorvida permanece imobilizada nos poros dos zeólitos, ficando indisponível para reações químicas.

A PVA tendeu a diminuir com a adição do zeólito em relação à membrana de PBAT (Figura 7-f) até a concentração de 5,0%. No entanto, efeito inverso foi observado para as maiores concentrações de zeólito (Figura 7-f), de forma que a curva da PVA em função da concentração do zeólito seguisse um comportamento polinomial. A diminuição da permeabilidade é um fato esperado e ocorreu devido à natureza microporosa complexa do zeólito Y, que aumenta as propriedades de barreira das membranas por diminuir a difusibilidade do vapor de água. (SANTOS et al., 2014). Já o aumento da permeabilidade para maiores concentrações de zeólito pode ser devido à presença das bolhas. Nesse caso, elas podem funcionar como caminho preferencial. As moléculas de água preferem atravessar através das bolhas, ao invés da matriz polimérica (hidrofóbica).

### 3.2. Teste de interação rincoforol/membranas

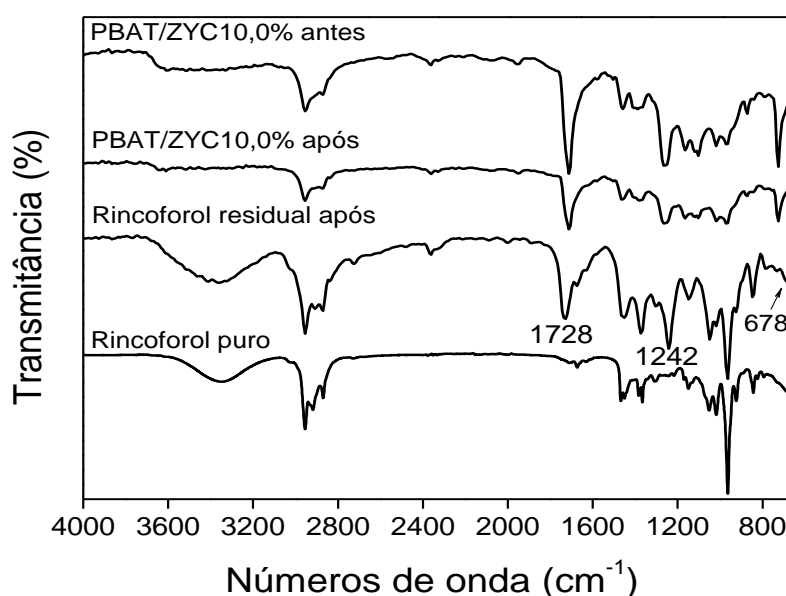
A amostra PBAT/ZYC10% foi selecionada para o teste de interação entre a membrana e o rincoforol devido ao seu maior potencial de causar reações com o feromônio.

Após 7 dias de contato com o rincoforol, as membranas de PBAT e PBAT/ZYC10,0% não apresentaram nenhuma alteração no espectro de

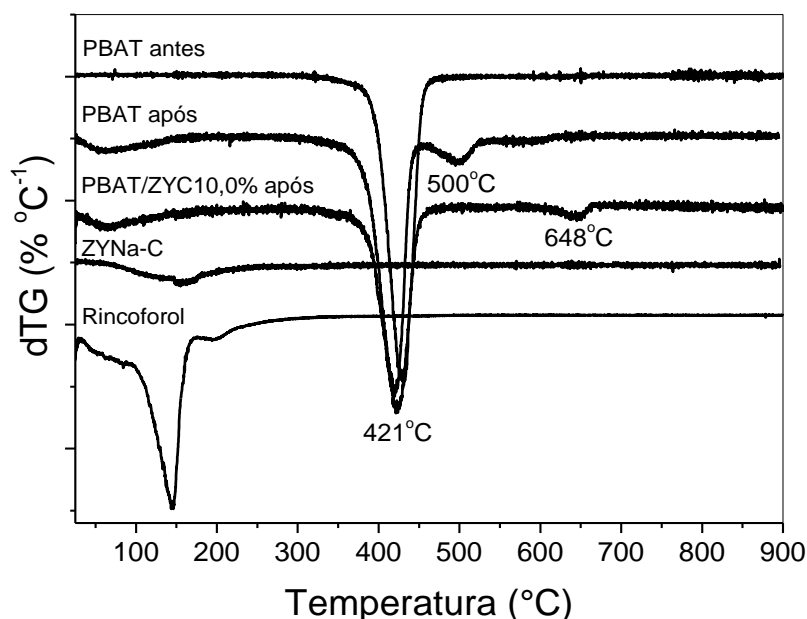
infravermelho. Entretanto, bandas referentes às ligações éster do PBAT foram encontradas no rincoforol residual.

Um pequeno deslocamento em relação à membrana de PBAT é observado na banda referente aos estiramentos do grupo C-O em ligação éster na amostra de rincoforol residual, apresentando-se em  $1242\text{ cm}^{-1}$ . A banda referente à carbonila em ligação éster manteve-se em  $1728\text{ cm}^{-1}$  nessa amostra, (WENG et al., 2013, AL-ITRY et al., 2012). A presença dessas bandas é um indicativo de que a solubilização da membrana de PBAT está ocorrendo.

A análise térmica também foi utilizada para avaliar a interação entre o rincoforol e a membrana PBAT/ZYC10,0% (Figura 9).



**Figura 8** – Espectros de infravermelho das membranas de PBAT e PBAT/ZYC10,0% após contato de 7 dias com o rincoforol.



**Figura 9** – Curvas termogravimétricas obtidas para as membranas PBAT e PBAT/ZYC10,0% após contato com o rincoforol.

A curva termogravimétrica obtida para a membrana de PBAT após o contato com o feromônio apresentou uma perda de massa inicial de aproximadamente 10% na faixa de 25-155°C, que pode ser atribuída à dessorção do rincoforol adsorvido pela matriz polimérica. O evento térmico referente à degradação do PBAT iniciou em temperatura 10°C menor após o contato com o rincoforol. Como a técnica de FTIR indicou a presença de bandas do PBAT no resíduo de rincoforol, é possível que o rincoforol esteja provocando a quebra da cadeia polimérica por reação de transesterificação e por isso ocorreu a diminuição da estabilidade térmica da membrana de PBAT. Além disso, um evento térmico que iniciou próximo de 458°C foi verificado para a membrana de PBAT após o contato com o rincoforol. Essas etapas representam a decomposição térmica do PBAT, a primeira, entre 340-400°C ( $T_{\text{pico}}$ ), pode estar relacionada à decomposição do copoliéster alifático; e a segunda, entre 520-600°C ( $T_{\text{pico}}$ ), representa à decomposição do copoliéster aromático.

Um comportamento térmico similar foi observado para a membrana PBAT/ZYC10,0%. No entanto a perda de massa inicial foi de aproximadamente 20%, na faixa de 25-225°C. A maior perda de massa, em maior faixa de

temperatura na membrana de PBAT/ZYC10,0% em relação à membrana de PBAT está relacionada à dessorção de rincoforol e/ou água no interior dos poros dos zeólitos. O evento térmico referente à decomposição do copoliéster alifático iniciou em aproximadamente 382°C, assim como ocorreu na membrana de PBAT. Porém o evento térmico devido à decomposição do copoliéster aromático ocorreu em 606°C ( $T_{\text{onset}}$ ), provavelmente devido à presença do zeólito.

Os resultados obtidos por FTIR e TG mostrou que o rincoforol provoca a quebra da cadeia polimérica das membranas PBAT/ZYC. Então, para a avaliação do impacto dessa degradação, a determinação das propriedades mecânicas após o contato com o rincoforol para a membrana PBAT/ZYC10,0% foi realizada.

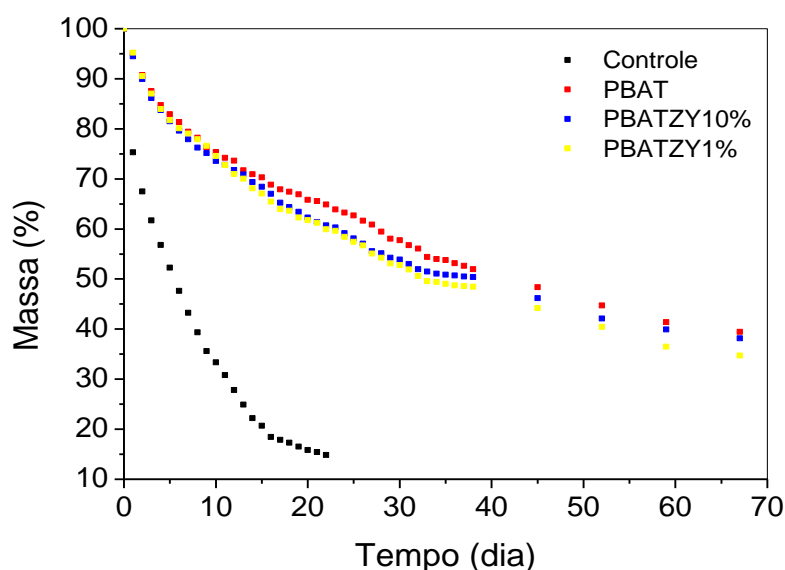
Não houve diferença significativa nos valores de espessura tanto na membrana de PBAT quanto na membrana PBAT/ZYC10,0% após 7 dias de contato com o rincoforol. Em relação ao módulo de Young (E), uma diminuição de 3,7% foi verificada ao comparar a membrana de PBAT antes e depois do contato com o rincoforol, sem diferença estatisticamente significativa. Comparando a amostra de PBAT/ZYC10,0% essa diminuição foi de 52,7%, chegando a um valor estatisticamente igual ao módulo de Young encontrado para membrana de PBAT após interação com o feromônio. Considerando o limite de resistência à tração, ambas as amostras (PBAT e PBAT/ZYC10,0%) apresentaram uma redução de aproximadamente 80%. Finalmente, na avaliação de alongamento à ruptura, ambas as amostras não romperam, indicando que a interação das membranas com o rincoforol conferiu uma maior elasticidade ao material.

Apesar das alterações das propriedades mecânicas apresentadas nas membranas devido à interação com o rincoforol, a degradação do feromônio não foi observada em teste cromatográfico, não comprometendo, então, sua eficácia.

### **3.3. Difusão do rincoforol através das membranas**

A permeação do rincoforol através das membranas produzidas pode ser caracterizada por um perfil bifásico, em que ocorre uma liberação rápida inicial (6 dias), devido ao período de alcance do equilíbrio termodinâmico entre as

fases líquido-vapor; seguida por uma fase consideravelmente mais lenta, com velocidade de permeação constante (cinética de ordem zero). Em relação à amostra controle, uma volatilização bifásica também é verificada. No entanto, a etapa mais lenta é observada somente a partir do 16º dia (Figura 10), quando provavelmente a área superficial do rincoforol diminuiu. A Figura 10 mostra esses perfis, exemplificado pelas membranas de PBAT, PBAT/ZYC1,0% e PBAT/ZYC10,0%.



**Figura 10** – Percentual de rincoforol volatilizado através das membranas de PBAT, PBAT/ZYC1,0% e PBAT/ZYC10,0%.

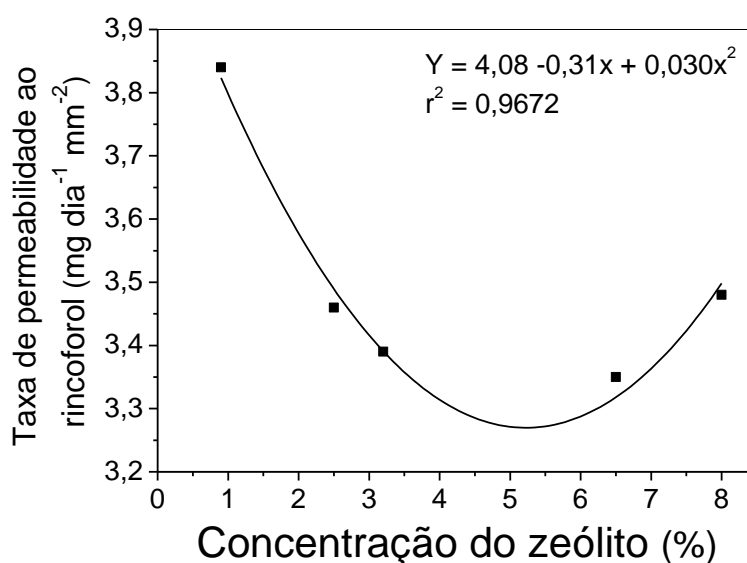
Os resultados da difusão do rincoforol através das membranas produzidas, expresso em termos e massa de rincoforol liberada; bem como a taxa de permeabilidade do rincoforol através das membranas, calculadas a partir da etapa linear de difusão lenta estão apresentados na Tabela 5. Verifica-se que a massa de rincoforol difundida através das membranas não foi estatisticamente diferente para as diferentes concentrações de zeólito na membrana. No entanto, verifica-se que 100% da massa de rincoforol foi volatilizada em 22 dias a partir do tubo de vidro sem membrana (amostra controle); enquanto que após 67 dias apenas 39% do rincoforol havia sido volatilizada.

**Tabela 5** – Taxa de permeabilidade ao rincoforol através das membranas durante 67 dias de estudo

Membrana	Taxa de permeabilidade (mg dia <sup>-1</sup> mm <sup>-2</sup> )
Controle*	-
PBAT	3,15
PBAT/ZYC1,0%	3,84
PBAT/ZYC2,5%	3,46
PBAT/ZYC5,0%	3,39
PBAT/ZYC7,5%	3,35
PBAT/ZYC10,0%	3,48

\*Tubo de vidro sem membrana, durante 22 dias completa volatilização do rincoforol)

Assim como ocorreu para a permeação ao vapor de água, um comportamento polinomial também foi verificado para a permeação do rincoforol através das membranas de PBAT/ZYC, conforme ilustra a Figura 11. Esse fato reforça os indicativos de que a alta concentração do zeólito catalisou reações de degradação do PBAT.



**Figura 11** – Influência da concentração do zeólito na taxa de permeabilidade das membranas PBAT/ZYC ao rincoforol

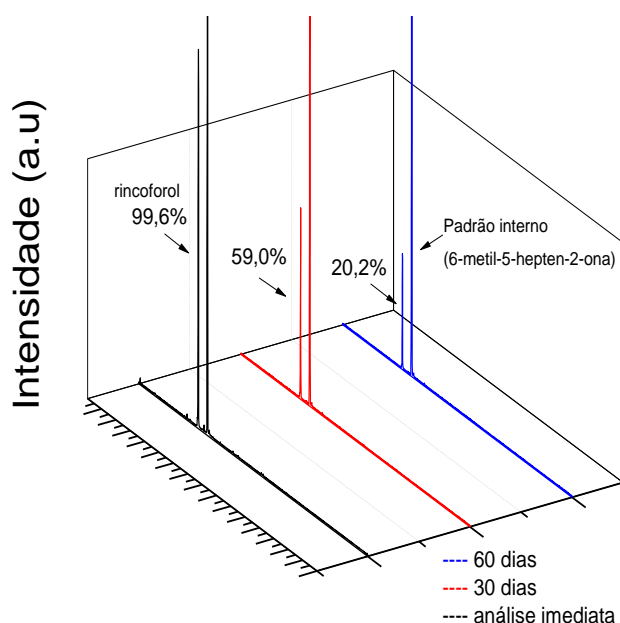
Apesar do zeólito não contribuir significativamente para a diminuição da permeabilidade, as membranas produzidas permitiram uma velocidade média

de liberação similar àquelas obtidas por Duarte & Lima et al., 2001 (4,3 mg dia<sup>-1</sup>) e Alpizar et al., 2002 (3 mg dia<sup>-1</sup>).

### 3.4. Interação entre o rincoforol e o zeólito

O zeólito Y é conhecido não só devido às suas propriedades adsorventes como também como eficientemente catalisador para craqueamento catalítico (SACEDA et al., 2012). Além disso, a transformação do etanol para outros hidrocarbonetos superiores utilizando zeólito Y como catalisador já foi relatado (MADEIRA et al., 2009). Então, para garantir a integridade do rincoforol durante o contato com a membrana, o estudo da interação entre o feromônio e o zeólito foi realizado.

O percentual de recuperação do rincoforol após a adsorção no zeólito Y foi de 99,6%; 59,0%; e 20,2% dias após 1, 30 e 60 dias de contato, respectivamente. No entanto, conforme pode ser observado no cromatograma da solução de hexano resultante da extração do rincoforol (Figura 12), nenhum produto de degradação foi gerado durante esse período. Isso revela que a perda do rincoforol foi somente devido à volatilização, pois o tubo utilizado no teste não foi hermético.



**Figura 12** – Cromatogramas obtidos após recuperação do rincoforol adsorvidos no zeólito Y.

#### **4. Conclusões**

Membranas de PBAT e de compósito PBAT com zeólito Y foram produzidas com sucesso pelo processo de extrusão. A adição do zeólito não diminuiu significativamente a difusão do rincoforol através das membranas; e ainda, as análises de FTIR, TG e MEV mostraram que o zeólito contribuiu para catalisar reações de degradação do PBAT, particularmente observadas nas maiores concentrações de zeólito. Os resultados de interação entre o rincoforol com as membranas mostraram que o feromônio potencializa a degradação do material, mas com pouca magnitude no período estudado. Assim, a membrana de PBAT, por apresentar velocidade de liberação similar aos dispositivos comerciais e por ser biodegradável pode ser uma alternativa viável para reduzir a difusão do rincoforol.

#### **5. Agradecimento**

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento (403224/2013-6), agradecem também à Fapesb pela bolsa de mestrado concedida à Paulo Romano Cruz Correia. Agradeço ao IFBA por fornece o aparelho da TESCAN, o MEV VEGA 3 LMU para as morfologias e identificação dos elementos químicos na amostras.



## 6. REFERÊNCIAS

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898-1914, 2012.

ALMEIDA, D.; MARQUES, M. F. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 44-51, 2016.

ALPIZAR, D.; FALLAS, M.; OEHLISCHLAGER, A. C.; GONZALEZ, L. M.; CHINCHILLA, C. M.; BULGARELLI, J. Pheromone mass trapping of the west indian sugarcane weevil and the american palm weevil (Coleoptera: Curculionidae) in Palmito Palm. **Florida Entomologist**, v. 85, n. 3, p. 426-430, 2002.

AMOOGHIN, A. E.; OMIDKHAH, M.; KARGARI, A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimids 5218 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 364-379, 2015.

ARLETTI, R.; GIGLI, L.; DI RENZO, F.; QUARTIERI, S. Evidence for the formation of stable CO<sub>2</sub> hydrates in zeolite Na-Y: Structural characterization by synchrotron X-ray powder diffraction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 248-255, 2016.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; KAZEMIAN, H. Permeation of single gases through TEG liquid membranes modified by Na-Y nano-zeolite particles. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 120-125, 2010.

ASTM. American society standard testing and materials. Standard test methods for water vapor transmission of materials E 9624854-1. Philadelphia, Pa.: ASTM. p.11, 2010.

BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L.B.; OLSON, D.H. Atlas of zeolite framework types, sixth ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.

BOSCHETTO, D. L.; LERIN, L.; CANSIAN, R.; CASTELLÃ PERGHER, S. B.; LUCCIO, M. D. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 210-216, 2012.

CASTRO, J. G.; RODRIGUES, B. V. M.; RICCI, R.; COSTA, M. M.; RIBEIRO, A. F. C.; MARCIANO, F. R.; LOBO, A. O. Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/ polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. **RSC Advances**, v. 6, p. 32615-32623, 2016.

CHANDWADKA, A. J.; KULKARNI, S. B. Thermal behaviour of modified faujasites. **Journal of Thermal Analysis**, v. 19, p. 313-320, 1980.

CHIVRAC, F.; KADLECOVA, Z.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Aromatic copolyester- based nanobiocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Journal of Polymer Environment**, v. 14, p. 393-401, 2006.

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS. CORMA, A.; MUÑOZ-PALLARES, J.; PRIMO-YUFERA, 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.

DAS, S. K.; MAHANTA, S. P.; BANIA, K. K. Oxidative coupling of 2-naphthol by zeolite-Y supported homo and heterometallic trinuclear acetate clusters. **RSC Advances**, v. 4, p. 51496-51509, 2014.

DİRİM, S.; ESİN, A.; BAYINDIRLI, A. A new protective polyethylene based film containing zeolites for the packaging of fruits and vegetables: Film preparation. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 27, p. 1-10, 2014.

DUARTE, A. G.; LIMA, I. S. Trap catches of *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) with its aggregation pheromone at different release rates. **Neotropical Entomology**, v. 30, p. 217-221, 2001.

FUKUSHIMA, K.; WU, M-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p.1331-1351, 2012.

GALICIA GARCIA, T. G.; MARTINEZ-BUSTOS, F.; JIMENEZ-AREVALO, A. O.; ARENCON, D.; GAMES-PEREZ, J.; MARTINEZ, A. B. Films of native and modified starch reinforced with fiber: influence of some extrusion variables using response surface methodology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 326-335, 2012.

HAYAKAWA, K.; TANAKA, K.; NAKAMURA, T.; ENDO, S. Quality characteristics of hexaploid wheat (*Triticum aestivum* L.): properties of starch gelatinization and retrogradation. **Cereal Chemistry**, v. 74 n. 5 p. 576-580, 1997.

JIAO, W.Q.; DING, J.; SHI, Z.B.; LIANG, X.M.; WANG, Y.M.; ZHANG, Y.H.; TANG, Y.; HE, M., Y. Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 237-247, 2016.

MADEIRA, F. F.; GNEP, N. S.; MAGNOUXP, P.; MAURY, S.; CADRAN, N. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMF1 zeolites presenting similar Brønsted acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, p. 39-46, 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; POLLET, E.; YAMASHITA, F.; GROSSMANNA, M. V. E.; AVÉROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250-256, 2015.

ÖZMIHÇI, F.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S. Natural zeolite polypropylene composite film preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2913-2921, 2001.

PEHLIVAN, H.; ÖZMIHÇI, F.; TIHMİNLİOĞLU, F.; BALKÖSE, D.; AND ÜLKÜ, S. Water and water vapor sorption studies in polypropylene-zeolite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3069-3075, 2003.

PEÑA, Y. P.; RONDÓN, W. Linde type a zeolite and type Y faujasite as a solid-phase for lead, cadmium, nickel and cobalto preconcentration and determination using a flow injection system coupled to flame atomic absorption spectrometry. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 387-397, 2013.

PHERO TECH INC. (Delta, Canada). WAKARCHUCK, D. A. Composite polymer matrices for controlled release of semiochemicals. US Pat. 5.750.129, 12 mai. 1998.

PIYADA, K.; WARANYOU, S.; THAWIEN, W. Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals. **International Food Research Journal**, v. 20, n.1, p. 439-449, 2013.

SACEDA, J. F.; RINTRAMEE, K.; KHABUANCHALAD, S.; PRAVOONPOKARACH, S.; LEON, R. L.; WITTAVAKUN, J. Properties of zeolite Y in various forms and utilization as catalysts or supports for cerium oxide in ethanol oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 420-424, 2012.

SANTOS, L. R. M.; SILVA M. A. P.; MENEZES, S. C.; CHINELATTO, J. R. L. S.; LAM, Y. L. Creation of mesopores and structural re-organization in Beta zeolite during alkaline treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 260-266, 2016.

SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, p. 937-942, 2014.

SCHNEIDER, J.; MANJURE, S.; NARAYAN, R. Reactive modification and compatibilization of poly(lactide) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with epoxy functionalized-poly(lactide) for blown film applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43310, 2016.

SEO, S. M.; LEE, J. M.; LEE, H. Y.; AN, J.; CHOI, S. J.; LIM, W. T. Synthesis of nanoporous materials to dispense pheromone for trapping agricultural pests, **Journal of Porous Materials**, v. 23, p. 557-562, 2016.

SHAILAJA, D.; AHMED, S. M.; YASEEN, M. Comparative study of release kinetics of pheromone from polymer dispensers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 1373–1380, 1997.

SHI, A. M.; WANG, L. J.; DONG LI, D.; ADHIKARI, B. Characterization of starch films containing starch nanoparticles Part 1: Physical and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 593-601, 2013.

SIGNORI, F.; BOGGIONI, A.; RIGHETTI, M. C.; RONDAN, C. E.; BRONCO, S.; CIARDELLI, F. Evidences of transesterification, chain branching and cross-linking in a biopolyester commercial blend upon reaction with dicumyl peroxide in the melt. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, p. 153-160, 2015.

TJANDRAATMADJA, G. F.; BURN, L. S.; JOLLANDS, M. C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 435-448, 2002.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. *Polymers for Advanced Technologies*. Pat.3847, 26 May. 2016.

WANG, G.; AO, Q.; GONG, K.; WANG, A.; ZHENG, L.; GONG, Y.; ZHANG, X. The effect of topology of chitosan biomaterials on the differentiation and proliferation of neural stem cells. **Acta Biomaterialia**, v. 6 n. 9, p. 3630-3639, 2010.

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.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918-926, 2013.

YANMING, C.; LY, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes AdipateCo-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 2, p. 108-114, 2013.

YASSUE-CORDEIRO, P. H.; ZANDONAI, C. H.; SILVA, C. F.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Development and characterization of chitosan/silver zeolites composite films. **Polímeros**, v. 25 n. 5, p. 492-502, 2015.

KANG, C. H.; HUH, H. S.; PARK, C. G. Review on true bugs infesting tree fruits, upland crops, and weeds in Korea. **Korean Journal of Applied Entomology**, v. 42, p. 269, 2003.

## CONCLUSÃO GERAL

Através da revisão de literatura foi possível observar a importância da cultura do coco em escala mundial e nacional, bem como os impactos provocados pelo besouro *Rhynchophorus palmarum* na cultura das palmeiras, alertando para a necessidade de investimento em ciência e tecnologia como uma ação determinante para o sucesso dos produtores. Nota-se a importância de técnicas modernas que reduzam custos, aumentem a produtividade, agreguem valores a exploração agrícola e promovam o desenvolvimento agroindustrial.

A análise prospectiva demonstrou que a tecnologia em estudo constitui um amplo campo ainda pouco explorado. São necessários avanços no desenvolvimento de tecnologia no controle de pragas que assegurem a produtividade da cultura sem causar malefícios ao meio ambiente e riscos à saúde humana.

O Brasil não aparece como depositário da tecnologia de liberadores de feromônio, o que é contraditório, tendo em vista que o país detém uma grande biodiversidade que é utilizada nas indústrias alimentícias. Esse fato provavelmente decorre da falta de parcerias entre indústrias, empresas e universidades, além do baixo investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação. Para o emprego desta tecnologia há necessidade de dispositivos que liberem o feromônio por um período, com velocidade adequada durante todas as estações na captura do inseto.

Através das análises nota-se que membranas de PBAT adicionadas de zeólito Y, produzidas pelo processo de extrusão, são viáveis na elaboração de sistemas liberadores de feromônio

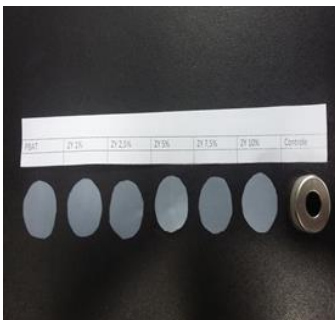
As taxas de liberação das membranas de PBAT adicionadas de zeólito Y produzidas foram similares aos sistemas disponíveis no mercado, mas tendo como vantagem a utilização de materiais que não causam impactos ambientais, indicando potencial na aplicação como sistemas de liberação do rincoforol.

Portanto, é possível a elaboração das iscas para liberação do feromônio que contribuem com o aumento da vida útil do rincoforol, permitindo que sua substituição seja realizada em intervalos de tempo maiores, facilitando a aceitação do produto ambientalmente correto e possivelmente com menor custo aos produtores. Por fim, é importante ressaltar a necessidade de estudos posteriores em campo, para avaliar a eficiência das membranas como iscas na captura do besouro *Rhynchophorus palmarum*.

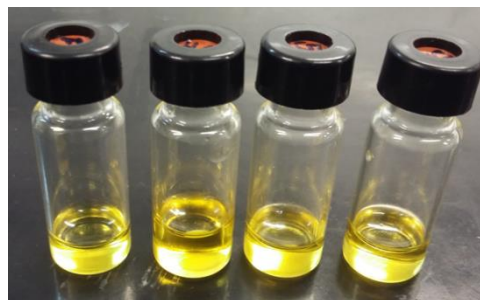
**Apêndice 1.** Fotos do experimento: Figura 1- Foto da extrusora, produção das membranas; Figura 2- Foto da análise de difusão do rincoforol através das membranas; Figura 3- Foto do feromônio rincoforol; Figura 4- Foto dos besouros *Rhynchophorus palmarum* capturado no laboratório durante o estudo.



**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**



**Figura 4**