

ALINE TIBONI

**Utilização de Vidros Porosos como Armazenadores e
Liberadores de Feromônios de Insetos visando Controle de
Pragas na Agricultura.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, Programa
de Pós-Graduação em Química, Departamento de
Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo H.G. Zarbin.

Curitiba

2007

Dedico este trabalho àqueles que, incondicionalmente, sempre fizeram o possível e o impossível para que eu chegasse até aqui e conquistasse tudo que conquistei até o presente momento. Aos meus pais, todo o meu amor, respeito, carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

* Deus.

* Ao meu orientador Prof. Aldo J. G. Zarbin, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e por todos os anos de orientação desde a iniciação científica. Obrigada pela paciência, compreensão, incentivo, carinho e amizade durante todos estes anos.

* Ao meu co-orientador Prof. Paulo H. G. Zarbin, pela orientação, paciência e incentivo durante todos estes anos.

* Aos Professores da banca do Exame de Qualificação, Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta Zamora e Prof. Dra. Shirley Nakagaki.

* Aos Professores da banca do Exame de Defesa de Dissertação, Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo e Prof. Dr. André Galembeck.

* A todos os colegas e amigos do GQM, pelo convívio prazeroso, pelas discussões científicas e inesquecíveis momentos de descontração: Eryza, Willian, Humberto, Gi, Salsi, Ma, Mascote, Deise, Cláudio Almeida e Mariane.

* A todos os colegas do LabQAM, que sempre permitiram que a experiência de trabalhar neste laboratório fosse muito agradável e prazerosa: Prof. Patrício, Carla, Elias, Claudinho,

Giovani, Gil, Elaine, Fernanda, Arlene, Adriane, Luís, Kely, Bárbara, Prof. Marco, Elizabeth, Danielle, Vanessa, Fernando, Carola, Ramon e David.

* A todos os colegas do Laboratório de Semioquímicos, sempre muito atenciosos e prestativos: Miryan, Marcos Moreira, Marcy, Vanusa, Bianca, Diogo, Irineu, Ângela, Fábio e Aline.

* A todos os colegas do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica (Leqso), que sempre me auxiliaram e me acolheram muito bem: Tico, Jeff, Carlinhos, Alcindo, Celso, César, Davi, Ademir, Marcão, Orlando, Chico Pedro, Zé e Edson.

* Ao Prof. Dr. André Galembeck, e seu aluno Edwin Milet, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), pelas análises de área superficial – BET;

* Ao Prof. Dr. Eraldo F. de Lima, pelo auxílio nos testes práticos de captura de insetos, nos cafezais de Viçosa – MG.

* À Dra. Miryan Denise Coracini, pelo auxílio nos testes de campo com a praga da *Grapholita molesta*, bem como todos esclarecimentos sobre Ecologia Química.

* A todos os funcionários da Estação Experimental CNPUV da Embrapa de Vacaria – RS, por toda atenção e hospitalidade durante o período em que realizei meus testes nos pomares, bem como durante todo o tempo em que foram realizados os ensaios no campo.

* Ao mestrando Heron Wrobel, pela extrema boa vontade e atenção em me ensinar a operar o equipamento de Cromatografia do DQ-UFPR.

* Aos funcionários do corpo técnico-administrativo e professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química.

* À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

* A todos os meus amados familiares, que sempre me apoiaram, incentivaram, torceram, e vibraram comigo por cada passo dado e por cada vitória alcançada.

* Ao meu namorado Humberto, por ser um grande companheiro em todos os momentos, e à toda sua família, por sempre estarem torcendo e comemorando comigo.

* A todos meus queridos amigos, suporte nas horas difíceis e companheiros nos momentos de alegria. Em especial ao sempre amigo e irmão Willian.

* A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	viii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xvi
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Feromônios de Insetos.....	1
1.2. Controle de Pragas em Culturas Brasileiras.....	5
1.2.1. Controle de Pragas em Cultura de Café.....	6
1.2.2. Controle de Pragas em Cultura de Mamão.....	7
1.2.3. Controle de Pragas em Cultura de Maçã.....	9
1.3. Liberadores.....	12
1.4. Vidros.....	15
1.4.1. Vidros Porosos Vycor.....	18
1.5. Processo sol-gel.....	20
2. Objetivos.....	29
2.1. Objetivos Gerais.....	29
2.2. Objetivos Específicos.....	29

3. Experimental.....	31
3.1. Reagentes.....	31
3.2. Feromônios utilizados.....	31
3.2.1. 1-dodecanol.....	31
3.2.2. Acetato de dodecenila.....	31
3.2.3. 5,9-dimetilpentadecano.....	32
3.2.4. Compostos feromonais do <i>Pseudopiazurus obesus</i>	32
3.2.5. Compostos feromonais da <i>Grapholita molesta</i>	32
3.3. Tratamento do PVG.....	32
3.4. Preparação dos vidros via processo sol-gel.....	33
3.5. Incorporação dos feromônios nos liberadores.....	34
3.6. Estudo da taxa de liberação dos feromônios impregnados.....	35
3.7. Métodos de caracterização física dos materiais.....	37
3.7.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	37
3.7.2. Espectroscopia vibracional Raman.....	37
3.7.3. Espectroscopia UV-VIS.....	38
3.7.4. Análise Térmica.....	38
3.7.5. Difratometria de Raios X.....	38
3.7.6. Cromatografia Gasosa.....	39
3.7.7. Área Superficial e Isotermas de BET.....	39
3.8. Testes de Campo.....	39

4. Resultados e Discussão.....	42
4.1. Compostos feromonais 1-dodecanol e Acetato de dodecenila.....	42
4.1.2. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados.....	52
4.2. Composto feromonal 5,9-dimetilpentadecano.....	55
4.2.2. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados.....	57
4.2.3. Estudo dos resultados práticos das taxas de captura de insetos.....	58
4.3. Mistura de compostos: grandisal + grandisol + papaianol.....	60
4.4. Vidros obtidos através do processo sol-gel.....	64
4.4.1. Caracterização do vidro obtido.....	66
4.5. Mistura de compostos: Acetato de (Z)-8-dodecenila (Z8-12Ac) + Acetato de (E)-8-dodecenila (E8-12Ac) + (Z)-8-Dodecen-1-ol (Z8-12OH).....	80
4.5.1. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados.....	82
4.5.2. Estudo dos resultados práticos das taxas de captura de insetos.....	85
4.6. Estudo da influência da concentração de feromônio sobre a taxa de liberação.....	87
5. Conclusões.....	90
6. Etapas Futuras.....	91
7. Referências Bibliográficas.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å = angstrom

BET = isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

cm = centímetro

col. = colaboradores

c = concentração

°C = graus Centígrados

DRX = difratometria de raios X

δ = deformação angular

ρ = *rocking*

θ = ângulo

FID = *Flame Ionization Detector* (Detector de ionização de chama)

g = grama

h = hora

ha = hectare

IV-TF = Infravermelho com Transformada de Fourier

IV-DRIFT = Infravermelho em modo Refletância Difusa

L = Litros

λ = comprimento de onda

m = metro

min = minuto

mL = mililitros

mg = miligramas

mm = milímetros

mV = millivolts

μg = microgramas

nm = nanômetros

pKa = constante de dissociação ácida

PVG = *Porous Vycor Glass* (Vidro Poroso Vycor)

% = porcentagem

SN₂ = Reação de substituição nucleofílica de 2° ordem

s = segundos

TEOS = tetraetilortosilicato

TGA = análise termogravimétrica

Tg = temperatura de transição vítrea

T = temperatura

u.a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = ultra violeta – visível

v = estiramento

v_s = estiramento simétrico

v_{as} = estiramento anti-simétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo do comportamento desencadeado pela ação de sinais químicos.....	2
Figura 2: Estágio adulto da mariposa.....	7
Figura 3: Dano provocado pela praga à folha de café.....	7
Figura 4: Inseto adulto do <i>P. obesus</i>	9
Figura 5: Mariposa adulta da <i>Grapholita molesta</i>	11
Figura 6: Dano causado pela <i>Grapholita molesta</i> na maçã.....	11
Figura 7: Substâncias confinadas nos espaços vazios de vidros porosos.....	15
Figura 8: Estrutura aleatória de uma rede de SiO ₂ e de uma unidade estrutural de SiO ₄	18
Figura 9: Representação esquemática do PVG.....	20
Figura 10: Possibilidades de processamento e materiais obtidos pelo processo sol-gel.....	22

Figura 11: Mecanismo de reação para catálise ácida.....	25
Figura 12: Mecanismo de reação para catálise básica.....	26
Figura 13: Esquema ilustrativo do processo de gelatinização de sistemas poliméricos (A) e sistemas coloidais (B).....	27
Figura 14: Esquema do sistema de aeração.....	35
Figura 15: Procedimento utilizado na concentração dos extratos.....	36
Figura 16: Liberadores adaptados às armadilhas, e sua disposição em campo.....	41
Figura 17: Materiais utilizados como liberadores: (a) PVG; (b) septo de borracha.....	42
Figura 18: Fórmulas estruturais do 1-dodecanol e acetato de dodecenila.....	43
Figura 19: Mecanismo proposto para a reação de acetilação.....	44
Figura 20: Espectro de IV-TF do acetato de dodecenila sintetizado a partir do 1-dodecanol.....	45

Figura 21: Representação esquemática dos grupos superficiais do PVG.....	47
Figura 22: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/acetato de dodecenila; (C) acetato de dodecenila. Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância.....	48
Figura 23: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/1-dodecanol; (C) 1-dodecanol. Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância.....	49
Figura 24: Esquema demonstrativo da formação de um agregado micelar.....	50
Figura 25: Formação de micelas (a) normais e (b) inversas.....	51
Figura 26: Cinética de liberação do acetato de dodecenila adsorvido em PVG e septo.....	53
Figura 27: Cinética de liberação do 1-dodecanol em PVG e septo.....	54
Figura 28: Fórmula estrutural do 5,9-dimetilpentadecano.....	55
Figura 29: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/alcano; (C) 5,9-dimetilpentadecano. Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância.....	56

Figura 30: Cinética de liberação do 5,9-dimetilpentadecano adsorvido em PVG e septo.....	58
Figura 31: Resultados quantitativos do teste de captura de insetos comparando os dois liberadores testados.....	59
Figura 32: estruturas das moléculas de grandisal (A), grandisol (B) e papaianol (C).....	61
Figura 33: Espectros IV (A) PVG; (B) Grandisal; (C) Grandisol; (D) Papaianol; (E) PVG/ Mistura de compostos. Os espectros (A) e (E) foram coletados em modo refletância difusa, e os espectros (B), (C) e (D) em modo transmitância.....	62
Figura 34: Monolitos obtidos através do processo sol-gel.....	66
Figura 35: Difratoograma de raios x do vidro sol-gel.....	67
Figura 36: Espectros UV-VIS do vidro sol-gel.....	67
Figura 37: Espectro IV modo transmitância, do vidro sol-gel.....	68
Figura 38: Espectros IV modo refletância difusa, do vidro sol-gel.....	68

Figura 39: Espectro Raman (4000-2000 cm^{-1}), do vidro sol-gel.....	70
Figura 40: Espectro Raman (1500-200 cm^{-1}), do vidro sol-gel.....	70
Figura 41: Curva de análise termogravimétrica do vidro sol-gel.....	72
Figura 42: Espectros Raman (4000-2500 cm^{-1}) do vidro sol-gel aquecido a diferentes temperaturas.....	73
Figura 43: Espectros Raman (2000-200 cm^{-1}) do vidro sol-gel aquecido a diferentes temperaturas.....	74
Figura 44: Espectros IV modo refletância difusa, do vidro sol-gel submetido a diferentes temperaturas.....	75
Figura 45: Diferentes formatos e isotermas de adsorção, segundo classificação da IUPAC.....	76
Figura 46: Isotermas de BET para o vidro sol-gel aquecido em diferentes temperaturas: (a) Temperatura ambiente; (b)100°C; (c)300°C; (d) 400°C; (e) 500°C e (f)700°C.....	77

Figura 47: Efeito do fenômeno de adsorção sobre os diferentes formatos de poros.....	78
Figura 48: Espectros IV (em modo refletância difusa) dos liberadores impregnados com os compostos feromonais da <i>Grapholita molesta</i> : (A) PVG; (B) VSG-400.....	82
Figura 49: Resultados da cinética de liberação dos compostos feromonais da <i>Grapholita molesta</i> em PVG, vidro sol-gel e septo.....	83
Figura 50: Porcentagem média de liberação de cada composto feromonal da <i>Grapholita molesta</i> em PVG, VSG-400 e septo de borracha.....	84
Figura 51: Resultados práticos de captura de insetos para a <i>Grapholita molesta</i>	86
Figura 50: Resultados da cinética de liberação do Acetato de dodecenila sob diferentes concentrações (Q1 e Q2) em Septo de borracha.....	88
Figura 51: Resultados da cinética de liberação do Acetato de dodecenila sob diferentes concentrações (Q1 e Q2) em Vidro sol-gel.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuições tentativa das bandas presentes no espectro do PVG, obtido em modo refletância difusa.....	46
Tabela 2: Exemplos de tempos de meia-vida de feromônios, em uma mesma formulação, em função do comprimento da cadeia carbônica e do grupo funcional.....	55
Tabela 3: Número de insetos capturados, por armadilha, no decorrer de sete semanas.....	60
Tabela 4: Condições de secagem estudadas para a formação de monolitos.....	65
Tabela 5: Atribuições tentativa das bandas presentes nos espectros do VSG obtidos em modo transmitância (Figura 37).....	69
Tabela 6: Atribuições tentativa das bandas Raman características de materiais ricos em sílica.....	71
Tabela 5: Valores de área superficial dos monolitos sol-gel aquecidos a diferentes temperaturas.....	79

RESUMO

O uso de feromônios de insetos tem sido amplamente utilizado no controle de pragas na agricultura, em técnicas conhecidas como Manejo Integrado de Pragas (MIP). Neste método, o feromônio é impregnado em materiais conhecidos com liberadores, que são materiais que devem possuir em sua estrutura características capazes de reter o feromônio, de forma que este possa ser liberado de forma relativamente constante durante o período de captura do inseto-alvo, em armadilhas apropriadas.

Materiais vítreos porosos apresentam características que os tornam uma excelente opção para que possam ser utilizados como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos. A presença de um grande volume de poros, cujas superfícies são formadas por grupamentos silanóis, possibilitam que as espécies neles incorporadas estabeleçam interações químicas com a superfície destes materiais.

Neste trabalho apresentamos os resultados de impregnação, caracterização e estudo da taxa de liberação de feromônios em vidros porosos, e resultados de captura de insetos-praga devastadores de diversas culturas.

A primeira etapa do trabalho foi realizada utilizando-se um vidro comercial, o Vidro Poroso Vycor (PVG). Para estes estudos foram testados os feromônios sexuais de diversas espécies de *Lepidópteras* e da praga da *Leucoptera Coffeella* (Lepidóptera: Lyonetiidae), e dos feromônios de agregação da praga do *Pseudopiazurus obesus* (Coleóptera: Curculionidae) e da *Grapholita molesta* (Lepidóptera: Tortricidae), sendo estes dois últimos feromônios constituídos por misturas de compostos.

A impregnação dos feromônios no PVG ocorre através de um processo de difusão, onde as moléculas de feromônio difundem para o interior dos poros do PVG, através de um

processo de imersão de uma placa de PVG tratada a uma solução contendo uma quantidade pré-determinada de feromônio. O mesmo procedimento foi realizado em septos de borracha, materiais comercialmente utilizados como liberadores, a fim de comparação. As impregnações foram confirmadas por IV-DRIFT. O estudo da taxa de liberação dos feromônios impregnados foi realizado através de aerações em câmeras de vidro, e os extratos coletados foram analisados por CG. Os resultados confirmaram a efetiva liberação dos feromônios pelo PVG, e observou-se maior constância em suas taxas de liberação quando comparado com o liberador comercial. Os testes de campo indicaram taxas de captura de insetos similares ou superiores às observadas para o liberador comercial, indicando a viabilidade prática de utilização do PVG como liberador de feromônios de insetos.

A segunda parte do trabalho consistiu na verificação de possibilidade de utilização de um outro tipo de vidro, obtido através do processo sol-gel, através da hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio ácido. Os monolitos obtidos foram caracterizados por IV-FT e IV-DRIFT, Espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-Vis, TGA, BET e DRX. Os mesmos testes realizados com o PVG foram realizados para o vidro sol-gel, e os resultados, tanto em laboratório quanto em campo, confirmaram a eficácia deste material na liberação de feromônios, de maneira similar ao liberador comercial.

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam a viabilidade da proposta, indicando estes materiais porosos como excelentes opções de uso como liberadores de feromônios de insetos. Além disso, a vantagem de reutilização destes liberadores vítreos abre grandes perspectivas de aplicação destes materiais no processo de operacionalização do manejo integrado de pragas.

ABSTRACT

Insect pheromones have been widely used aiming to pest control in the agriculture in techniques known as integrated pest management (IPM). Aiming to practical applications, pheromones need be previously incorporated in a suitable dispenser material. Dispensers are materials with structural characteristics that make them able to adsorb the pheromone molecules, and further to provide a slow and controllable release of these molecules during the entire period of capture of the target-insect, which can correspond at few days until several months.

Porous glasses have characteristics that make them an excellent option to be used as insect pheromones dispensers. The large amount of pores containing silanol groups in their surface, typical from silica-based porous glasses, provide a suitable environment for chemical interactions between the incorporated molecules and the pore surface of the glassy material. This work presents concerns to the impregnation, characterization and study of controlled release of different pheromone molecules in two different silica-based porous glasses. Insect captures are also demonstrated.

The first step of this work was carried out using a commercial porous glass, the so-called porous Vycor glass (PVG). The sexual pheromones of different species of *Lepidópteras* and *Leucoptera Coffella* (Lepidoptera: Lyonetiidae), as well as the aggregation pheromones of the *Pseudopiazurus obesus* (Coleóptera: Curculionidae) and *Grapholita molesta* (Lepidóptera: Tortricidae) have been tested. The impregnation of the pheromones into PVG occurs through a diffusion process, in which the pheromone molecules diffuse to the pores of PVG. This process was carried out through an immersion process of a PVG plate (10 x 10 x 1 mm) in a solution containing the suitable amount of

pheromone. For comparison, similar impregnation procedure was carried in commercial rubber septa, which is usually used as dispensers. All the impregnations were confirmed by FT-IR. The study of release rates of the impregnated pheromones was performed through airborne collection in glass chambers, and the volatiles were collected and analyzed by gas chromatography. The results confirm the effective release of pheromones by PVG with good constancy when compared to the commercial dispenser. The results of male insect capture in a coffee plantation showed that the number of insect captured from the traps containing the PVG dispenser was almost the same than the captured from the traps containing the commercial rubber septa, indicating the practical viability for the utilization of PVG as dispenser of insect pheromones.

The second part of this work was related to another silica-based porous-glass as pheromone dispenser. The glass was obtained by the sol gel process, through controlled hydrolysis and condensation of TEOS in acidic medium. The resulting monoliths have been characterized by FT-IR, Raman and UV-Vis Spectroscopy, TGA, BET and DRX. The same tests performed with PVG were done with the sol-gel derived glass, and the results confirm the efficiency of this material to the pheromones release, in a similar way to observed for PVG and the commercial dispenser.

The results presented in this work confirm the viability of the original proposal and show that silica-based porous glasses are excellent options to be employed as dispenser of insect pheromones. Furthermore, the advantage of re-use of these glasses dispensers will provide large perspectives of real application of this material in process of integrated pest management.

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Feromônios de insetos

A constante preocupação em preservar o ecossistema tem exigido, da comunidade científica, métodos ecologicamente aceitáveis para o controle da população de insetos e pragas, uma vez que graves complicações vêm surgindo devido ao uso indiscriminado dos agrotóxicos tradicionais. O desenvolvimento de resistência aos agentes químicos por parte de vários insetos nocivos, o ressurgimento de determinadas pragas em níveis ainda mais altos do que os anteriormente existentes, o aparecimento de pragas secundárias devido ao combate indiscriminado a todo tipo de inseto, e principalmente a contaminação ambiental (chegando o agente químico inclusive a ser incorporado à nossa cadeia alimentar, causando sérios riscos à saúde), podem ser considerados os fatores mais alarmantes^[1].

Dentre os vários grupos de animais, os insetos provavelmente são os que mais dependem do olfato para desempenhar suas atividades comportamentais. Os odores são muito importantes na realização de atividades vitais como localização de presas, na defesa e agressividade, na escolha de locais de oviposição, nas atividades de corte e acasalamento, na organização das atividades sociais e em diversos outros tipos de comportamento^[2].

Os insetos usam, particularmente, a comunicação química para transmitir informações entre os próprios indivíduos. Quando uma mensagem química é trocada entre membros de uma mesma espécie ou espécies diferentes, as substâncias químicas envolvidas nestas interações são denominadas *semioquímicos*, o que significa sinais químicos^[3]. Um inseto emite uma substância química que é detectada por outro inseto em sensores normalmente localizados nas antenas. Essa comunicação pode ser efetuada entre organismos da mesma espécie (feromônios) ou entre espécies diferentes (aleloquímicos)^[4],

e cada uma desencadeia uma determinada ação, conforme o esquema apresentado na Figura 1.

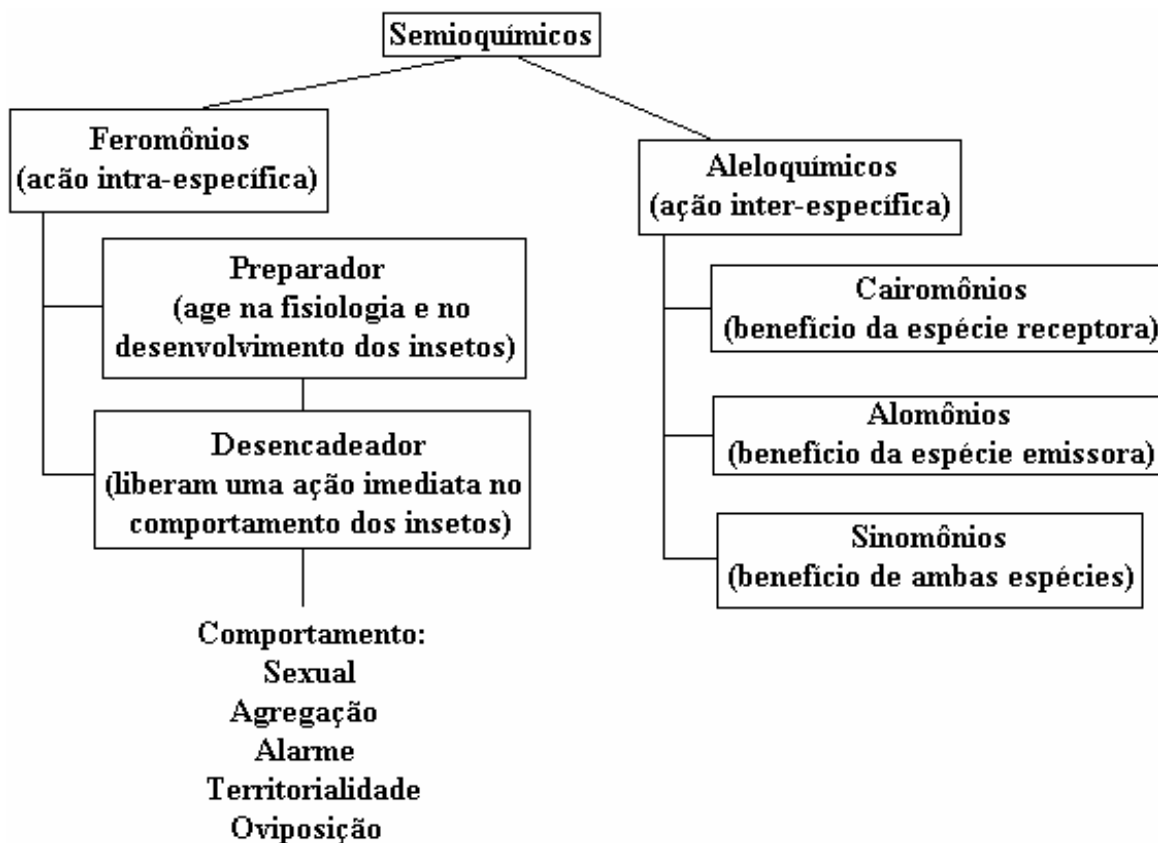


Figura 1: Esquema representativo do comportamento desencadeado pela ação de sinais químicos.

Durante as últimas décadas, houve um grande aumento no interesse em se estudar feromônios de insetos, visto que estes podem fornecer alternativas ao uso de inseticidas para o controle de populações de insetos-praga^[5].

Feromônios são substâncias químicas secretadas e utilizadas pelos insetos para a comunicação intra-específica, ou seja, entre os indivíduos de uma mesma espécie. O termo feromônio foi empregado para a nova classe de substâncias químicas usadas na

comunicação olfativa, sendo que a palavra grega “pherein” significa carregar, e “horman” estimular. Estas substâncias podem ser usadas em relação a uma substância em particular ou para uma mistura de substâncias que atuam como feromônio, podendo agir na fisiologia e desenvolvimento dos indivíduos e no comportamento dos mesmos.

Todos os comportamentos de feromônios anteriormente mencionados apresentam efeito desencadeador, provocando uma mudança imediata no comportamento do inseto. Assim é o caso dos feromônios sexuais, de agregação, de dispersão, de alarme, de territorialidade, de marcação de trilha e de oviposição^[2].

Os feromônios sexuais e de agregação têm sido os mais estudados até o presente momento, uma vez que apresentam maiores perspectivas de emprego no controle de insetos-praga, diminuindo assim as subseqüentes infecções larvais^[6]. Feromônios sexuais são usualmente produzidos por fêmeas de espécies de vida curta, que atraem os machos para o acasalamento, e os feromônios de agregação são usualmente produzidos por machos de espécies cujo tempo de vida é mais longo, para atrair adultos de ambos sexos a uma apropriada fonte de comida^[7].

Pelo fato de serem substâncias naturais, que regulam comportamentos essenciais para a sobrevivência da espécie, é muito pouco provável que haja o desenvolvimento de algum tipo de resistência a esses compostos por parte dos insetos, como ocorre com os agrotóxicos tradicionais. Aliado a estes fatos, a possibilidade de provocar danos ambientais estaria completamente descartada^[1].

Neste contexto, o estudo da ecologia dos insetos, em concordância com os anseios da sociedade por preservação do ambiente, pela obtenção de produtos mais saudáveis e isentos de resíduos de agrotóxicos, tem auxiliado na busca por estratégias alternativas promissoras que promovam o desenvolvimento de novos métodos de controle baseados na aplicação de

feromônios no chamado manejo integrado de pragas (MIP), na técnica de monitoramento^[8]. No monitoramento, armadilhas contendo o feromônio sintético apropriado são colocadas em campo. Os feromônios são impregnados em diferentes tipos de liberadores, com o propósito de atrair indivíduos da mesma espécie. Esta técnica emprega armadilhas contendo quantidades diminutas do feromônio quando comparadas aos inseticidas, o que decorre da alta atividade biológica dos semioquímicos. A observação periódica destas armadilhas fornece informações precisas referentes ao tamanho da população da praga, onde ela está localizada, quando exatamente começou a aparecer, etc. Assim, a utilização extensiva destas armadilhas permite a detecção dos movimentos populacionais de insetos, verificando a flutuação populacional, a fim de se aplicar medidas de controle e prevenção de introdução de outros insetos provenientes de outras regiões geográficas^[9]. Estas informações auxiliam na decisão de quando se deve aplicar o inseticida na plantação, em qual parte dela e, ainda, em qual concentração o inseticida deve ser aplicado.

Como os feromônios são substâncias atóxicas (em pequenas quantidades, como as convencionalmente utilizadas), eles poderão ocupar um importante papel no manejo de pragas, substituindo em parte os inseticidas. Diferentemente dos inseticidas, que são designados para matar por contato ou por ingestão dos insetos através de uma única aplicação, os sistemas de liberação de feromônios devem permitir uma taxa de liberação em níveis adequados, permanecendo no ar durante o período em que os insetos estão em campo^[10]. Esta técnica não elimina o uso de pesticidas convencionais, porém reduz a quantidade de inseticidas aplicados no campo e a área de aplicação em até 75%^[11].

Um feromônio necessita ser suficientemente atrativo para que possa ser utilizado em um programa de monitoramento ou coleta massal. Ajustes para obtenção destes atraentes com estas finalidades podem ser alcançados variando-se a taxa de liberação e/ou

composição do atraente^[1]. O uso de feromônios em formulações não-ótimas ou em taxas de liberação inadequadas pode reduzir ou comprometer sua atratividade, e resultar em baixa eficiência. Portanto, a dose e a formulação de um feromônio são consideradas fatores críticos^[2].

1.2 - Controle de Pragas em Culturas Brasileiras

Atualmente, os países que mais empregam feromônios são Egito, EUA, França, Israel e Alemanha. A partir da década de 90, têm ocorrido no Brasil a descoberta de diversos feromônios promissores para o manejo de insetos-praga em um grande número de culturas, resultando em um grande progresso em programas de monitoramento e controle de insetos com feromônios^[12].

Os métodos de controle utilizados no Brasil são os físicos e os químicos. Os métodos físicos envolvem a manipulação dos fatores físicos para reduzir a população da praga a um nível tolerável ou mesmo eliminá-la. Controle da temperatura, da umidade relativa e da composição da atmosfera (CO₂, N₂ ou O₂), uso de pós-inertes, remoção física dos insetos, radiação ionizante, luz e sol podem ser empregados, isoladamente ou combinados, para se obter o controle das pragas. O uso de inseticidas é um dos métodos de controle mais empregados na atualidade. O controle químico pode ser empregado de forma curativa ou preventiva. Porém, há o problema do surgimento de resistência das pragas aos inseticidas^[13].

A utilização de feromônios sintéticos é um método de controle que vêm sendo incorporado às técnicas de MIP, normalmente de modo integrado às técnicas tradicionais de

controle e cultivo, e são usados freqüentemente no monitoramento e controle de centenas de insetos-praga de importância agrícola.

1.2.1. Controle de Pragas em Cultura de Café

O “bicho mineiro” do cafeeiro, *Leucoptera coffeella* (Lepidóptera: Lyonetiidae), cuja molécula de feromônio é identificada como sendo o 5,9-dimetilpentadecano, é uma importante praga do cafeeiro nos principais países produtores, especialmente no Brasil e em alguns países da América Central e do Continente Africano^[14]. Acredita-se que sua origem tenha sido no continente africano. Os primeiros registros da presença da praga no Brasil datam de 1951.

A praga tem esse nome devido à característica de sua ação. O bicho mineiro surge a partir de uma mariposa de coloração branco-prateada (Figura 2), com pouco menos de 7 milímetros, que deposita seus ovos na parte superior da folha do cafeeiro. Ao nascer, as pequenas lagartas passam dos ovos diretamente para o interior das folhas, ficando alojadas entre a epiderme superior e inferior. Dentro da folha, as larvas se alimentam e, a partir disso, formam-se as galerias, ou minas. A ação do bicho mineiro pode provocar uma desfolha de 70%. A conseqüente diminuição da fotossíntese ocasiona a queda de produção. A perda de produtividade do cafeeiro atingido pode ser de até 50%.

Muitos estudiosos afirmam que a praga ataca somente as folhas dos cafeeiros. O reconhecimento pode ser feito através da observação da folha que, quando infestada, apresenta lesões e necroses nas regiões atacadas, conforme mostrada na Figura 3.

Atualmente, o combate ao bicho mineiro tem sido feito através de controles químicos e biológicos. O controle biológico é feito com o auxílio de vespas, predadores naturais das

mariposas. O controle químico é o mais utilizado pelos produtores de café no Brasil, sendo que as aplicações são feitas diretamente nas folhas, através de pulverizações, ou com granulados sistêmicos, que são aplicados no solo. Porém, a prática pode resultar em outros problemas, como o desequilíbrio biológico e o desenvolvimento de outras pragas^[15]. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos de controle da população de insetos, que não agridam o meio ambiente, e sejam eficazes.

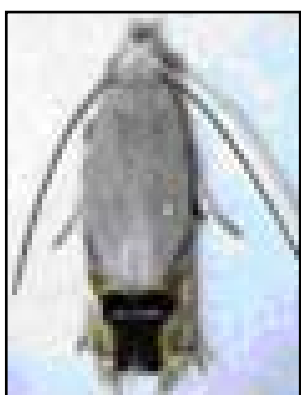


Figura 2: Estágio adulto da mariposa.



Figura 3: Dano provocado pela praga à folha de café.

1.2.2. Controle de Pragas em Cultura de Mamão

A primeira constatação do inseto da “broca do caule do mamoeiro”, *Pseudopiazurus obesus* (Coleoptera: Curculionidae), foi verificada em 1922. A espécie é considerada praga secundária para a cultura do mamão. Entretanto, quando ocorre com frequência e em altos surtos, como ocorre no Nordeste do Brasil, torna-se praga de interesse econômico pela expressividade de seus danos^[16].

O inseto adulto (Figura 4) apresenta coloração marrom acinzentada, medindo 10 mm de comprimento. Os ovos são colocados no caule, em pequenos orifícios feitos pela fêmea. As larvas fazem galerias na zona cortical do caule, transformando-se em pupas no interior destas galerias. A duração da fase larval é de aproximadamente três meses. As pupas permanecem protegidas no interior de um casulo confeccionado com as fibras do caule. Os adultos podem ser encontrados em fendas do caule, sob os frutos ou no solo. As galerias abertas por estes insetos enfraquecem o caule das plantas, tornando-as mais susceptíveis a tombamentos, podendo inclusive levá-las a morte. O ataque do inseto pode ser visualizado no início da infestação, pois ocorre no local da postura, uma exudação de látex que, em contato com o ar, solidifica-se, formando uma saliência resinosa na superfície do caule. As lesões produzidas por estas coleobrocas podem afetar drasticamente as plantas, causando a morte daquelas severamente infestadas^[17].

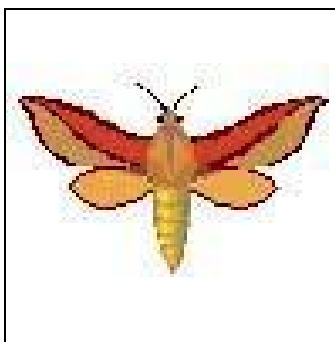


Figura 4: Inseto adulto do *P. obesus*.

Recomenda-se a realização de vistorias freqüentes à plantação, bem como a eliminação e destruição de plantas severamente infestadas e de pomares velhos, nos locais onde a broca está presente. O controle convencional desta broca por meio de inseticidas

químicos fica dificultado pelas características de seu ataque, uma vez que os danos são efetuados no interior do tronco do mamão por meio de suas larvas, não sendo atingido pelos inseticidas convencionais^[18].

O feromônio desta espécie é composto por uma mistura de compostos, a saber: grandisal: 1-metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoacetaldeído (1S,2R) (composto majoritário, cerca de 77,7%); grandisol: cis-1-metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoetanol (13,4%); e papaianol (8,96%).

1.2.3. Controle de Pragas em Cultura de Maçã

A macieira é uma das principais árvores frutíferas de clima temperado cultivadas no Brasil. Em seu cultivo são empregadas as práticas culturais mais tecnificadas no país, e os pomares, que ocupam cerca de 30.000 ha, estão localizados principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Santa Catarina e Paraná. O país passou de importador a exportador de maçãs nos anos 90. Atualmente, a produção anual é de cerca de 700.000 toneladas e a capacidade de estocagem permite a oferta do produto nacional durante todo o ano^[19].

Vários países importadores de maçã brasileira, principalmente na Europa e América do Norte, estão proibindo o uso de vários produtos químicos. Dessa forma, resíduos de inseticidas organofosforados estão se tornando o principal obstáculo à exportação dos frutos. O uso abusivo dos inseticidas tornou-se uma ameaça aos agricultores, consumidores e ao meio ambiente. Os consumidores e agricultores sabem dos problemas associados aos inseticidas e estão procurando alternativas que possam substituir o uso destes produtos.

Atualmente, a “mariposa oriental” *Grapholita molesta* (Lepidóptera: Tortricidae) é o principal lepidóptero-praga em maçã na Região Sul do Brasil. O estágio de desenvolvimento do inseto que causa o dano é a larva. Assim que sai do ovo, a larva vai para a extremidade dos ramos novos ou para o fruto e entra nos mesmos, onde começa a se alimentar e só sai para empupar. A partir do momento em que a larva penetrou na planta, o controle químico se torna muito difícil, havendo o controle apenas das larvas quando elas estão mais expostas, na superfície dos ramos/frutos^[20].

A forma adulta da praga é uma pequena mariposa de cerca de 12 mm de envergadura, de coloração pardo-escuro-acizentado com algumas estrias de coloração branca (Figura 5). Os ovos são diminutos (0,7 mm de diâmetro) e têm formato de pequenos discos, ligeiramente convexos e esbranquiçados. São postos isoladamente na face inferior de folhas novas, nas brotações, em ramos novos e nos frutos.



Figura 5: Mariposa adulta da *Grapholita molesta*.

As lagartas atacam os ponteiros e frutos das fruteiras de clima temperado. O ponteiro atacado seca e fica enegrecido, podendo haver exudação de goma pelo orifício de

entrada da lagarta (Figura 6). É comum as lagartas abandonarem o ponteiro atacado para se instalar em outros em busca de alimento. Uma única lagarta pode atacar de 3 a 7 ponteiros da mesma planta, geralmente próximos um do outro.



Figura 6: Dano causado pela *Grapholita molesta* na maçã.

Os danos nos ponteiros são mais prejudiciais em viveiros de mudas e em pomares jovens em formação, pois há uma tendência natural das plantas atacadas emitirem brotações laterais, prejudicando a "arquitetura" e crescimento das mesmas. Em macieira o ataque em ponteiros provenientes da poda verde impede a formação das gemas terminais e conseqüentemente perde-se a floração destes ramos.

Como alternativa ao uso de inseticidas no controle de insetos, principalmente lepidópteros, estão sendo desenvolvidas novas técnicas envolvendo a aplicação de semioquímicos, principalmente feromônios sexuais e voláteis de plantas, os quais promovem modificações no comportamento dos insetos.

A aplicação do feromônio sexual sintético, através da técnica de confundir machos, vem sendo utilizada com sucesso para o controle de *Grapholita molesta* na Europa, África, América do Norte e Oceania há vários anos^[20].

O feromônio desta espécie foi identificado como sendo uma mistura de três componentes, a saber: o componente principal Acetato de (Z)-8-dodecadienila (Z8-12Ac), e os componentes secundários Acetato de (E)-8-dodecadienila (E8-12Ac) e (Z)-8-Dodecen-1-ol (Z8-12OH).

1.3 - Liberadores

Em todos os casos onde a aplicação de feromônios está envolvida, estes devem estar impregnados em materiais conhecidos como liberadores, que são materiais que possuem em sua estrutura características capazes de reter o feromônio, de forma que este possa ser liberado a uma taxa relativamente constante durante o período de captura do inseto-alvo, o que pode variar de alguns dias a diversos meses^[2].

Materiais utilizados como liberadores devem possuir fundamentalmente quatro características principais:

1. devem possibilitar que a cinética de emissão do feromônio seja próxima à considerada adequada para as condições do campo e a intensidade da peste, visando o mínimo de consumo possível do feromônio;
2. devem ser adaptáveis às características da emissão desejada, ou seja, a diferentes tipos de feromônios, condições climáticas, tipo de tratamento, etc;
3. devem proporcionar, quando necessário, que a emissão de misturas de feromônios seja realizada de forma exata e com a proporcionalidade adequada. Os feromônios

de muitos insetos são formados por mistura de compostos, que freqüentemente apresentam diferença de volatilidade;

4. fundamentalmente, o liberador não pode ser nocivo ao meio ambiente^[21].

Novos liberadores também se baseiam na habilidade de incorporar substâncias químicas adicionais, de forma a proteger os componentes de irradiação UV, que podem levar à degradação e/ou isomerização das moléculas de feromônio impregnadas^[22].

Em alguns casos, os liberadores contêm em sua formulação compostos capazes de reagir com o feromônio, inativando-o. Nestas situações, substâncias antioxidantes como o *N*-octil-*N*'-fenil-*p*-fenilenodiamina e 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol (BHT), têm sido usualmente adicionados como protetores adicionais, difundindo juntamente com os feromônios nos liberadores^[23].

Os materiais utilizados comercialmente como liberadores são formados basicamente por polímeros, como os septos de borracha, amplamente utilizados em armadilhas. Outros exemplos de dispositivos que já foram investigados incluem tubos e cápsulas de polietileno^[24], filtros de papel^[25], laminados plásticos^[26], fibras ocas e fitas adesivas^[23], partículas micrométricas^[27], etc.

Alguns dispositivos incluem formulações baseadas em técnicas de microencapsulação, onde o feromônio é microencapsulado através de técnicas de polimerização interfacial. Neste caso, a cápsula consiste de um polímero natural (gelatina, goma arábica) ou de um polímero sintético (poliuréia, poliamida, poliéster, poliuretano, dentre outros) e serve como uma espécie de “casca” para o feromônio. A parede isola e protege o núcleo que contém o feromônio. As taxas de liberação do feromônio pelas microcápsulas (faixa de tamanho entre 2 e 400 μm) podem ser controladas através de

alterações na permeabilidade da casca polimérica, bem como na solubilidade dos constituintes do sistema^[28, 29].

Atterholt e col. estudaram a utilização de liberadores à base de cera de parafina sólida e emulsões de parafina aquosa. A parafina pode ser aplicada à temperatura ambiente como uma emulsão, consistindo de 30% de parafina, 4% de feromônio, 4% de óleo de soja, 1% e vitamina E e 2% de emulsificante e água. Variações nestas proporções foram realizadas com o intuito de se variar as taxas de liberação. Neste caso, observou-se que a liberação do feromônio pela parafina foi dependente da concentração e área superficial da emulsão seca, e indicou a viabilidade do método para aplicação direta^[30].

A utilização de cavidades zeolíticas como dispositivos para a liberação de feromônios foi testada por Munõz-Pallares e col., que promoveram significativas modificações nas propriedades estruturais e químicas de zeólitas do tipo *Faujasitas*, *Beta* e *ZSM-5*. A alteração em variáveis como a relação estrutural Si/Al, natureza de compensação catiônica, natureza e força de grupos ácidos e dimensões de poros sobre a cinética de emissão foram estudadas, resultando na alteração das taxas de liberação dos feromônios incorporados nestas estruturas^[21].

Durante as últimas décadas, diversos tipos de diferentes substâncias têm sido confinada nos espaços vazios de vidros porosos, conforme demonstrado na Figura 7^[31]. Há ainda na literatura a descrição do uso de vidros porosos em armazenamento de substâncias voláteis (como fragrâncias gasosas), que permitem a emissão regulada destas mesmas substâncias^[32]. Entretanto, não existem relatos de utilização de materiais vítreos como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos.

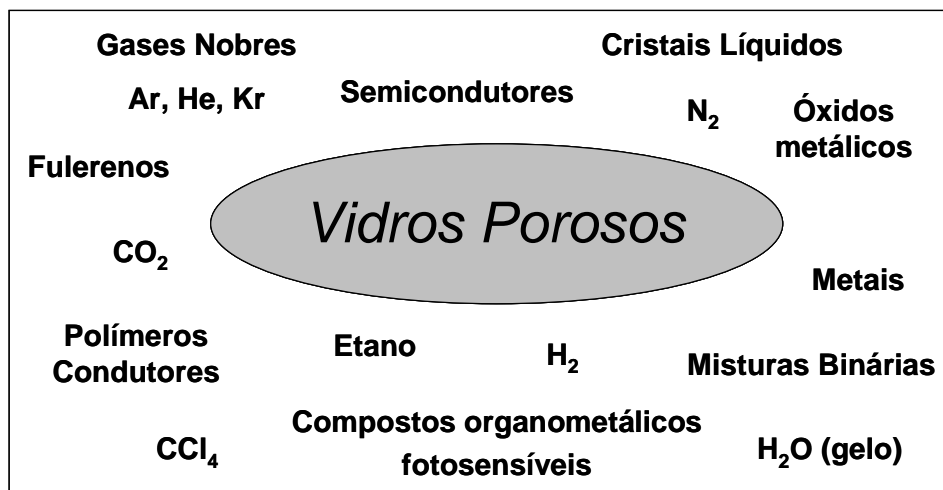


Figura 7: Substâncias confinadas nos espaços vazios de vidros porosos^[31].

Neste trabalho será estudado o uso de materiais vítreos como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos, e para isto, alguns aspectos gerais sobre vidros, e as principais características de alguns vidros porosos serão tratadas nas próximas seções.

1.4 Vidros

As primeiras definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, no qual se classifica um sólido como um material rígido, que não escoar quando submetido a forças moderadas. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade maior do que 10^{15} P (poises). Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra a cristalização”^[33].

Na tentativa de se explicar a estrutura dos vidros, muitos autores enunciaram novas e diferentes definições a respeito da natureza e métodos de obtenção destes materiais. Em

1921, Lebedev propôs a “Hipótese do Cristalito”, conceituando vidros como “*um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos*”.

Em 1932, Zachariensen afirmou que “*deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre o arranjo atômico dos vidros*”. Englobando as duas hipóteses anteriores, chegou-se à conclusão de que “*vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade*”^[33].

Em 1995, Gupta definiu as distintas classes de vidros e sólidos amorfos, como materiais não-cristalinos, uma vez que apresentam diferenças tanto do ponto de vista topológico como do termodinâmico. Segundo Gupta, vidro seria “*um sólido não-cristalino, isto é, um sólido com ausência de simetria e periodicidade translacional, o qual apresenta o fenômeno de transição vítrea*”^[34].

Sabe-se hoje, que existe um grande número de vidros formados por compostos orgânicos e até metálicos, embora a grande maioria seja derivada de compostos inorgânicos, como óxidos. Os métodos de obtenção de vidros também vão além do tradicional método de fusão e resfriamento, sendo possível serem obtidos através de outros processos químicos, como por exemplo, a deposição química de vapor^[35] e o processo sol-gel^[36]. Em alguns casos, o produto final é indistinguível dos vidros de mesma composição, produzidos pelos métodos clássicos.

Desta maneira, considerando as diferentes proposições a respeito destes materiais, pode-se definir vidro como sendo “*um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo*

ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado por qualquer técnica de preparação”^[33].

Os vidros silicatos têm como unidade estrutural tetraedros de SiO_4 . Estes tetraedros podem compartilhar cada um dos seus vértices (átomos de oxigênio) e desta maneira construir um arranjo estrutural como cadeias, planos e redes tridimensionais infinitas, formando unidades gigantes. Nestas estruturas onde cada um dos quatro vértices do tetraedro está conectado a outro tetraedro, resultam numa rede tridimensional infinita cuja fórmula química é SiO_2 ^[37].

Na Figura 8 está ilustrada a estrutura aleatória de um vidro de SiO_2 , cujas unidades estruturais correspondem a tetraedros de SiO_4 , esquematicamente representado no lado direito da Figura.^[37]

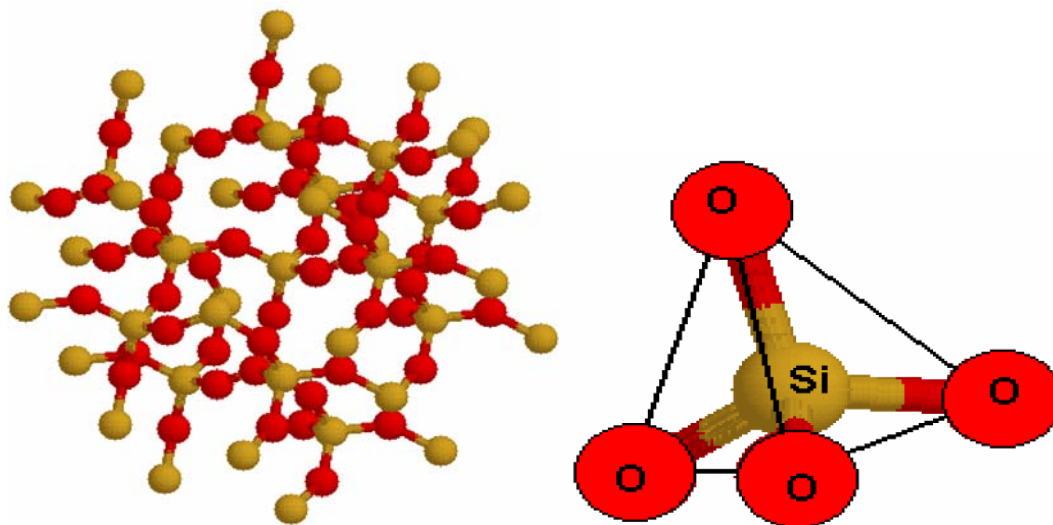


Figura 8: Estrutura aleatória de uma rede de SiO_2 e de uma unidade estrutural de SiO_4 ^[37].

1.4.1 Vidros Porosos Vycor

Um vidro poroso que apresenta características bastante interessantes é o Vidro poroso Vycor (*Porous Vycor Glass* – PVG)^[38, 39, 40]. O PVG é um material produzido pela Corning Glass (cód.7930), de composição de aproximadamente 96,3% SiO₂, 2,9% de B₂O₃, 0,4% de Al₂O₃, e 0,2% de Na₂O e 0,2% de K₂O^[41], formado através da fusão de seus óxidos a altas temperaturas, seguido de resfriamento rápido do fundido, tratamento térmico próximo da T_g para uma separação de fases do tipo espinoidal, seguido de uma lixiviação da fase cristalina (rica em B₂O₃), que dará origem à estrutura porosa do material.

Este vidro apresenta em sua estrutura uma rede aleatória de poros tridimensionais nanométricos, interconectados entre si^[41]. O volume dos poros representa 28% do volume total do material, o que lhe confere altos valores de área superficial (150-200 m².g⁻¹). Entretanto, umas das propriedades mais interessantes do PVG são os baixíssimos valores de diâmetros dos poros, na faixa de 10 a 200 Å^[42].

Dentre outras características, o PVG apresenta alta estabilidade térmica, alta resistência a choques térmicos, altas transmitâncias da luz visível, alta estabilidade em soluções ácidas mesmo a quente (exceto HF e H₃PO₄), alta resistência a hidróxidos, propriedades mecânicas superiores aos vidros convencionais, e grande resistência a ataques químicos^[43].

A superfície interna dos poros do PVG é formada por grupamentos silanóis (Si-OH), de maneira similar à superfície da sílica^[44,45,46]. A grande quantidade de grupamentos silanóis do PVG, cujos hidrogênios são ácidos, resulta em um valor de pK_a = 9, o que possibilita a utilização deste vidro como trocador catiônico. Uma das principais diferenças encontradas entre a superfície dos poros do PVG e a da superfície da sílica gel está no fato

de que a superfície do PVG possui a presença de pequena quantidade de B_2O_3 (que atua como ácido de Lewis), e de grupamentos B-O-H^[46].

Além da possibilidade de troca iônica, que permite o aprisionamento de qualquer espécie catiônica no interior dos poros do PVG, moléculas neutras podem ser adsorvidas por este vidro, através de um processo de difusão gasosa ou em solução. O Grupo de Química de Materiais da UFPR têm trabalhado com a incorporação e reação química de diversos materiais em vidros porosos Vycor, como polímeros condutores^[47], carbono amorfo^[48], nanotubos de carbono^[49], compostos organometálicos^[49,50], óxidos de metais de transição^[51], compostos metalorgânicos^[52], entre outros. A estrutura porosa do PVG se mantém inalterada, mesmo quando o material é aquecido a temperaturas até 1000°C. Nesta faixa ocorre eliminação de H_2O , devido a condensações entre grupos silanóis vizinhos. Uma representação esquemática da estrutura de poros do PVG está ilustrada na Figura 9.

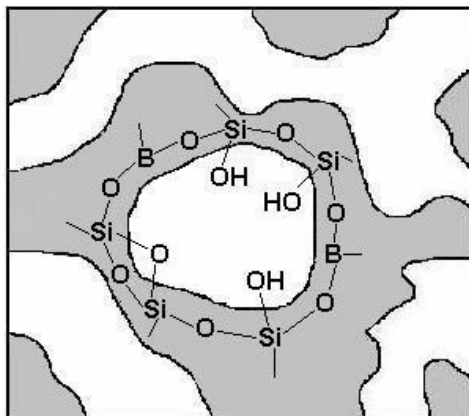


Figura 9: Representação esquemática do PVG.

1.5 Processo Sol-Gel

Um processo químico bastante versátil, que tem sido muito utilizado como alternativa no processamento de vidros e cerâmicas, é o processo sol-gel^[53]. Sol é um colóide constituído de partículas sólidas finamente divididas, dispersas em meio líquido, enquanto gel é um colóide no qual o meio disperso é um líquido e o meio dispersante é um sólido^[54].

No processo sol-gel, partindo-se originalmente de precursores moleculares (alcóxidos e sais metálicos), uma rede de óxido pode ser obtida *via* reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo “sol-gel” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de *via* úmida.

Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza e homogeneidade, além da utilização de temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas^[36,37].

Uma característica importante e muito interessante do processo sol-gel é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, além da possibilidade de se obterem os materiais com as características e propriedades pré-planejadas, na forma de pós, partículas uniformes, monolitos (xerogéis e aerogéis), fibras e recobrimentos, filmes, etc. Uma representação esquemática das possibilidades de processamento e de obtenção de materiais através do processo sol-gel está demonstrada na Figura 10.^[55]

Atualmente, o processo sol-gel tem sido empregado nas mais diversas áreas da tecnologia, como na produção de componentes ópticos, superisolantes, vidros de baixa expansão térmica, materiais refratários, etc^[37].

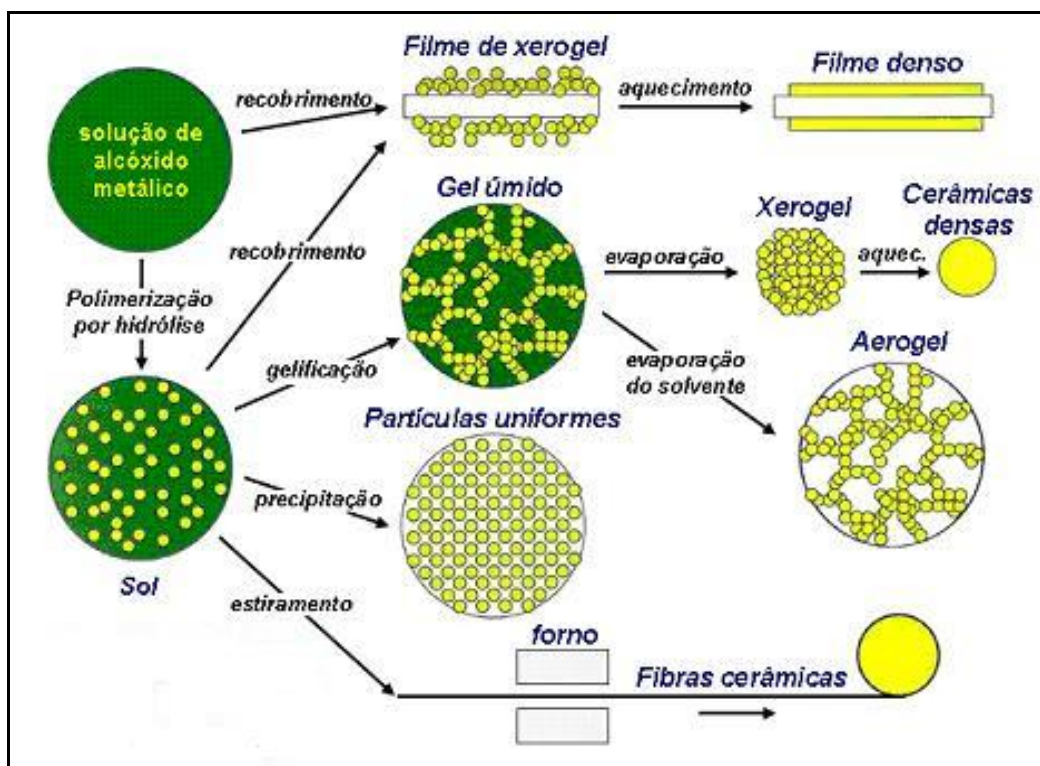
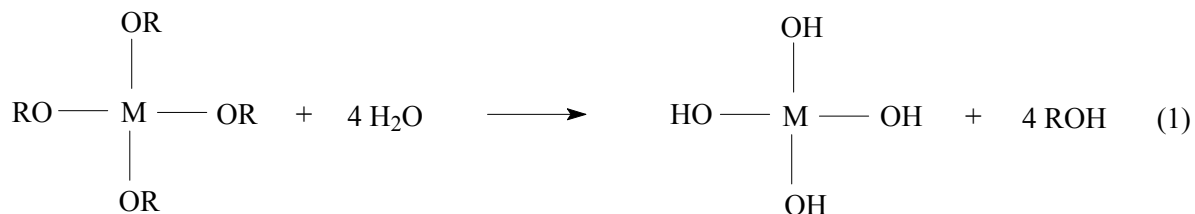
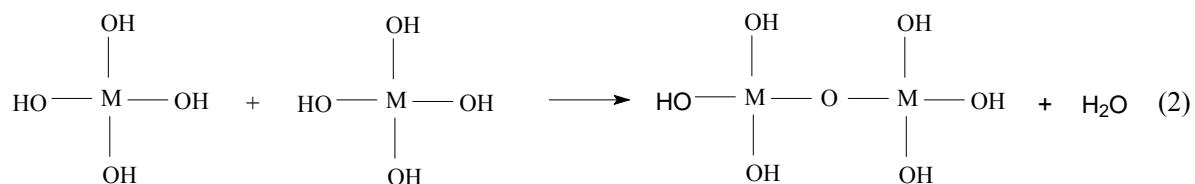


Figura 10: Possibilidades para a obtenção de materiais inorgânicos e materiais obtidos pelo processo sol-gel^[55].

A química do processo sol-gel é baseada nas reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares^[36,56,57]. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ ($R = \text{metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.}$). A alta eletrofilicidade do grupo alcóxido ($-OR$) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido gera um hidróxido metálico, $M-OH$.



Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica de grupos OH da água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-.



Este é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais:

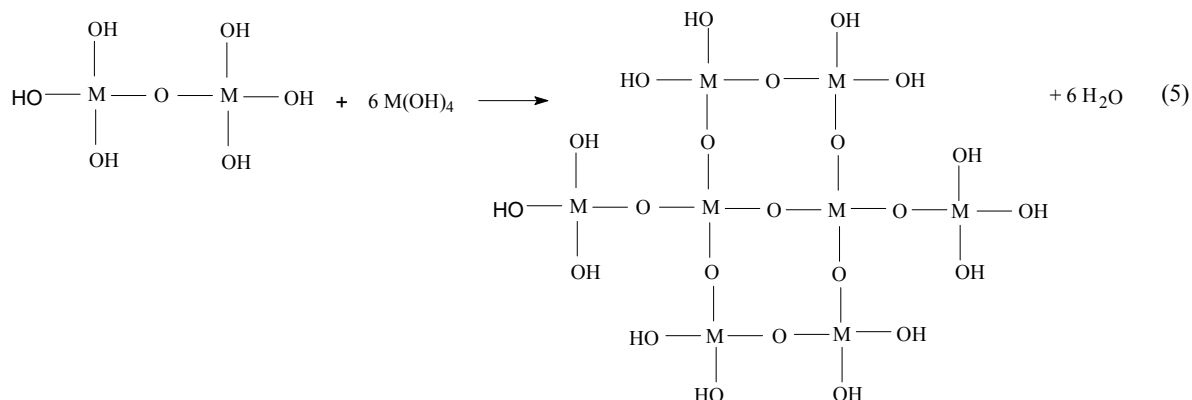
i) alcoxilação, onde ocorre a reação da espécie M-OH recém-formada com moléculas do alcóxido precursor, com eliminação de uma molécula de álcool:



ii) oxilação, onde duas moléculas M-OH reagem entre si, eliminando uma molécula de água:



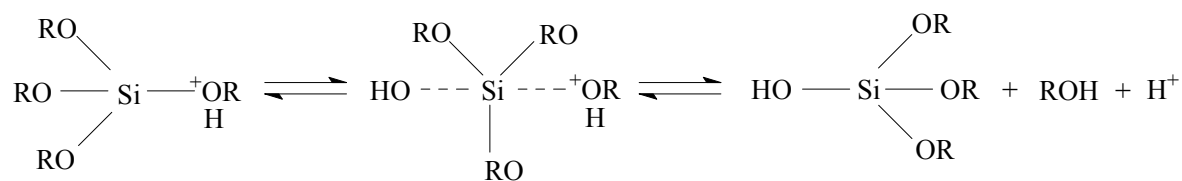
A ocorrência de vários estágios de condensação produz reações de policondensação, que levam à formação de uma rede MO_n . A água e o álcool expelidos na reação permanecem nos poros desta rede^[56,57].



Quando existe um número suficiente de ligações M-O-M em uma determinada região, após as reações de hidrólise e condensação das espécies hidratadas, ocorre a formação, por efeito cooperativo, de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas^[58]. Esta fase é conhecida com o nome de sol. O tamanho das partículas do sol dependerá, entre outros fatores, do pH e da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ presente no meio^[36].

As reações de hidrólise e condensação descritas anteriormente foram exaustivamente estudadas no caso de obtenção de sílica como produto final, partindo-se de TEOS como alcóxido precursor. O produto final obtido tem suas características intimamente relacionadas com o tipo de catálise utilizada, conforme pode ser verificado através dos mecanismos de reação para catálise ácida (Figura 11) e catálise básica (Figura 12)^[59].

Hidrólise



Condensação

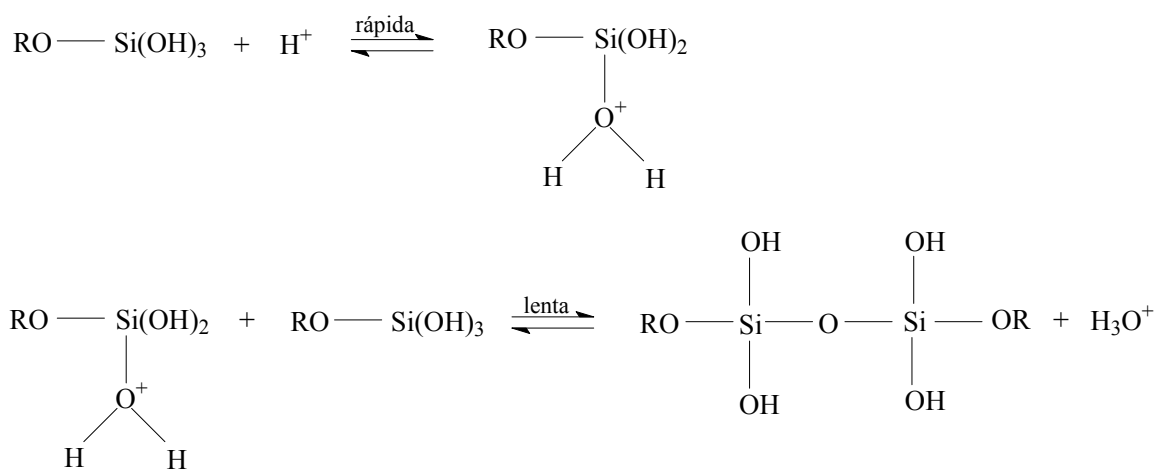
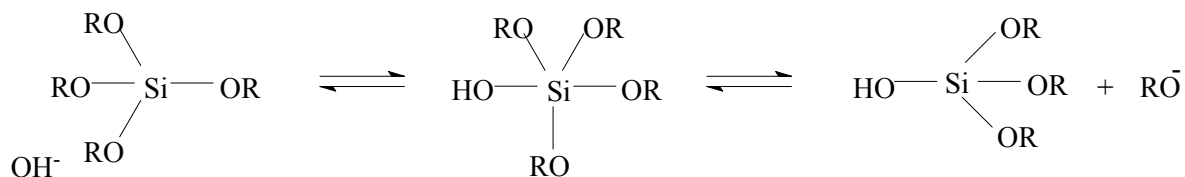


Figura 11: Mecanismo de reação para catálise ácida^[59].

Em condições de catálise ácida, o grupamento alcóxi é protonado rapidamente. A densidade eletrônica do átomo de silício é diminuída, tornando-o mais susceptível ao ataque da água, devido ao aumento de sua eletrofilicidade. Como resultado tem-se a formação de um estado de transição pentacoordenado, segundo um mecanismo do tipo SN_2 . Após a decomposição do estado de transição por deslocamento, o tetraedro de silício inverte-se produzindo álcool^[60]. Neste caso, obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, conforme ilustrado na Figura 13-(a)^[58].

Hidrólise



Condensação

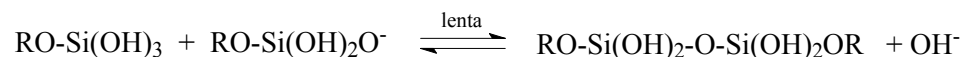
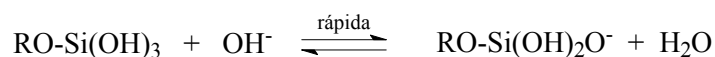


Figura 12: Mecanismo de reação para catálise básica^[59].

Em condições de catálise básica, a hidrólise ocorre de maneira mais lenta que em condições ácidas, quando utilizada a mesma concentração de catalisador. Embora ocorra de maneira mais lenta, ela tende a ser completa e irreversível. Os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido tendem a repelir-se do grupo nucleofílico, OH^- . Sob estas condições é típico que ocorra a dissociação da água para produzir ânions OH^- em uma primeira etapa rápida. O ânion OH^- é então mais propenso ao ataque ao átomo de silício, substituindo o grupamento OR com inversão do tetraedro de silício, seguindo um mecanismo SN_2 ^[60]. Sob estas condições alcalinas é possível preparar-se géis particulados, conforme ilustrado na Figura 13-(b)^[58]. Desta maneira, um controle adequado das condições experimentais em cada etapa do processo pode levar à formação de monolitos de sílica, com alta transparência.

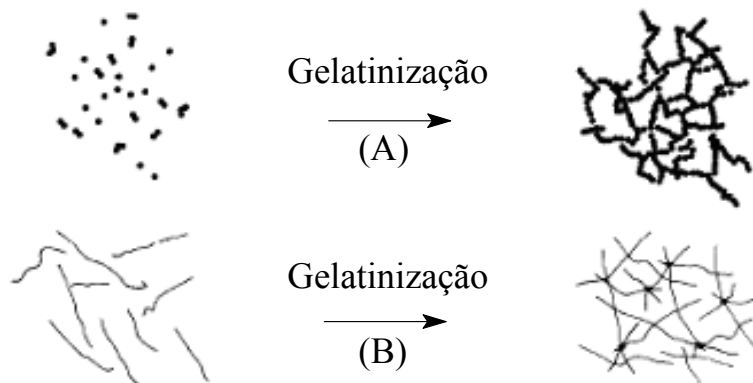


Figura 13: Esquema ilustrativo do processo de gelatinização de sistemas poliméricos (A) e sistemas coloidais (B)^[58].

A obtenção de monolitos *via* processo sol-gel é realizada a partir do sol. Como este se apresenta na forma de um líquido de baixa viscosidade, pode ser transferido para um molde, com o formato desejado para o monolito. Com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a agregar-se, tornando-se um retículo tridimensional rígido e interconectado, com uma rede de poros de dimensões submicrométricas. A este material é dado o nome de gel, e a etapa de formação do gel é conhecida como gelificação. Na gelação ocorre um aumento significativo da viscosidade, resultando em um objeto sólido, com o formato do molde, com uma estrutura porosa repleta de líquido. Quando o líquido é removido dos poros do gel, ocorre contração do material, que passa a ser denominado xerogel. O desafio é permitir um processamento rápido sem rachaduras, permitindo uma contração reprodutível do formato do molde, para o gel consolidado^[61]. Esta etapa é crítica no processo, e deve ser cuidadosamente controlada.

Um gel é definido como seco quando a água adsorvida nos poros é completamente retirada. Isto ocorre aquecendo-se o material em temperaturas entre 100 e 180 °C. A área superficial dos géis secos é muito alta ($> 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e o diâmetro médio dos poros obtidos é muito pequeno ($< 10 \text{ nm}$).^[36] No caso da sílica, o gel seco contém um grande número de hidroxilas na superfície dos poros (Si-OH). A remoção destas hidroxilas, bem como a condensação dos poros, levando à formação de um material denso pode ser viabilizada através de tratamentos térmicos adequados.

Desta maneira, géis monolíticos preparados através da técnica sol-gel são de potencial interesse devido às formas complexas que podem ser formadas à temperatura ambiente e consolidadas à baixa temperatura sem fusão, além da alta pureza e homogeneidade dos materiais finais obtidos^[62]. Outra vantagem excepcional da obtenção de materiais através do método sol-gel reside no fato de que, durante as etapas de formação do sol, ou durante a gelação, pode-se introduzir espécies químicas à mistura, fazendo com que o material final seja obtido com estas espécies impregnadas em sua estrutura^[63,64].

Assim como o PVG, vidros obtidos através do processo sol-gel possuem todas as características para se tornarem excelentes materiais liberadores de feromônios. A presença de um grande volume de poros nestes materiais amorfos de sílica, cujas superfícies são formadas por uma grande quantidade de grupamentos silanóis (Si-OH)^[65], permite que as moléculas do feromônio possam difundir-se para o interior de seus poros e manter-se estáveis através de interações químicas com os grupamentos silanóis superficiais. Espera-se que diferentes moléculas, de variados tamanhos de cadeia carbônica e contendo diferentes grupos funcionais, apresentem interações diferentes com os vidros porosos, o que acarretará em diferentes capacidades de impregnação e diferentes taxas de liberação.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho consiste no estudo da viabilidade da utilização de vidros porosos como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos, visando o controle de pragas na agricultura.

2.2. Objetivos Específicos

Especificamente, pretende-se estudar o PVG e vidros porosos preparados a partir do processo sol-gel como armazenadores e liberadores de diferentes moléculas de feromônios contendo diversificados grupos funcionais, através das seguintes etapas:

- preparo dos vidros porosos via processo sol-gel;
- caracterização do PVG e dos vidros porosos obtidos através do processo sol-gel;
- estudo da impregnação dos feromônios nos dois materiais estudados;
- estudo da taxa de liberação destes feromônios;
- testes de campo visando a coleta de insetos, e a comparação com liberadores comerciais.

Além disso, pretende-se estudar as interações destas moléculas com a superfície dos vidros, procurando estabelecer uma relação entre a cinética de liberação de cada feromônio

de acordo com as interações entre cada grupo funcional e a superfície dos materiais porosos.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes de pureza analítica, etanol (F. Maia), acetona (F. Maia), hexano (Carlo Erba), HCl (Carlo Erba), TEOS (Strem Chemicals), piridina (Reagen), sulfato de cobre (Reagen) e sulfato de sódio (Vetec), foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

O diclorometano (Vetec) foi purificado através de lavagem com porções de ácido sulfúrico concentrado, água e carbonato de sódio 5% (m/m) aquoso^[66]. Piridina foi purificada previamente através de secagem com óxido de cálcio, seguida por destilação fracionada^[66].

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada.

3.2. Feromônios utilizados

3.2.1. 1-dodecanol - obtido comercialmente de Eastman Kodak Organic Chemicals®;

3.2.2. Acetato de dodecenila - sintetizado a partir do 1-dodecanol, através de uma reação de acetilação, de acordo com o seguinte procedimento: em um balão de fundo redondo foi preparada uma solução de 1,5 g de dodecanol em 10 mL de diclorometano super-seco. A essa solução foi adicionado 1 mL de anidrido acético e 1,75 mL de piridina. Esta mistura reacional foi deixada sob agitação durante 90 minutos, sob atmosfera inerte. Após a agitação iniciou-se o processo de purificação do produto, no qual foram adicionados

10 mL de água gelada à solução. Esta mistura foi transferida para um funil de separação e a piridina foi extraída com a adição de sulfato de cobre. Em seguida, a neutralização da fase orgânica restante no funil de separação foi realizada, através da secagem da mesma com sulfato de sódio anidro e posterior filtração do produto. Este filtrado foi levado ao rota-evaporador para eliminação do solvente, e conseqüente obtenção do produto desejado^[67];

3.2.3. 5,9-dimetilpentadecano: obtido comercialmente de Fuji Flavor[®] (Japão);

3.2.4. Os compostos feromonais do *Pseudopiazurus obesus*: grandisal (1-Metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoacetaldeído), grandisol (cis-1-Metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoetanol) e papaianol. Esse feromônio foi sintetizado no Laboratório de Semioquímicos e Síntese Orgânica, de acordo com o procedimento experimental descrito na referência [68];

3.2.5. Os compostos feromonais da “mariposa oriental” *Grapholita molesta*: Acetato de (Z)-8-dodecadienila (Z8-12Ac), Acetato de (E)-8-dodecadienila (E8-12Ac) e (Z)-8-Dodecen-1-ol (Z8-12OH). Esse feromônio foi obtido comercialmente de Shin Etsu[®] (Japão).

3.3. *Tratamento do PVG*

As amostras de PVG utilizadas são produzidas pela Corning Glass (Corning 7930) Tais amostras foram cortadas na forma de placas finas (10 x 10 x 1 mm), e posteriormente

tratadas, através da imersão das placas em solução de HCl 2 mol.L⁻¹ durante aproximadamente 40 minutos. Após este período, as placas foram lavadas com água destilada, e posteriormente imersas em acetona durante aproximadamente 30 minutos. A seguir as placas foram aquecidas a 550°C em forno do tipo mufla, pelo período de 72 horas. Este procedimento foi realizado para a eliminação de contaminação causada por vapores, gordura e fungos presentes nos poros do PVG não tratado.

3.4. Preparação dos vidros via processo sol-gel

Os vidros porosos obtidos a partir do processo sol-gel foram preparados a partir da hidrólise e condensação do TEOS, em meio ácido, conforme descrito por Buckley e Greenblatt^[69]: em um balão de fundo redondo adaptado a um condensador de refluxo, e mantido em banho de glicerina a 60°C, foram adicionados 30 mL de TEOS e 31 mL de etanol. A seguir, adicionou-se 38 mL de uma solução aquosa $\approx 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de HCl. O sistema foi mantido sob agitação magnética, a 60°C, por 90 minutos. A seguir o aquecimento foi desligado e o sol resultante foi transferido para moldes de vidro, com dimensões variadas: (i) 20 mm diâmetro \times 85 mm comprimento; ii) 22 mm diâmetro \times 53 mm comprimento; iii) 20 mm diâmetro \times 40 mm comprimento; iv) 39 mm diâmetro \times 31 mm comprimento), e submetidos à diferentes períodos e condições de secagem: (i) em estufa, sob diferentes temperaturas - 60°C, 50°C, 40°C, 30° C; ii) em atmosfera ambiente, por períodos que variaram, de acordo com o caso, de alguns dias até algumas semanas.

3.5. *Incorporação dos feromônios nos liberadores*

A uma solução contendo quantidade pré-determinada do feromônio, foi adicionada uma placa de PVG tratada ou um pedaço de vidro sol-gel, com massas conhecidas. O sistema permaneceu aberto ao ar e em repouso até que ocorresse a evaporação do solvente e a concomitante difusão das moléculas de feromônio para o interior dos poros dos materiais vítreos. Procedimento semelhante foi realizado para a impregnação dos feromônios em septo de borracha (Aldrich), material utilizado como padrão de referência, devido à sua ampla utilização comercial como liberador.

As quantidades de feromônio inicialmente utilizadas para serem impregnadas em cada liberador foram as seguintes:

i) 2,5 mg para o acetato de dodecenila, 1-dodecanol, 5,9-dimetilpentadecano, e para cada um dos compostos feromonais do *Pseudopiazurus obesus*: grandisal (1-Metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoacetaldeído), grandisol (cis-1-Metil-2-(1-metiletenil)ciclobutanoetanol) e papaianol. Para todos estes compostos, exceto para o 1-dodecanol, esta quantidade de feromônio foi dissolvida em ≈ 10 mL de hexano. A impregnação do 1-dodecanol ocorreu sem a presença de solvente;

ii) 2,8 mg do (Z8-12Ac), 180 μ g do (E8-12Ac) e 30 μ g do (Z8-12OH), criteriosamente pesados com um capilar, de forma a manter as proporções de cada composto (necessárias para que o processo de atração e captura de insetos seja eficiente). Para todos estes compostos, esta quantidade de feromônio foi dissolvida em ≈ 10 mL de hexano;

iii) para a impregnação do 1-dodecanol, foram testadas soluções em diversos solventes (metanol, etanol, éter, acetona, hexano), e os resultados não foram satisfatórios. A

impregnação final foi realizada através da adição de 2,5 mg do feromônio puro diretamente sobre a superfície do liberador PVG.

3.6. Estudo da taxa de liberação dos feromônios impregnados

O estudo da taxa de liberação dos feromônios impregnados foi realizado através de aerações, em câmaras de vidro, dos liberadores impregnados com os feromônios, para a coleta dos voláteis liberados, conforme demonstrado no esquema da Figura 14.

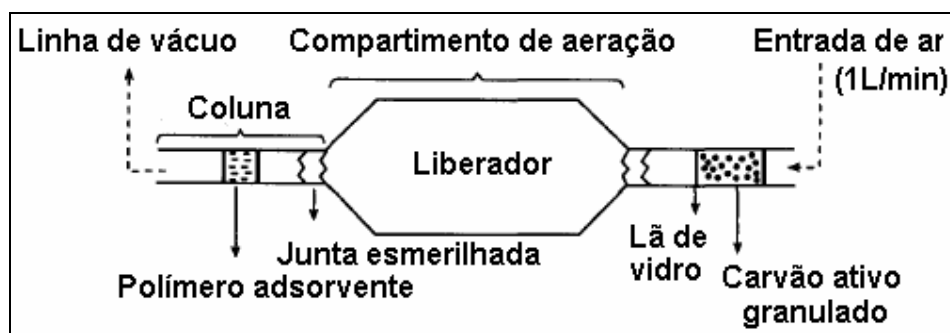


Figura 14: Esquema do sistema de aeração^[70].

Cada liberador foi colocado em uma câmara de vidro separada. Na entrada do sistema de aeração, foi adaptada uma coluna contendo carvão ativado granulado, para que o ar fosse pré-filtrado antes de entrar na câmara de aeração. Sob um fluxo de ar de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, os voláteis liberados pelo liberador contido no compartimento central do sistema são arrastados até a extremidade oposta, e então, adsorvidos no co-polímero de p-divinilbenzeno-vinilbenzeno (Resina Super Q – Altech Associates). Após um determinado tempo de aeração contínua, interrompe-se o vácuo, e a coluna contendo os compostos adsorvidos é desconectada do sistema^[70].

A dessorção dos voláteis da resina contida na coluna foi realizada por extração utilizando-se hexano como solvente. A preferência por tal solvente se deve à volatilidade do mesmo, o que possibilita a evaporação sem que o material coletado seja exposto a altas temperaturas. Para que as perdas sejam minimizadas, os extratos obtidos na dessorção foram armazenados em pequenos tubos cônicos. Uma vez armazenados, um leve fluxo de argônio foi suavemente passado sobre a superfície do solvente, até que seja atingida a concentração desejada.

Para que se possa determinar comparativamente o volume a ser atingido, um frasco de iguais dimensões contendo um volume conhecido de solvente foi usado como referência, como ilustrado na Figura 15.

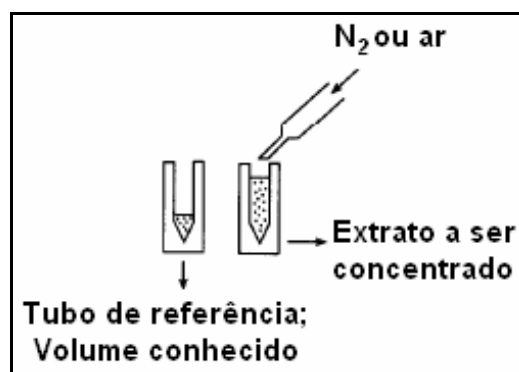


Figura 15: Procedimento utilizado na concentração dos extratos^[70].

Para posterior análise por cromatografia gasosa, foi feita a adição, aos extratos concentrados, de um composto de estrutura química semelhante às moléculas de feromônio estudadas, para calibração interna.

Os padrões internos utilizados foram:

i) undecano (Aldrich Chem. Co) 99% de pureza, padrão interno no sistema contendo as moléculas de 1-dodecanol, acetato de dodecenila e 5,9-dimetilpentadecano impregnadas em PVG;

ii) Metil-palmitato (Aldrich Chem. Co) 99% pureza, padrão interno no sistema contendo acetato de dodecenila impregnado em PVG, para estudo da concentração.

3.7. Métodos de caracterização física dos materiais

3.7.1. Espectroscopia vibracional no Infravermelho

Os espectros IV-TF foram realizados em um espectrofotômetro Bomem modelo MB-100, no intervalo entre 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 acumulações por espectro e resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr. Os espectros IV-TF em modo refletância difusa (DRIFT) foram coletados em um espectrofotômetro Biorad modelo FTS-3500 GX, utilizando um acessório de refletância difusa Spectratec-Gemini, na região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com 64 acumulações por espectro.

3.7.2. Espectroscopia vibracional Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação os lasers de Ar^+ ($\lambda = 514 \text{ nm}$) e de He-Ne (632,8 nm), de potência de 0,2 mW. Os espectros foram registrados em uma faixa

espectral de 180 a 4000 cm^{-1} , com acumulações variando entre 10 e 50, e potência do laser entre 1 e 100%.

3.7.3. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A, com detector *diode array*, utilizando o ar como referência, diretamente no monolito de vidro sol-gel.

3.7.4. Análise térmica

Os dados de análise termogravimétrica foram obtidos em um equipamento Mettler – Toledo TGA/SDTA 851e. As condições analíticas foram as seguintes: rampa de aquecimento de 50-1100°C, a 5°C.min⁻¹, em atmosfera de oxigênio, fluxo de 50 mL.min⁻¹, e a amostra acondicionada em cadinho de alumina sem tampa, na forma de pó.

3.7.5. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA, com velocidade de varredura de 0,02°.seg⁻¹ (em 2θ).

3.7.6. Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas dos extratos obtidos foram realizadas em um Cromatógrafo Gasoso Varian 3800, equipado com FID, controle de pressão eletrônico e um injetor *splitless*, e em um Cromatógrafo Shimadzu GC-17A montado com uma coluna capilar DB-WAX (polietileno glicol) de comprimento 30 m e diâmetro interno de 0,25 mm, tendo com o gás de arraste o N₂, e detector acoplado ao FID. Os cromatogramas foram obtidos diretamente em um microcomputador através de uma interface Shimadzu CBM-102 e tratados com o pacote software Class-GC10.

3.7.7. Área Superficial e Isotermas de BET

As análises de área superficial por adsorção de Nitrogênio seguindo o método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), foram realizadas em amostras pulverizadas, de granulometria controlada, em um equipamento Micrometrics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2010, com as amostras pulverizadas e granulometria controlada.

3.8. Testes de Campo

Foram realizados testes práticos de captura de insetos, em lavouras de café da região de Viçosa-MG (“bicho mineiro”), e nos pomares da Embrapa-CNPUV Estação Experimental de Vacaria-RS (“mariposa oriental”), utilizando-se os três liberadores testados.

Os liberadores foram impregnados com massa conhecida de feromônio, e adaptados em armadilhas. As armadilhas utilizadas (Figura 16) consistem de um material plástico, que é revestido com cola na superfície interior interna. Os liberadores (Figuras 16-a e 16-b) são adaptados à armadilha de forma a ficar pendurado na mesma (Figuras 16-c). As armadilhas são penduradas em árvores (Figuras 16-d e 16-e) escolhidas de maneira aleatória, de forma a ficarem homoganeamente distribuídas pelo pomar ou plantação (Figura 16-f). Os voláteis do feromônio sintético impregnado no liberador são emitidos e o inseto é atraído até a armadilha. Ao entrar em contato com a mesma, ele cai na cola e fica preso. Desta maneira, o controle pode ser realizado através da contagem semanal do número de insetos capturados em cada armadilha, fornecendo desta maneira uma estimativa do grau de infestação da praga na área, bem como a eficiência do programa do monitoramento.

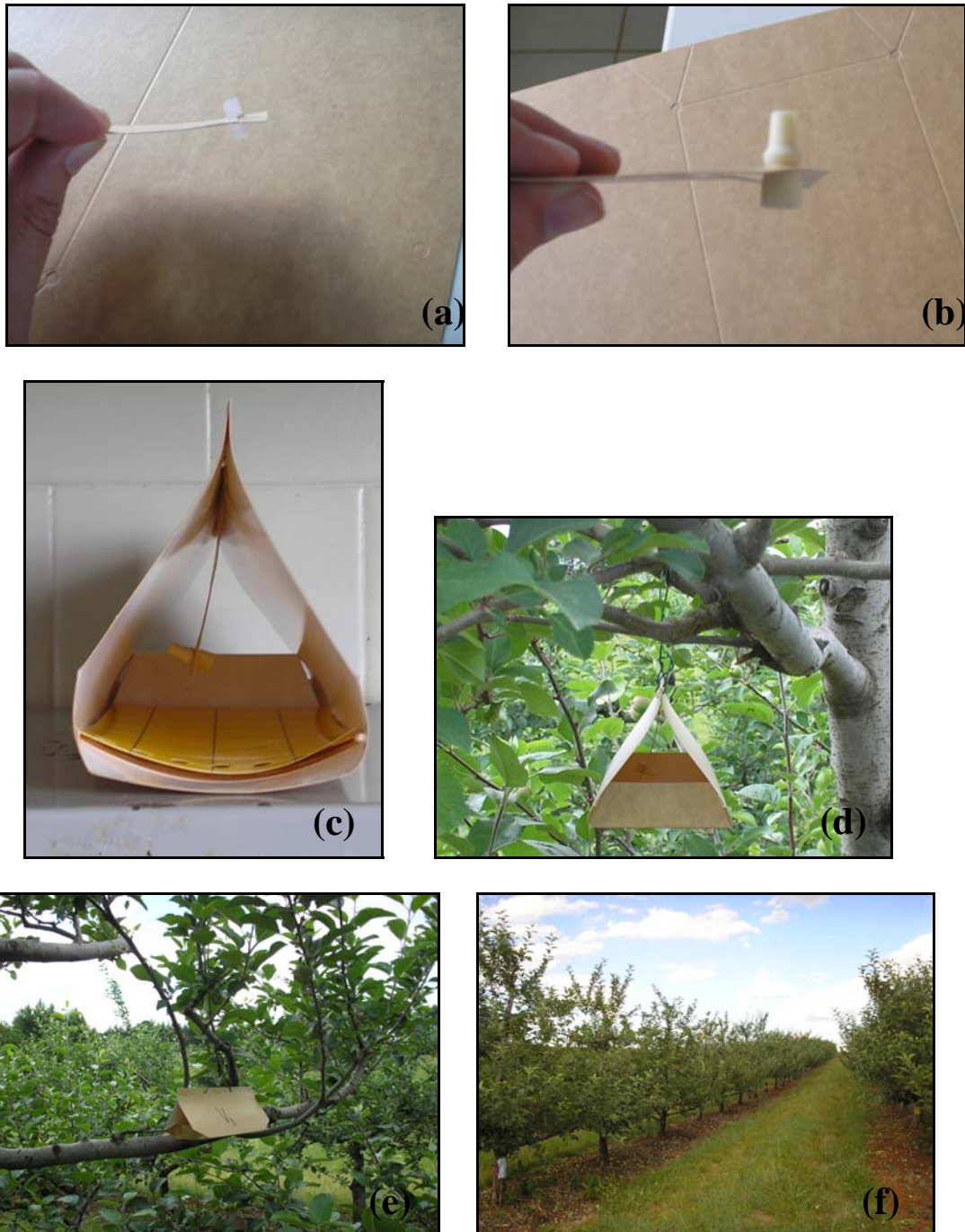


Figura 16: Liberadores adaptados às armadilhas, e sua disposição em campo.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

A etapa inicial deste trabalho consistiu na utilização de um vidro poroso comercial, o PVG, para que se pudesse verificar a viabilidade da proposta. Todos os experimentos realizados com uma placa de PVG foram simultaneamente realizados com um septo comercial de borracha, amplamente utilizado como armazenador e liberador de feromônio, para que os resultados pudessem ser comparados. O processo de impregnação dos feromônios em todos os liberadores utilizado neste trabalho segue exatamente aquele utilizado para impregnação em liberadores comerciais. Desta forma, a apresentação e discussão dos resultados se darão inicialmente com aqueles obtidos utilizando-se o PVG como liberador, tendo sempre os obtidos com o septo de borracha como contraponto. Uma imagem ilustrativa destes dois liberadores encontra-se na Figura 17.

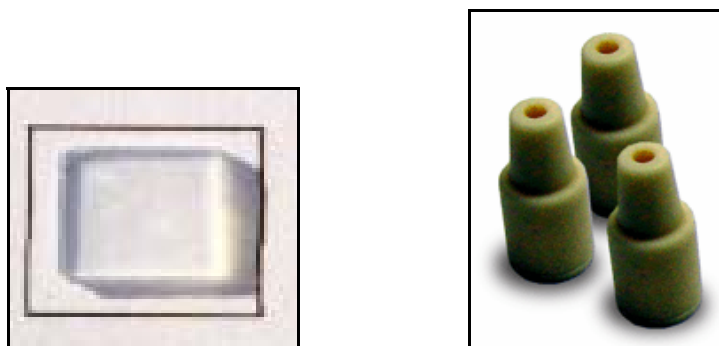


Figura 17: Materiais utilizados como liberadores: (a) PVG; (b) septo de borracha.

4.1. Compostos feromonais 1-dodecanol e Acetato de dodecenila

Para os estudos iniciais, foi necessária a realização de alguns testes com o intuito de se verificar a possibilidade de impregnação de moléculas de feromônios nos poros de um material vítreo, no caso o PVG. Para isto, foram escolhidos dois feromônios de estruturas

químicas simples: o 1-dodecanol e o acetato de dodecenila (Figura 18). Estes compostos correspondem a feromônios sexuais de diversas espécies de Lepidópteras, comumente encontradas em regiões européias.

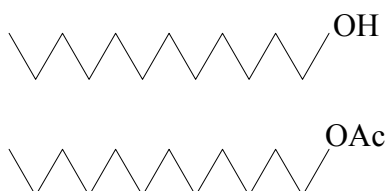
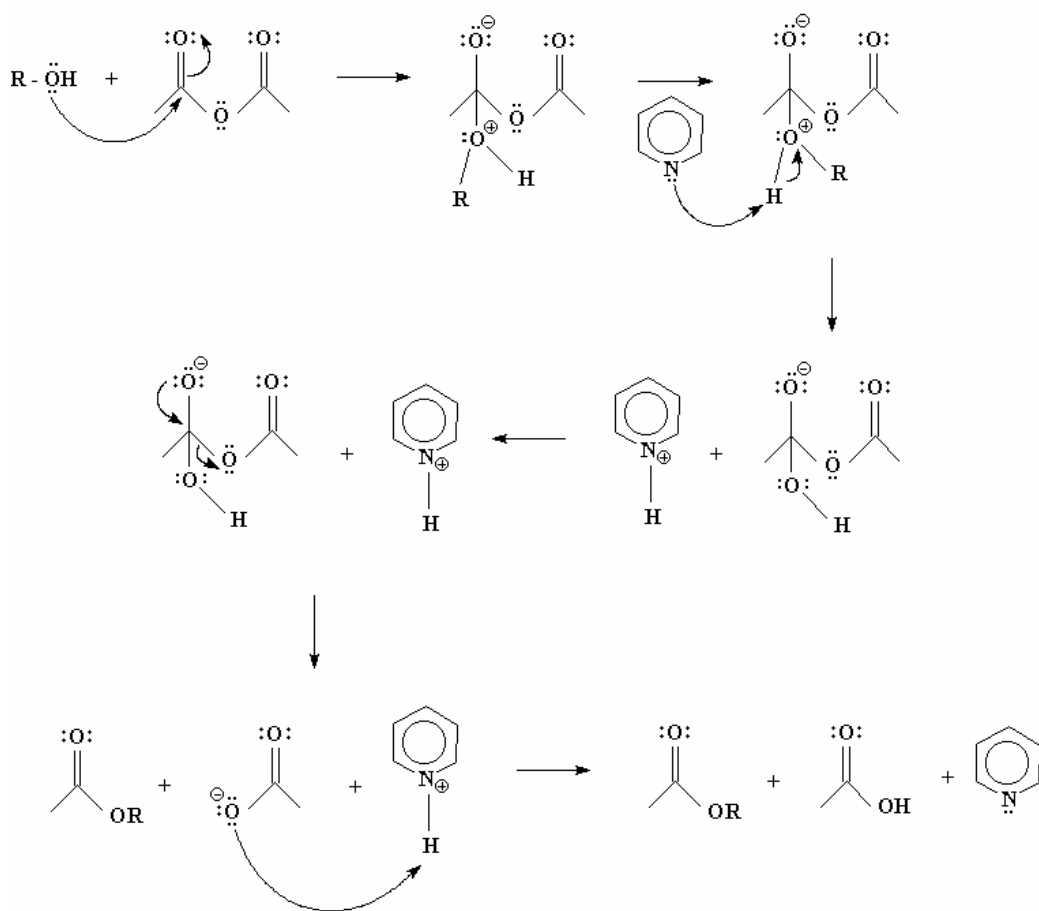


Figura 18: Fórmulas estruturais do 1-dodecanol e acetato de dodecenila.

A síntese do acetato foi realizada a partir de uma reação de acetilação do 1-dodecanol (adquirido comercialmente). O mecanismo proposto para esta reação (Figura 19) segue uma substituição bimolecular nucleofílica do tipo S_{N2} , onde o álcool realiza um ataque nucleofílico à carbonila do anidrido acético, tendo a piridina a função de catalisar a reação, sendo protonada pelo hidrogênio do álcool e evitando a formação do ácido carboxílico^[71].

A pureza do produto obtido foi verificada por cromatografia gasosa e por cromatografia em camada delgada. O rendimento da síntese foi de 85,6 %.



onde $\mathbf{R} = \mathbf{C}_{12}$

Figura 19: Mecanismo proposto para a reação de acetilação.

O acetato foi caracterizado por espectroscopia IV, conforme pode ser verificado na Figura 20. Nota-se a presença de uma banda intensa em 1800 cm^{-1} devido à carbonila do grupo éster, bandas de estiramento C-H na região de $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, além de outras bandas características do acetato. Nota-se a ausência da banda de estiramento OH na região de $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, característica de álcoois, indicando a ausência desta espécie no produto da reação^[72].

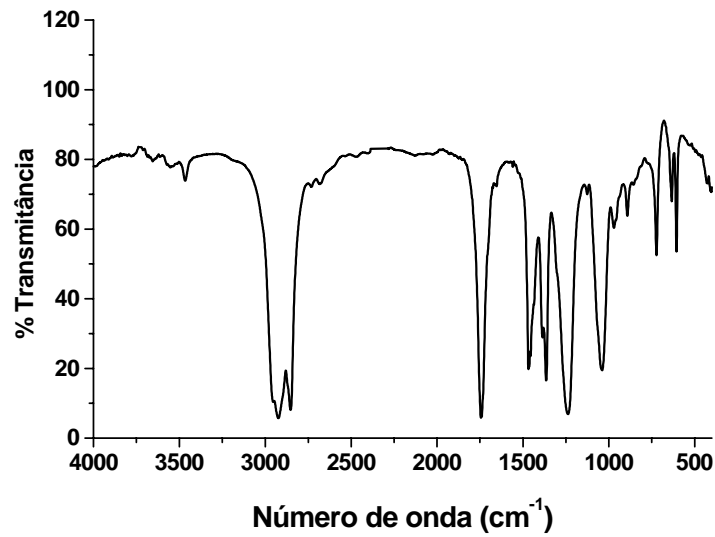


Figura 20: Espectro de IV-TF do acetato de dodecenila sintetizado a partir do 1-dodecanol.

A impregnação dos feromônios no PVG ocorre através de um processo de difusão, onde as moléculas do feromônio, juntamente com as do solvente, se difundem para o interior dos poros do PVG. Quando este processo é realizado em frasco aberto o solvente gradativamente evapora, facilitando a difusão do feromônio.

As quantidades de feromônios impregnadas em cada liberador foram estipuladas de acordo com as quantidades recomendadas e utilizadas atualmente nos liberadores comerciais, em aplicações em campo.

O sucesso da impregnação dos feromônios no PVG foi atestado através de espectroscopia IV. Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os espectros (IV-TF em modo refletância difusa) do PVG puro, dos feromônios, e do material resultante do processo de impregnação (PVG/feromônio).

Os espectros IV foram coletados em modos refletância difusa devido à baixa quantidade de feromônio impregnada em cada experimento, que seria impossível de ser

detectada em modo convencional, utilizando-se técnicas de pastilha de KBr ou emulsão em óleo mineral. Com relação à interpretação dos espectros, deve-se ser bastante cauteloso para a análise na região inferior a 1500 cm^{-1} , onde amostras de sílica apresentam fortes absorções que resultam em distorções no espectro coletado em modo refletância difusa. Na região entre $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (que foi fundamental neste trabalho), entretanto, os dados são bastante confiáveis.

De acordo com as Figuras 22-A e 23-A, o espectro do PVG apresenta todas as bandas características, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Atribuições tentativas das bandas presentes no espectro do PVG, obtido em modo refletância difusa.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3652 e 3740	v O-H de Si-OH de superfície, que não interagem com os vizinhos, bem como hidroxilas associadas	[73, 74, 75, 76]
3438	v O-H de Si-OH ou da H_2O , sofrendo interações tipo ligações hidrogênio	[73, 74, 75]
1630	δ da H_2O	[73, 74, 75]
1091	v Si-O	[73, 74, 75]

v = estiramento; δ = deformação angular.

No decorrer deste trabalho, a banda em 3740 cm^{-1} será bastante útil na interpretação das possíveis interações entre os feromônios adsorvidos e a superfície dos poros do PVG. Esta banda está relacionada ao estiramento OH de grupos silanóis isolados, sem a interação com vizinhos, e que não está ligado via ligações de hidrogênio com moléculas de água adsorvidas. A Figura 21 apresenta uma representação esquemática da estrutura superficial

dos poros do PVG, bem como indica o valor aproximado do número de onda (em cm^{-1}) onde são detectadas as correspondentes vibrações OH de cada grupo.

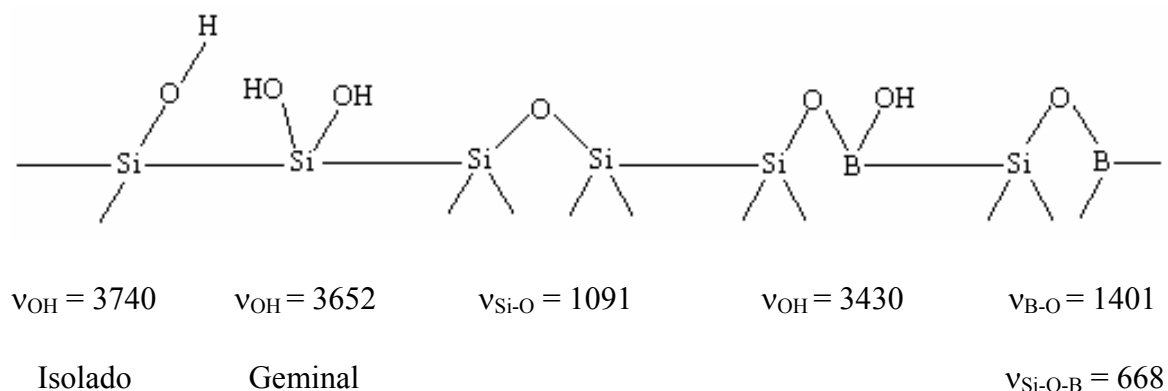


Figura 21: Representação esquemática dos grupos superficiais do PVG.

Como pode ser observado nos espectros presentes nas Figuras 22-B e 23-B, após a impregnação observa-se, além das bandas características do PVG discutidas anteriormente, novas bandas na região de $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, devidas aos estiramentos C-H simétricos e assimétricos do éster (Figura 22-C) e do álcool (Figura 23-C)^[72].

Na Figura 22-B, referente ao PVG impregnado com o acetato de dodecenila, há a ainda a presença da banda característica de vibração da carbonila do éster observada em 1747 cm^{-1} . Esta banda aparece desdobrada no espectro da Figura 22-B (1747 e 1721 cm^{-1}), o que pode indicar que a molécula do éster interage quimicamente com a superfície dos poros do PVG através dos grupos carbonila. É observada também a ausência da banda referente aos grupamentos Si-OH de superfície em 3700 cm^{-1} , que não estavam interagindo com a vizinhança. Estes grupos silanóis terminais (ou isolados) comportam-se como aceptadores de prótons, e tem seus próprios prótons livres para formação de ligações de

hidrogênio adicionais^[76]. A ausência da banda devido à vibração destes grupos Si-O-H superficiais após a impregnação do feromônio pode ser um forte indicativo da ocorrência de uma interação de caráter mais forte (como ligação do tipo hidrogênio) entre a molécula do feromônio e a superfície dos poros do PVG. A adsorção de diversos compostos em superfície de sílica depende do tipo de interação entre a molécula adsorvida e a superfície do adsorvedor. Estas interações podem ser devido a ligações químicas formais, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou forças de Van der Waals^[76].

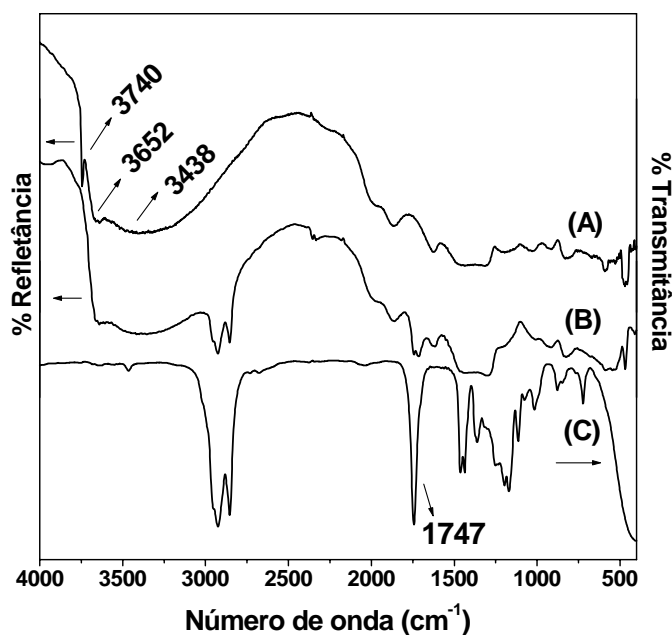


Figura 22: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/acetato de dodecenila; (C) acetato de dodecenila. Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância.

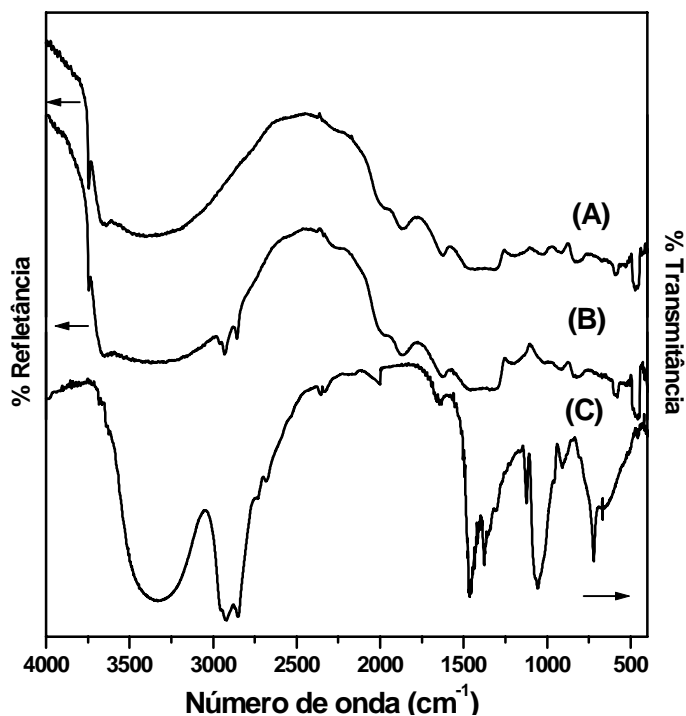


Figura 23: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/1-dodecanol; (C) 1-dodecanol.

Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância. O comportamento observado para o acetato de dodecenila não foi observado para o 1-dodecanol. Como pode ser observado na Figura 23-B, apesar de uma diminuição na intensidade relativa, a banda em 3740 cm^{-1} ainda permanece presente no espectro do PVG após a impregnação da molécula do álcool. No caso da impregnação deste feromônio no PVG, porém, cabe salientar uma evidência experimental diferenciada observada. O procedimento de impregnação não ocorreu de maneira semelhante ao realizado para o acetato, que foi impregnado no PVG através da dissolução do feromônio em solvente hexano. Várias tentativas de impregnação foram realizadas, utilizando diferentes solventes, de diferentes polaridades (hexano, etanol, metanol, acetona, éter) e, embora o feromônio fosse solúvel no solvente testado, a impregnação não foi observada.

Uma possível explicação para este fenômeno pode ser baseada na formação de ambientes micelares no meio, uma vez que a molécula do feromônio comporta-se como um tensoativo, possuindo uma região estrutural hidrofóbica e outra hidrofílica.

Geralmente, a adsorção de tensoativos na interface sólido-líquido envolve formação de micelas, através de associação ou interação hidrofóbica entre cadeias de hidrocarbonetos de moléculas adsorvidas^[77]. Estas micelas se formam através da associação dinâmica e espontânea em solução a partir de uma determinada concentração crítica (CMC), geralmente em intervalos muito pequenos de concentrações (mmol), conforme demonstrado na Figura 24^[78].

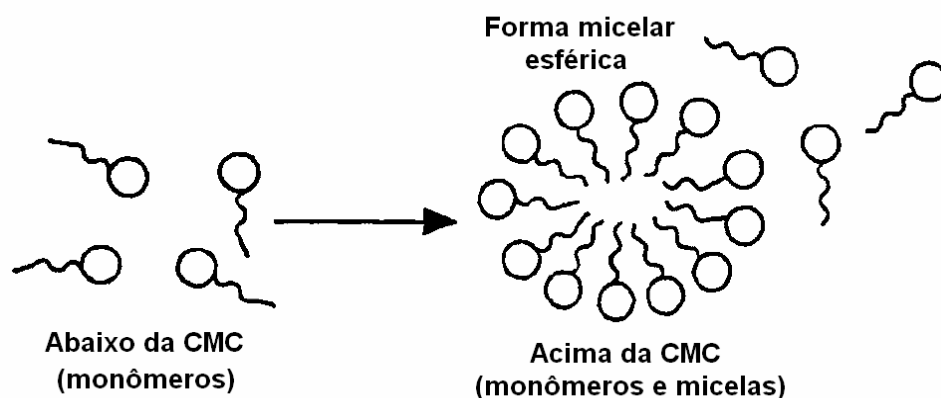


Figura 24: Esquema demonstrativo da formação de um agregado micelar^[78].

Como os testes foram realizados com os feromônios dissolvidos em solventes apolares e polares, a ocorrência de diferentes tipos de interações entre a região hidrofílica e hidrofóbica do feromônio com os solventes podem ter resultado na formação de micelas normais (Figura 25-a) e reversas (Figura 25-b).

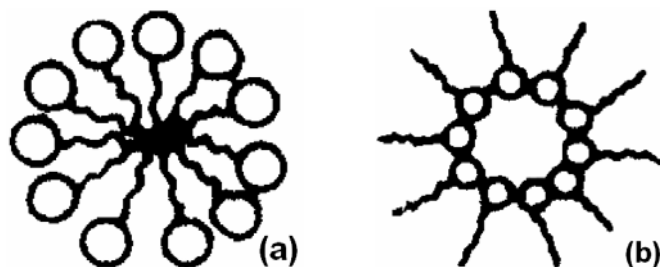


Figura 25: Formação de micelas (a) normais e (b) inversas^[78].

Estas micelas apresentam um tamanho fixo definido, que também depende quase exclusivamente da natureza da parte hidrofóbica das moléculas da substância tensoativa. Em substâncias tensoativas de cadeia não-ramificada há uma relação aproximada entre o número de unidades monoméricas por micela, e o número de átomos de carbono por cadeia^[79]. Desta maneira, como estas micelas possuem uma quantidade muito grande de monômeros, que resultam num alto valor de diâmetro, elas não conseguiriam difundir para o interior da estrutura porosa do PVG devido ao efeito de impedimento estérico, o que justificaria a não-incorporação deste composto nos poros do PVG.

A impregnação do 1-dodecanol só foi efetiva quando o feromônio foi incorporado sem a presença de solvente, ou seja, quando uma gota de feromônio, de massa conhecida, foi adicionada diretamente sobre a superfície do PVG. Supõe-se que a impregnação do 1-dodecanol em PVG, na ausência de solvente, ocorra devido ao fenômeno de capilaridade, e por este motivo, as moléculas fiquem adsorvidas fisicamente na superfície do PVG.

4.1.2. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados

Os semioquímicos são liberados em níveis de nanogramas, necessitando de métodos de extração que trabalhem com quantidades muito pequenas de compostos. Para a obtenção dos voláteis, um dos métodos mais utilizados é a aeração. Neste método, todos os voláteis liberados são coletados em adsorventes sólidos (materiais poliméricos)^[80]. Desta maneira, visando confirmar a efetiva liberação dos feromônios impregnados, e se determinar as quantidades liberadas, foram realizados ensaios em laboratório, sendo assim coletados extratos das amostras impregnadas sofrendo aeração, tanto no PVG quanto no septo de borracha.

Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa, e os picos de retenção de cada composto passaram por um processo matemático de integração de suas respectivas áreas, e através da comparação com o padrão de referência interna (undecano), foram calculadas as quantidades de feromônio liberadas.

Notou-se que para todas as amostras ainda ocorria liberação até o 30^o dia (quando a aeração foi interrompida), o que representa um excelente resultado, pois indica que o material vítreo pode ser utilizado em capturas por períodos superiores a um mês.

Observa-se para o acetato de dodecenila (Figura 26), que embora em menores quantidades absolutas que para o septo, o perfil de liberação para o PVG apresenta menores flutuações em sua cinética de liberação. Este fato pode estar relacionado a uma possível interação de caráter mais forte (ligação de hidrogênio, por exemplo) entre a superfície dos poros do PVG e esta molécula de feromônio, que faz com que a molécula estabeleça um tipo de ligação com os grupamentos silanóis superficiais, e permaneça mais bem ligada ao

material, sendo liberada de maneira mais controlada. Os dados de IV-TF discutidos anteriormente corroboram esta interpretação.

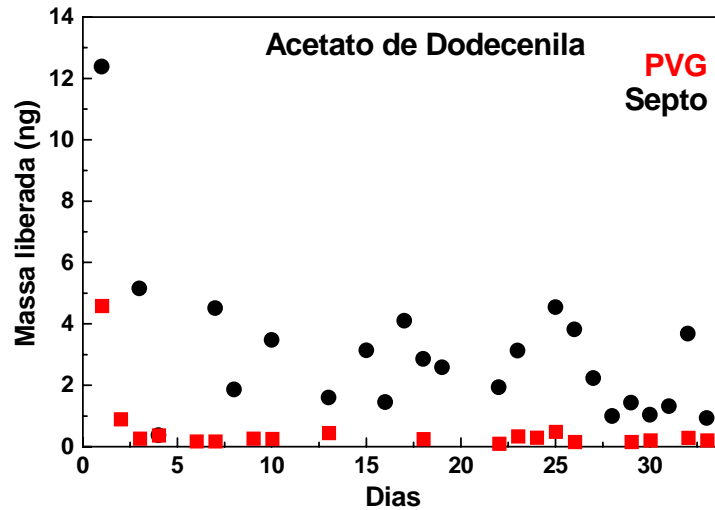


Figura 26: Cinética de liberação do acetato de dodecenila adsorvido em PVG e septo.

Para o 1-dodecanol (Figura 27), o comportamento mostrou-se diferente do observado para o acetato de dodecenila. Nota-se, que o perfil de liberação desta molécula impregnada no PVG é muito semelhante ao perfil observado para o septo de borracha. Ambos liberadores apresentam uma maior taxa de liberação nos primeiros dias, com um leve decaimento nas quantidades liberadas com o decorrer dos dias.

Para membranas poliméricas homogêneas e não-porosas como o septo de borracha, conhecidas como “membranas de difusão-solução”, o mecanismo de liberação do feromônio através destas membranas ocorre principalmente por adsorção, solução, difusão, e finalmente dessorção^[81]. O comportamento de liberação da molécula de 1-dodecanol em PVG, similar ao comportamento previsto para os septos de borracha, nos confirma a ocorrência de adsorção desta molécula de feromônio na superfície do PVG, conforme já

havia sido previsto através da observação experimental. Desta maneira, a liberação ocorre independentemente da formulação do liberador, sendo influenciada somente pela quantidade de feromônio presente no liberador, e pela volatilidade do mesmo.

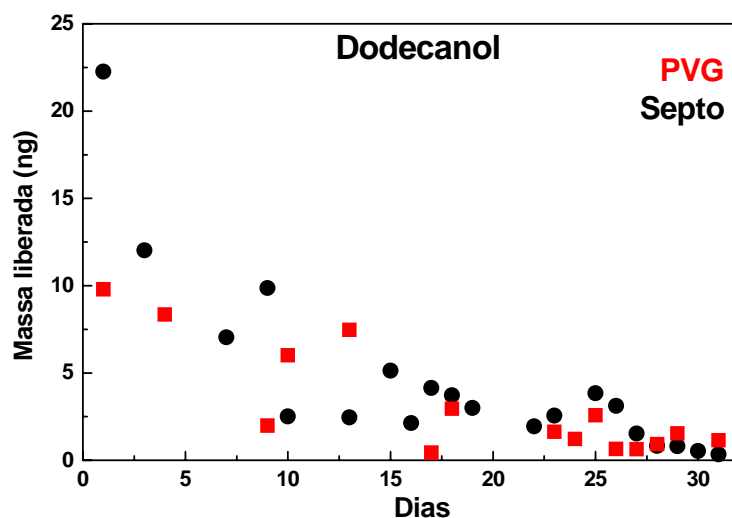


Figura 27: Cinética de liberação do 1-dodecanol em PVG e septo.

Hall demonstrou, através de cálculos de tempos de meia-vida de feromônios constituídos de moléculas de álcoois e acetatos em uma mesma formulação, que a liberação também é controlada pelo comprimento da cadeia do feromônio. Observou também que, para um mesmo número de átomos de carbono, o tempo de meia vida de acetatos é maior que o observado para álcoois (Tabela 2), ou seja, a taxa de liberação é mais baixa. Esses dados também estão em concordância com os nossos resultados^[82].

Tabela 2: Exemplos de tempos de meia-vida de feromônios, em uma mesma formulação, em função do comprimento da cadeia carbônica e do grupo funcional^[82].

Número de átomos de carbono	$t_{1/2}$ (dias)	
	Acetatos	Álcoois
8	1,48	0,90
10	4,97	2,2
12	37,3	14,8
14	350,0	130
15	1353	269
16	458	399

4.2. Composto feromonal 5,9-dimetilpentadecano

Confirmada a viabilidade de utilização do PVG como armazenador e liberador de feromônio de insetos, partiu-se para a etapa de verificação da viabilidade prática de utilização deste liberador em campo. Para este teste, foi utilizado o feromônio da *Leucoptera coffella* (Lepdoptera: Lyonetiidae), que é identificado com a fórmula estrutural do 5,9-dimetilpentadecano (Figura 28).



Figura 28: Fórmula estrutural do 5,9-dimetilpentadecano.

O sucesso da impregnação do feromônio no PVG foi atestado através de espectroscopia IV realizada em modo refletância difusa. Na Figura 29 estão apresentados os espectros do PVG puro, do feromônio 5,9-dimetilpentadecano (alcano), e do material resultante do processo de impregnação (PVG/alcano).

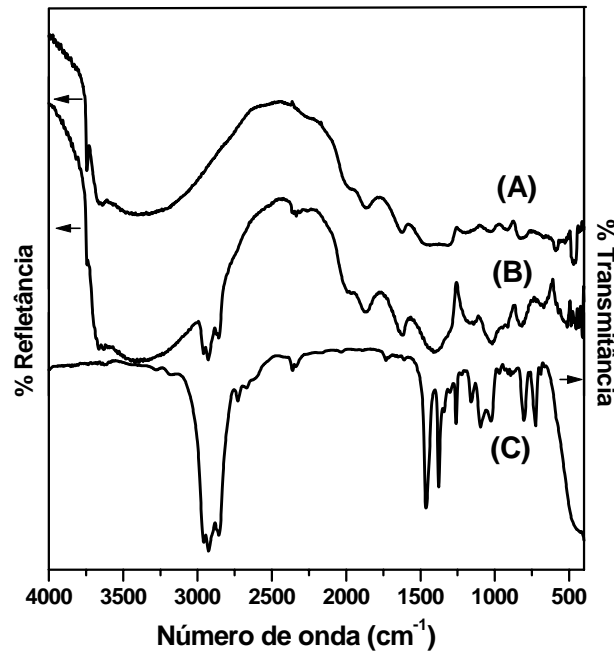


Figura 29: Espectros IV (A) PVG; (B) PVG/alcano; (C) 5,9-dimetilpentadecano. Os espectros (A) e (B) foram coletados em modo refletância difusa, e o espectro (C) em modo transmitância.

Como pôde ser observado no espectro presente na Figura 29-B, após a impregnação observa-se, além das bandas características do PVG já discutidas, as bandas na região de 2800-3100 cm⁻¹, atribuídas aos modos de vibração dos grupamentos C-H do feromônio^[72]. Estes dados confirmam que este feromônio constituído de uma cadeia linear de hidrocarbonetos, também foi incorporado ao material.

4.2.2. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados

Como os testes para avaliação das respostas dos insetos aos feromônios impregnados sofrem a interferência de diversos fatores em condições de campo, primeiramente faz-se necessária a realização de ensaios em laboratório, a fim de se obter informações, sob condições controladas, a respeito do comportamento do feromônio, para posteriormente obter-se a comprovação no campo.

Os resultados quantitativos obtidos (tratamento de dados idêntico ao realizado para o 1-dodecanol e acetato de dodecenila), representados na Figura 30, confirmam a efetiva liberação do feromônio pelo PVG, e observa-se o mesmo comportamento anteriormente evidenciado de que, embora em menores quantidades, a cinética do PVG quando comparada com a do septo apresenta maior constância em suas taxas de liberação. Este tipo de comportamento, diferenciado do apresentado pelo septo, indica mais uma vez a possível ocorrência de interação química entre a superfície do PVG e estas moléculas de feromônios, o que foi evidenciado pela diminuição da intensidade da banda em 3740 cm^{-1} no espectro do PVG/alcano (Figura 28-B), conforme discussão anterior.

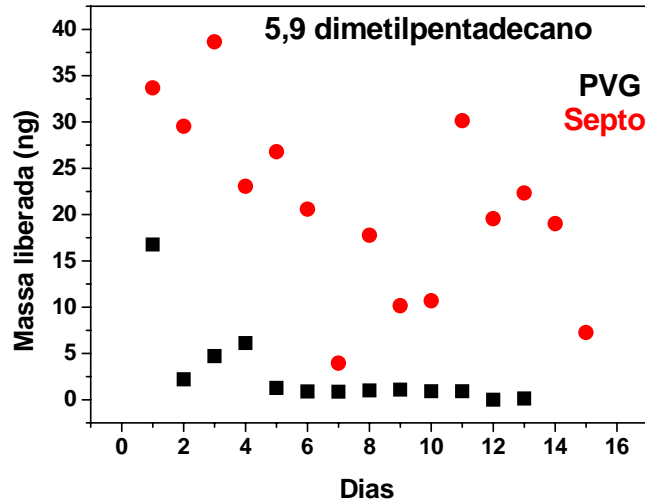


Figura 30: Cinética de liberação do 5,9-dimetilpentadecano adsorvido em PVG e septo.

4.2.3. Estudo dos resultados práticos das taxas de captura de insetos

A viabilidade prática da utilização do PVG como liberador foi confirmada através dos resultados de captura de insetos realizada nos cafezais da região de Viçosa-MG. Os resultados são baseados na contagem semanal do número de indivíduos presos em cada armadilha testada. A quantidade de insetos capturados em armadilhas de feromônio, num programa de monitoramento, pode refletir as mudanças na densidade populacional e a provável época de emergência dos insetos. Com estes dados, pode-se estimar o local e a época em que a atratividade dos insetos será máxima, o que é importante para a adoção de práticas de manejo da população de pragas, de modo a minimizar os danos^[2].

Nos bioensaios realizados em campo, os fatores do ambiente como umidade, temperatura, velocidade do vento, e as condições de pressão atmosférica, podem influenciar

os resultados^[2]. Desta maneira, foi feito o planejamento de um delineamento estatístico, permitindo conclusões mais adequadas a partir dos resultados^[83, 84, 85].

Durante as sete semanas avaliadas houve uma constância na captura de insetos, para todos os liberadores testados, e ambos liberadores capturaram machos de forma significativa. Os resultados mostraram que a taxa de captura do PVG foi similar ou superior à observada para o liberador comercial. Na Figura 31 estão representados os resultados de captura de 8 diferentes armadilhas para cada liberador, dispostas em diferentes regiões do cafezal, e monitoradas pelo período de 7 semanas. Os dados relativos a estes testes estão dispostos na Tabela 3.

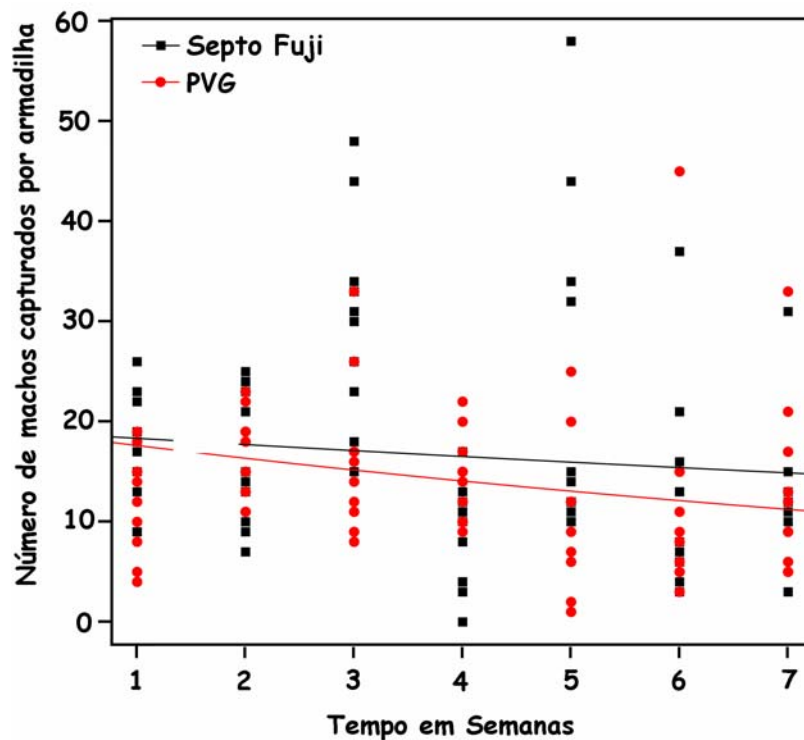


Figura 31: Resultados quantitativos do teste de captura de insetos comparando os dois liberadores testados.

Tabela 3: Número de insetos capturados, por armadilha, no decorrer de sete semanas.

	Semanas avaliadas						
	1	2	3	4	5	6	7
Número de Insetos capturados por Liberador PVG	11	17	16	17	10	13	14
Número de Insetos capturados por Liberador Septo Fuji	18	16	29	8	25	13	14

O comportamento de captura está de acordo com o previsto, uma vez que, traçando-se uma média do número de insetos capturados nas armadilhas contendo cada liberador, nota-se que ambos tiveram captura similar e constante no decorrer das semanas, decaindo exponencialmente com o tempo.

Estes dados confirmam a viabilidade de utilização do liberador PVG em condições de campo, e os resultados demonstram o bom comportamento de liberação do material. É importante salientar que este teste especificamente foi realizado em comparação com um material totalmente comercial (Septo Fuji), onde é adquirido no mercado o feromônio já impregnado no liberador, pronto para ser disposto em armadilhas.

4.3. Mistura de compostos: grandisal + grandisol +papaianol

Embora os feromônios sejam geralmente substâncias químicas simples, um só feromônio pode ser constituído de uma mistura de vários compostos. Nestes casos, para

aplicações em técnicas como o MIP, estes devem ser emitidos de forma a permitir que as proporções sejam exatas e adequadas para que o inseto seja atraído. Além disso, nem sempre cada composto desencadeia uma reação comportamental específica no inseto, sendo necessária a interação entre compostos ou entre alguns deles, para que determinada reação ocorra.

Assim, confirmada a viabilidade de utilização de PVG para armazenamento e liberação de feromônios constituídos de um único composto, bem como a excelente performance deste liberador em campo, partiu-se para o estudo de um feromônio constituído pela mistura de três componentes, o feromônio do *Pseudopiazurus obesus* (Coleoptera: Curculionidae), que é constituído das moléculas de grandisal: 1-Metil-2-(1-metiletenil) ciclobutanoacetaldeído (1S,2R), grandisol: cis-1-Metil-2-(1-metiletenil) ciclobutanoetanol e papaianol, nas proporções de 77,7%, 13,4%, 8,96%, respectivamente. As estruturas das moléculas destes 3 compostos estão ilustradas na Figura 32.

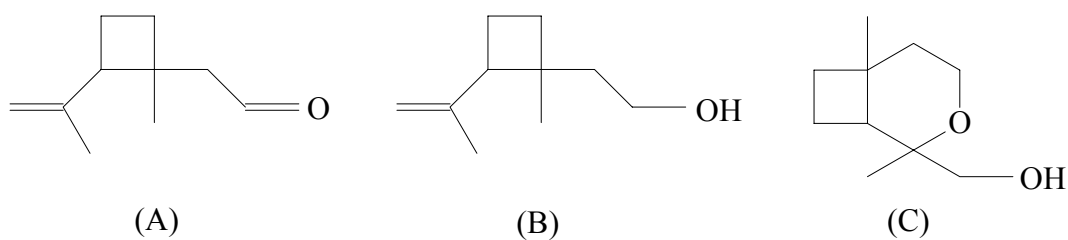


Figura 32: estruturas das moléculas de grandisal (A), grandisol (B) e papaianol (C).

Para o processo de impregnação foi incorporada uma solução contendo exatamente a proporção destes 3 compostos. Na Figura 33 estão apresentados os resultados da Etapa 2,

no qual foi realizada a impregnação da mistura de compostos: os espectros do PVG (Figura 33-A), das moléculas de grandisal (Figura 33-B), grandisol (Figura 33-C) e papaianol (Figura 33-D), e para o material resultante do processo de impregnação da mistura dos compostos no PVG (Figura 33-E).

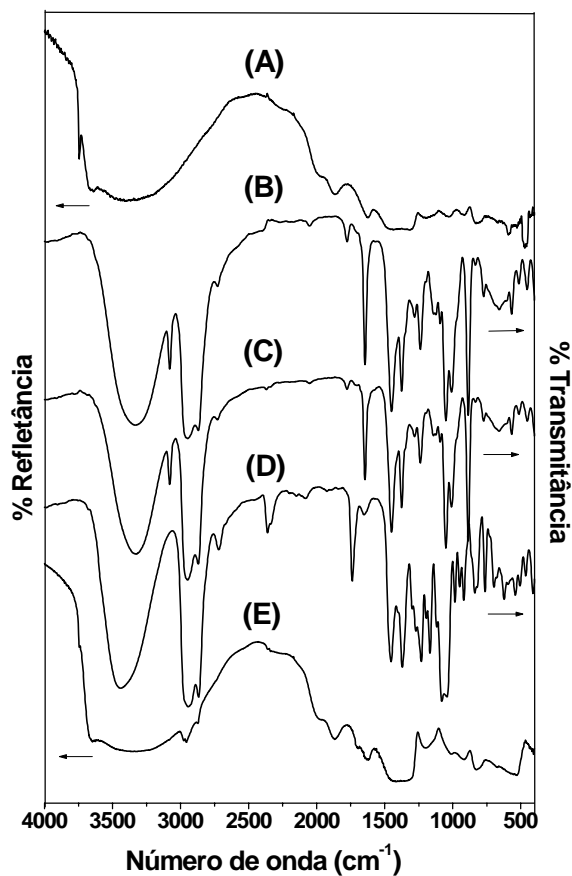


Figura 33: Espectros IV (A) PVG; (B) Grandisal; (C) Grandisol; (D) Papaianol; (E) PVG/ Mistura de compostos. Os espectros (A) e (E) foram coletados em modo refletância difusa, e os espectros (B), (C) e (D) em modo transmitância.

Conforme pode ser verificado na Figura 33, os espectros das moléculas de grandisal, grandisol e papaianol são semelhantes. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se a grande semelhança estrutural entre as três moléculas. Novamente, como nos casos anteriores, a impregnação dos feromônios no PVG foi atestada pela presença de novas bandas em baixa intensidade na região de 2800-3100 cm^{-1} , devido aos estiramentos C-H presentes no espectro de todos os feromônios puros, além de uma banda na região de 1600-1800 cm^{-1} devida aos modos de vibração de deformação axial de C=O de aldeídos alifáticos^[72].

Novamente, observa-se também a ausência da banda referente aos grupamentos Si-OH de superfície em 3740 cm^{-1} , indicando a ocorrência de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do PVG.

A amostra onde foram impregnados todos os compostos feromonais em cada liberador testado foram aeradas por um curto período, suficiente para que se fosse possível verificar a presença dos picos cromatográficos referentes às três espécies presentes na mistura de feromônios. Estes resultados de liberação não foram quantificados, mas cumpriram o propósito de confirmar que os três compostos constituintes do feromônio estudado foram co-impregnados e liberados, aparentemente em proporções adequadas. Desta maneira, foi possível confirmar a viabilidade da utilização do PVG como liberador de feromônios de insetos também nos casos onde o feromônio é formado por uma mistura de compostos.

Os resultados apresentados até o momento indicam que o PVG apresenta todas as características desejáveis para se tornar um excelente liberador de feromônios de inseto. A próxima etapa do trabalho pretende verificar se esta é uma característica intrínseca do PVG,

ou se pode ser extrapolada para outros vidros porosos. Para tal, vidros porosos obtidos através do processo sol-gel foram preparados, caracterizados e testados como liberadores.

4.4. Vidros obtidos através do Processo sol-gel

Foram realizadas diversas sínteses, até que fossem alcançadas as condições ideais de secagem. A etapa de secagem foi um fator crítico na obtenção de monolitos estáveis e sem rachaduras^[58]. Nestas sínteses, o sol obtido foi colocado em moldes de vidro, de comprimentos e diâmetros variados, cobertos ou não com papel laminado ou filme de PVC. Estes moldes foram levados à estufa, deixados sob a bancada ou em frasco dessecador, e deixados em repouso por um período determinado, que variou de dias a semanas.

É reconhecido que a conversão da fase gel para vidro é muito dependente das propriedades físicas e químicas dos géis secos. A presença de poros com diferentes tamanhos e grupos OH no gel seco dificultam a preparação de vidros, devido à geração de fraturas. Portanto, longos períodos de secagem são necessários, uma vez que os poros criam forças capilares grandes, que tendem a fraturar a estrutura do gel durante o aquecimento. Longos tempos de secagem resultam em géis de menor densidade, maior área superficial e maior volume de poros. Estes géis de baixa densidade são transformados em vidros sem fraturas ou rachaduras^[86].

Foram testadas diversas condições de secagem, conforme demonstradas na Tabela 4. Todas as condições apresentadas na Tabela foram testadas em amostras armazenadas em tubos de vidro de comprimentos e diâmetros variados, cobertas com papel laminado, plástico de PVC, ou descobertas. A condição de secagem ideal encontrada, que levou à

formação de monolitos estáveis, foi a seguinte: o sol obtido foi transferido para tubos de vidro (diâmetro interno de 22 mm e comprimento de 53 mm), que foram deixados em repouso sobre a bancada pelo período de aproximadamente um mês. Verificou-se a formação de monolitos estáveis, homogêneos, transparentes e livres de rachaduras, conforme ilustrado na Figura 34. Apesar das várias outras amostras obtidas, somente aquela formada após as condições descritas anteriormente (denominado vidro sol-gel – VSG) será caracterizada e discutida a seguir.

Tabela 4: Condições de secagem estudadas para a formação de monolitos.

Amostra	Condição de secagem	Temperatura de secagem	Tempo de secagem	Produto obtido
1	em estufa	60°C	1-2 dias	Cacos de vidro transparentes
	em mufla	500°C	2-5 dias	
2	em estufa	60°C	7 dias	Cacos de vidro transparentes
3	em mufla	60°C	2 dias	Monolito com a superfície recoberta de ranhuras
4	em estufa	35°C	5 dias	Monolito trincado
5	estufa	50°C	30 dias	Monolito opaco na superfície
6	em frasco dessecador	Temperatura ambiente	30 dias	Monolito estável, homogêneo e sem rachaduras
7	Sobre a bancada	Temperatura ambiente	30 dias	Monolito estável, homogêneo e sem rachaduras



Figura 34: Monolitos obtidos através do processo sol-gel.

4.4.1. Caracterização do vidro obtido

O vidro sol-gel obtido foi caracterizado por difratometria de raios X, conforme ilustrado na Figura 35, apresentando somente um halo centrado em $2\theta = 22^\circ$. Este halo é característico de materiais amorfos, resultante da dispersão nos ângulos e nas distâncias de ligação entre as unidades básicas SiO_4 , característico de estrutura aperiódica que resultam em material não-cristalino.

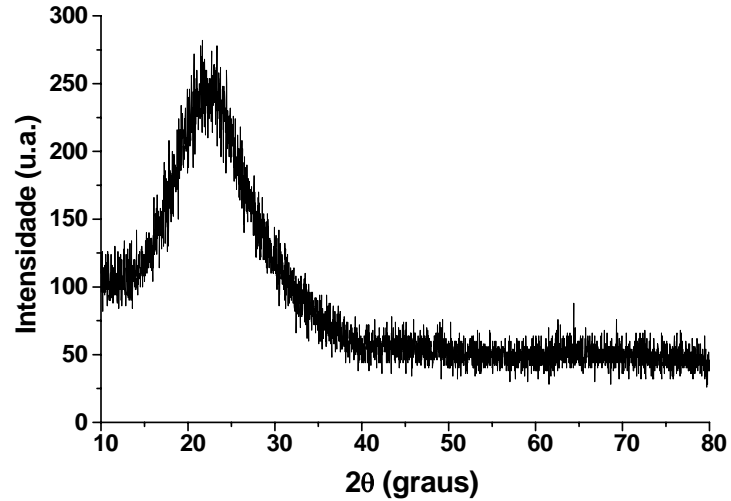


Figura 35: Difratoograma de raios x do vidro sol-gel.

Os espectros UV-VIS (Figura 36), coletados diretamente de uma placa de vidro de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, demonstram a alta transparência do material na região do visível, chegando a transmitir cerca de 90%.

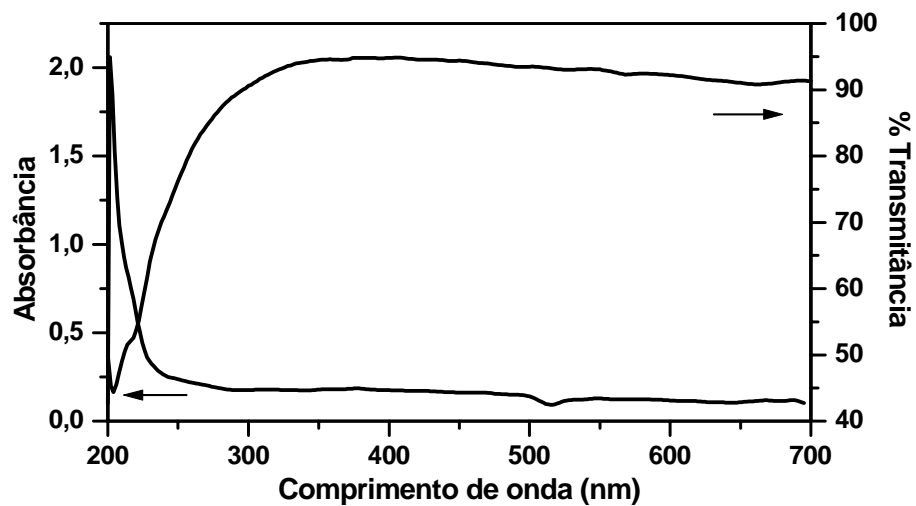


Figura 36: Espectros UV-VIS do vidro sol-gel.

Os espectros IV do vidro, em transmitância e modo refletância difusa, encontram-se nas Figuras 37 e 38, respectivamente. O espectro em refletância difusa (Figura 38) apresenta um perfil parecido com o do PVG, e as mesmas restrições quanto à interpretação espectral descritas anteriormente.

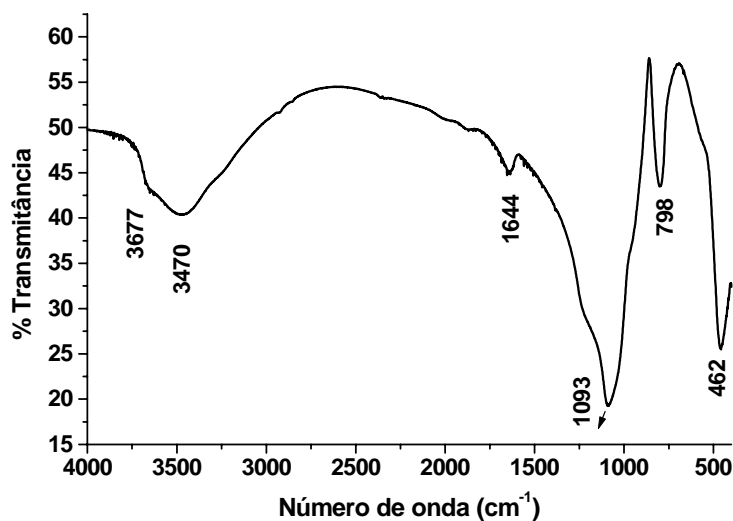


Figura 37: Espectro IV modo transmitância, do vidro sol-gel.

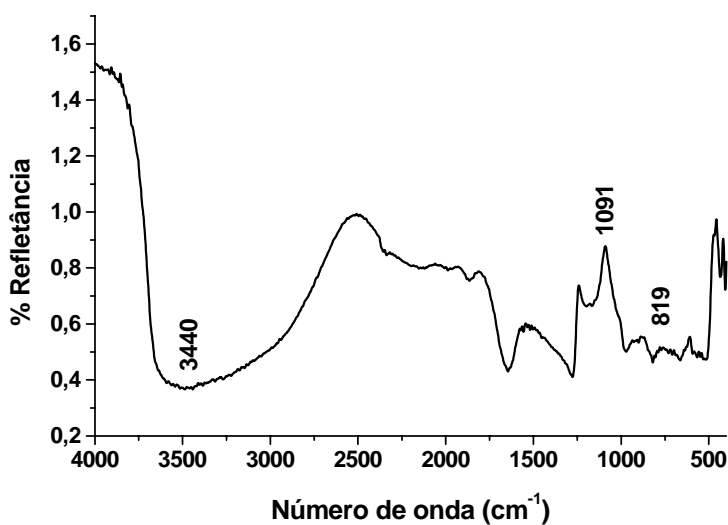


Figura 38: Espectros IV modo refletância difusa, do vidro sol-gel.

As atribuições tentativas das principais bandas em modo transmitância (Figura 37), que caracterizam materiais à base de SiO₂, estão relacionadas na Tabela 5.

Tabela 5: Atribuições tentativas das bandas presentes nos espectros do VSG obtidos em modo transmitância (Figura 37).

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3677	ν O-H de grupamentos superficiais do vidro sofrendo pouca interação	[73, 87]
3470	ν O-H dos grupamentos silanóis superficiais do vidro e de moléculas de H ₂ O adsorvidas	[73, 87]
1644	σ das moléculas de água adsorvidas na superfície do vidro	[73, 87]
1093	ν Si-O	[73, 87]
798	δ Si-O-Si	[73, 87]
462	ρ Si-O-Si	[73, 87]

ν = estiramento; δ = deformação angular, ρ = *rocking*.

A espectroscopia Raman é um método comumente usado como complemento à espectroscopia IV na caracterização de estruturas de sílica vítrea. Entretanto, a sua interpretação espectral é controversa, e algumas bandas ainda são questionáveis^[88]. Os espectros Raman em região de maior (Figura 39) e menor energia (Figura 40) do VSG apresentam as bandas atribuídas a vidros com alta proporção em sílica, e as atribuições tentativas das principais bandas no espectro Raman estão sumarizadas na Tabela 6. É interessante notar, na Figura 39, a presença de bandas em 2891,0 2953 e 2889 cm⁻¹, atribuídas a vibrações envolvendo grupamentos CH₂ e CH₃. A presença destas bandas no

espectro Raman do VSG deve ser atribuída fundamentalmente à presença de moléculas de etanol (sub-produto da reação) confinados nos poros deste material. A presença de grupos alcóxidos que não são totalmente hidrolisados, embora menos provável, não pode também ser descartada.

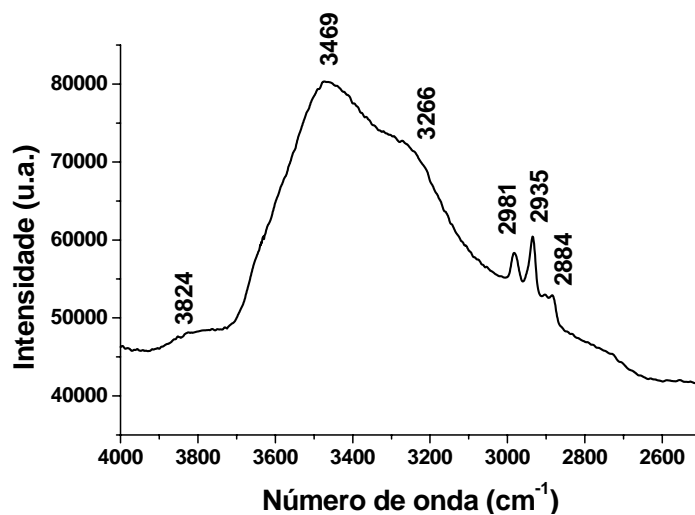


Figura 39: Espectro Raman (4000-2000 cm⁻¹), do vidro sol-gel.

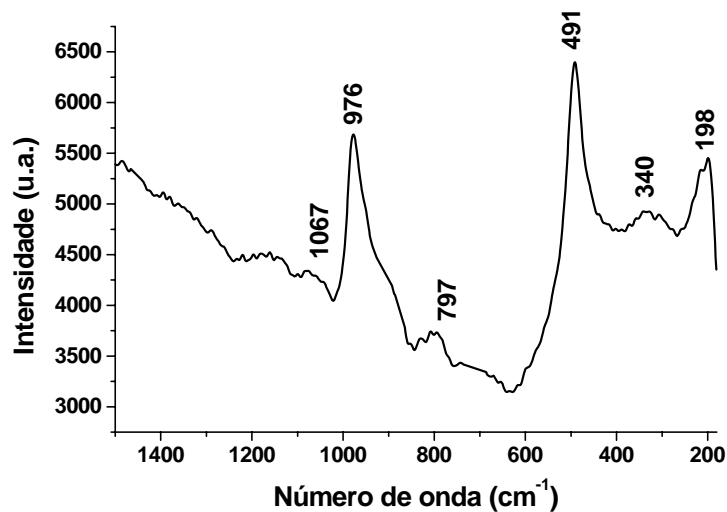


Figura 40: Espectro Raman (1500-200 cm⁻¹), do vidro sol-gel.

Tabela 6: Atribuições tentativas das bandas Raman características de materiais ricos em sílica.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3824	ν O-H de grupamentos Si-O-H livres	[90]
3469	ν OH de grupos Si-O-H superficiais e água adsorvida na superfície dos poros	[90]
3266	ν O-H de grupamentos quimicamente ligados	[90]
2800-3100	ν C-H de grupos CH_2 e CH_3 do etanol confinado nos poros do vidro durante a síntese, ou grupos alcóxidos não hidrolisados, covalentemente ligados à superfície	[90]
1067	ν Si-O-Si	[90]
976	ν O-H de grupamentos Si-OH	[89]
797	ν_s Si-O-Si	[89]
491	ν Si-O terminais ou ν Si-OH	[89]
198	associada à sílica gel, sem interpretação definida	[89]

ν = estiramento.

A análise termogravimétrica do material (Figura 41) apresentou três eventos significativos de perda de massa:

1. entre 25 e 150°C há uma perda de massa de 23% devido à eliminação de água e etanol adsorvidos;

2. entre 150° e 600°C, a perda de massa de 4% é atribuída à possível desorção/degradação de material orgânico covalentemente ligado à matriz, à saída de água e etanol sofrendo interação forte com a matriz, e à água formada pelas reações de dehidroxilação dos grupos silanóis^[91];

3. acima de 600°C observa-se uma perda de massa de 1% devido às reações de condensação entre os grupos silanóis vizinhos^[92].

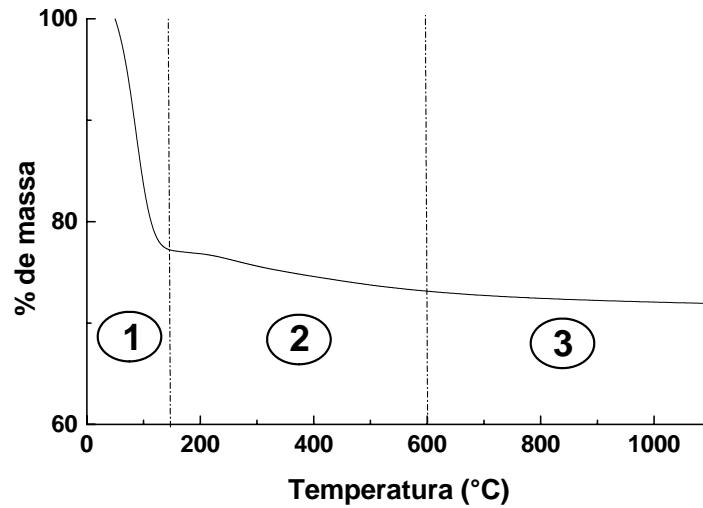


Figura 41: curva de análise termogravimétrica do vidro sol-gel.

Foi realizado um estudo da influência da temperatura na estrutura do vidro sol-gel. Para isto, as amostras foram aquecidas a temperaturas que variaram de 100 até 700°C, ao ar, por um período de 24 horas.

Os espectros Raman das amostras VSG aquecidas a diferentes temperaturas estão ilustrados nas Figuras 42 e 43.

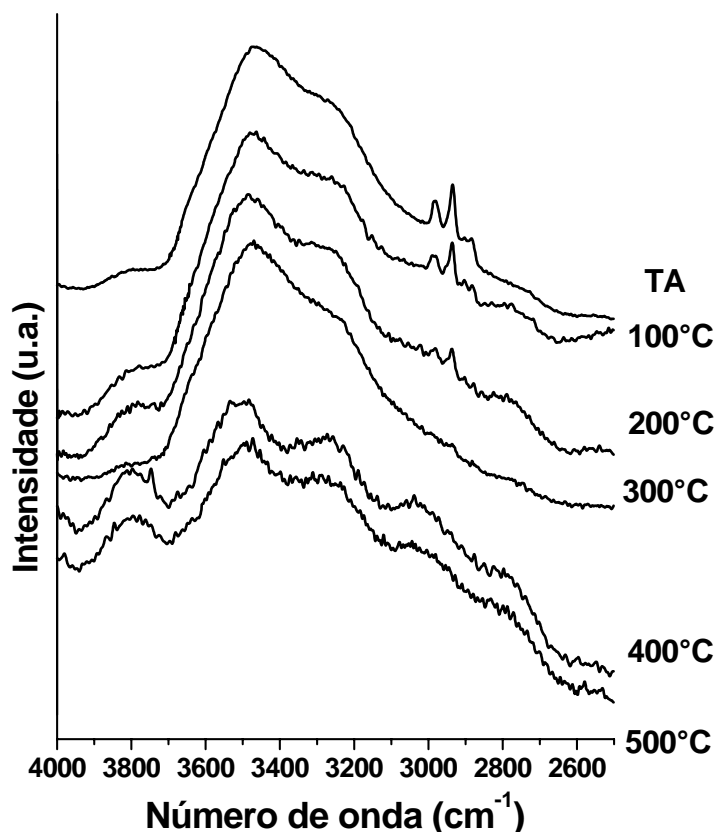


Figura 42: Espectros Raman (4000-2500 cm⁻¹) do vidro sol-gel aquecido a diferentes temperaturas.

Como pode ser observado, há uma nítida mudança no perfil do espectro Raman da amostra aquecida a diferentes temperaturas. Na região de maior energia (Figura 42), essa mudança nos fornece informações preciosas: as bandas na região de 2800-3100 cm⁻¹ tem sua intensidade diminuída entre 100 e 300°C, e desaparecem a partir de 400°C. Este resultado indica que as moléculas de etanol incorporadas nos poros do vidro sol-gel, ou os grupos alcóxidos resultantes no processo são totalmente eliminados a 400°C, o que pode significar a formação de vidros com estrutura porosa mais aberta, na forma de xerogéis. Nota-se também um aumento na intensidade da banda em 3810 cm⁻¹, atribuída aos

estiramentos relacionados aos modos vibracionais de O-H em grupos silanóis superficiais livres, indicando a eliminação das substâncias anteriormente presentes nos poros do material. Este fato é evidenciado nos espectros das amostras aquecidas, em região de menor energia, através da diminuição na intensidade das bandas em 1640 cm^{-1} , atribuídas a vibração de deformação angular da água.

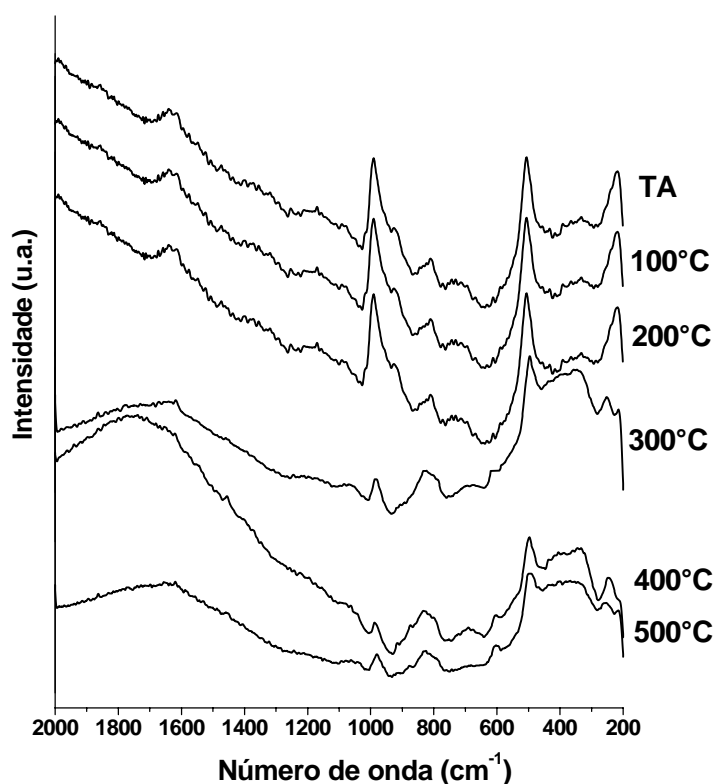


Figura 43: Espectros Raman ($2000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) do vidro sol-gel aquecido a diferentes temperaturas.

A atribuição discutida anteriormente para os espectros Raman é compatível com os espectros IV em modo refletância difusa destas mesmas amostras aquecidas, presentes na Figura 44. Nota-se um aumento gradual na intensidade da banda em 3740 cm^{-1} (atribuída

aos estiramentos OH de grupos silanóis livres), que não está presente no espectro obtido à temperatura ambiente, e começa a aparecer (como um ombro discreto) na amostra aquecida a 100-200°C, e tem seu máximo nas amostras aquecidas a 400 e 500°C. Este resultado indica que as espécies presentes anteriormente (que estavam interagindo com os grupos Si-OH, como água e etanol) foram eliminadas, deixando a superfície dos poros do vidro rica em grupos Si-OH livres.

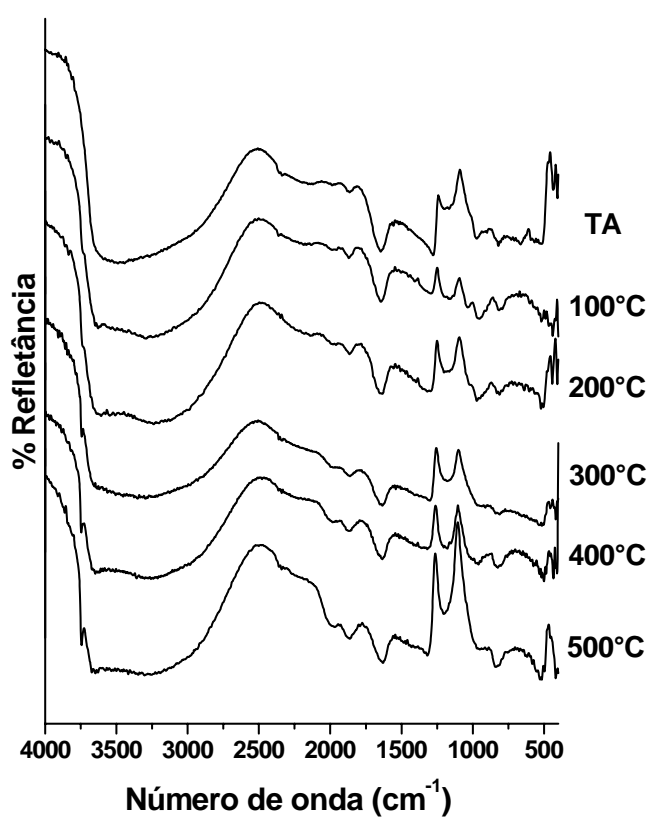


Figura 44: Espectros IV modo refletância difusa, do vidro sol-gel submetido a diferentes temperaturas.

A determinação da área superficial destes vidros obtidos através do processo sol-gel e aquecidos a diferentes temperaturas foi feita através do método de adsorção de N_2 aplicando o modelo de BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este modelo vem sendo largamente aplicado como procedimento padrão para a determinação da área superficial de materiais porosos e finamente divididos, devido à maior simplificação da teoria no qual o modelo é baseado^[93].

As isotermas obtidas a partir da análise de adsorção de diferentes amostras aquecidas a temperaturas de 100, 300, 400, 500 e 700°C, além da amostra do xerogel obtido à temperatura ambiente, estão apresentadas na Figura 45.

O tipo de isoterma obtido é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Segundo a classificação da IUPAC (Figura 45), as isotermas de adsorção de todas as amostras (Figura 46) são do Tipo I. Isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos, ou seja, sólidos com poros na faixa de tamanho entre 0 e 2 nm de diâmetro^[94]. Nota-se uma alta reversibilidade (ausência de histerese) nas amostras aquecidas até 500°C, como esperado para sólidos microporosos.

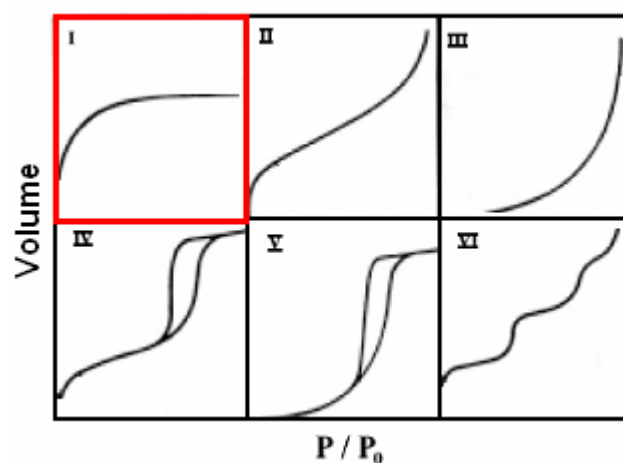


Figura 45: Diferentes formatos e isotermas de adsorção, segundo classificação da IUPAC.

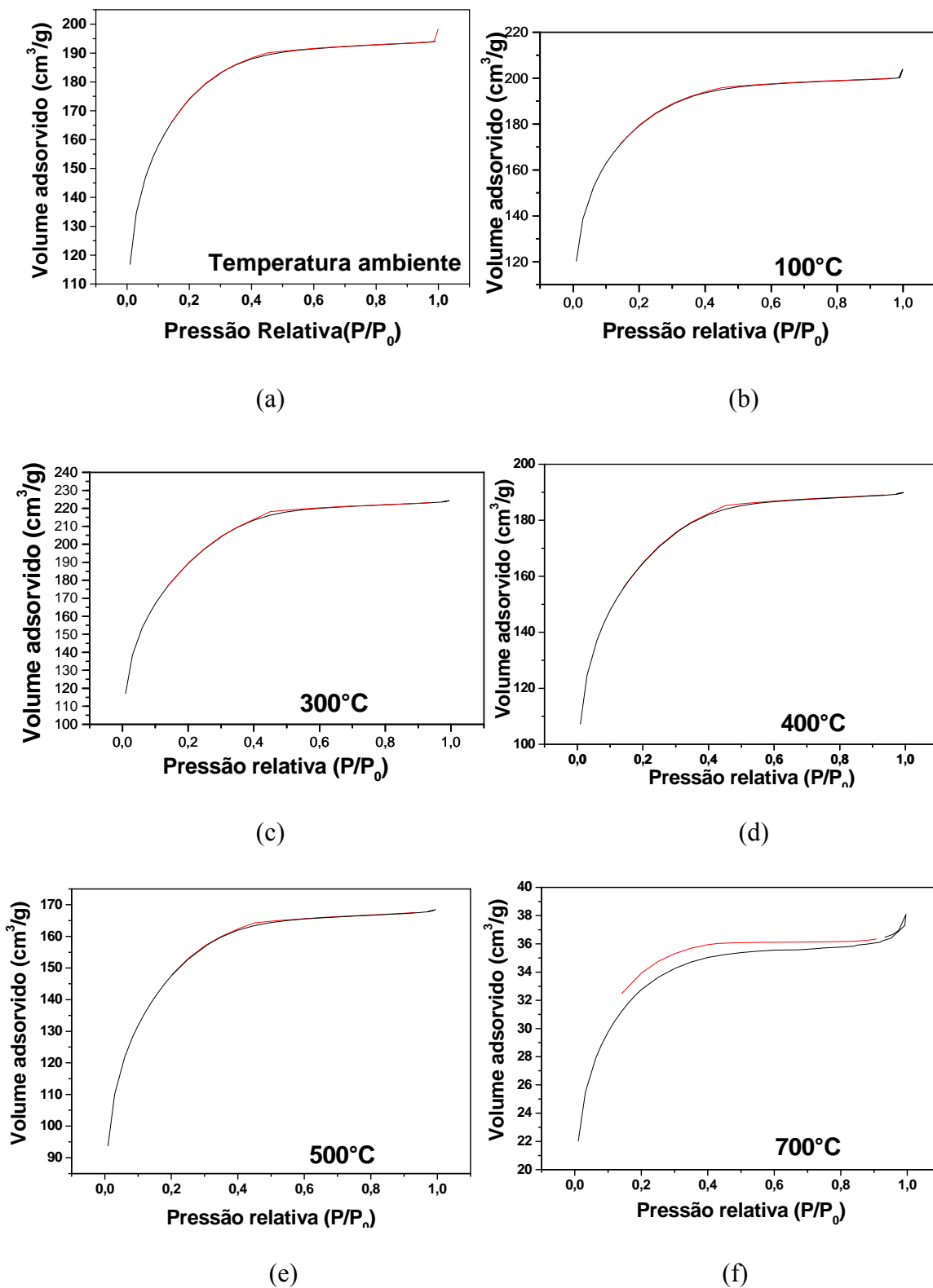


Figura 46: Isotermas de BET para o vidro sol-gel aquecido em diferentes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 300°C; (d) 400°C; (e) 500°C e (f) 700°C.

Embora o efeito de vários fatores sobre a histerese de adsorção não seja ainda bem entendido, as formas da curva de histerese têm sido identificadas em estruturas porosas específicas^[93]. Nestes sistemas, as diferentes formas de histerese correspondem aos tamanhos de poros e também às diferentes geometrias dos poros, conforme demonstrado na Figura 47. A ausência de histerese observada em algumas isotermas (Figura 46 a-e) não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção^[95]. A curva de histerese de baixa pressão apresentada na amostra aquecida a 700°C (Figura 46-f) está associada com a formação de poros com formato de fendas (*slit-like press*), e o isoterma ainda do tipo I indica que se tratam de microporos (< 2nm).

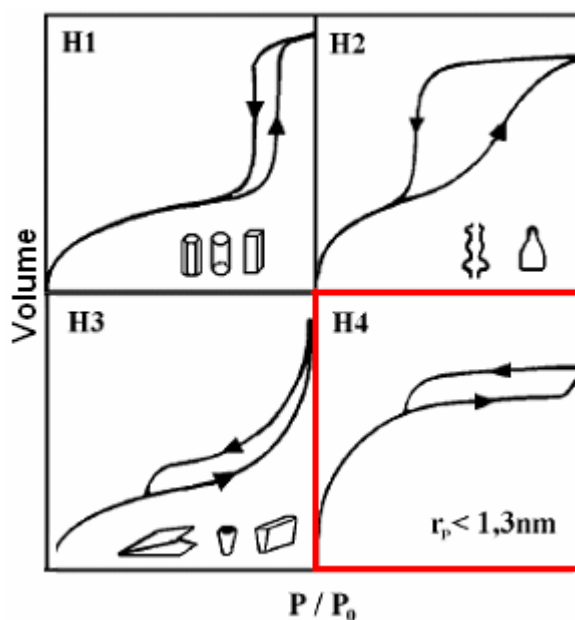


Figura 47: Efeito do fenômeno de adsorção sobre os diferentes formatos de poros.

Os valores de área superficial das amostras estão apresentados na Tabela 7. Observa-se que, o aumento da temperatura de aquecimento do material, de temperatura ambiente até 300°C, leva a um aumento gradativo no valor de área superficial, como consequência da eliminação de substâncias voláteis presentes na estrutura porosa do material, deixando os poros livres. A partir de uma certa temperatura, o aquecimento induz a reestruturações da massa porosa, diminuindo o volume de poros e a área superficial. Entretanto, a variação da área superficial entre a amostra à temperatura ambiente e a amostra à 400°C, pode ser considerada pequena, o que indica que a estrutura porosa do material se mantém até 400-500°C. Em temperaturas mais altas, o material começa a consolidar-se, diminuindo o valor de área bruscamente, como observado para a mostra a 700°C.

Tabela 7: Valores de área superficial dos monolitos sol-gel aquecidos a diferentes temperaturas.

Temperatura de aquecimento do vidro sol-gel	Área Superficial (m².g⁻¹)
Temperatura ambiente	606
100°C	623
300°C	671
400°C	577
500°C	519
700°C	114

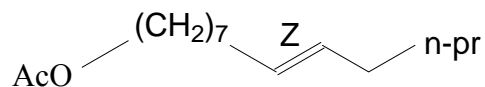
Frente aos resultados discutidos até o momento, descobriu-se que a amostra VSG ideal para realizar os testes de impregnação e liberação dos feromônios foi a VSG aquecida

a 400°C, uma vez que nesta temperatura a estrutura porosa se mantém, os poros estão disponíveis (vazios), e a superfície dos poros está repleta de grupos Si-OH, em uma condição bastante próxima da observada para o PVG, que fornecem resultados satisfatórios discutidos anteriormente. Desta forma, a viabilidade de utilização do vidro sol-gel aquecido a 400°C (VSG 400°C) foi testada através da impregnação dos compostos feromonais da *Grapholita molesta*. O mesmo procedimento de incorporação foi realizado no PVG e no septo de borracha, e os resultados obtidos serão discutidos em conjunto para estes três liberadores.

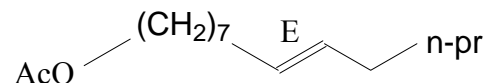
4.5. Mistura de compostos: Acetato de (Z)-8-dodecenila (Z8-12Ac) + Acetato de (E)-8-dodecenila (E8-12Ac) + (Z)-8-Dodecen-1-ol (Z8-12OH).

Confirmada a viabilidade de liberação de feromônios constituídos de mistura de compostos em PVG, partiu-se para a impregnação de uma nova mistura, a dos componentes do feromônio da *Grapholita molesta*, no PVG e no VSG-400. Este feromônio é constituído das seguintes moléculas, de estruturas químicas semelhantes (isoméricas para o caso dos acetatos):

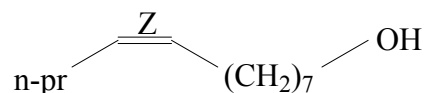
- Acetato de (Z)-8-dodecadienila (Z8-12Ac), composto majoritário (93%).



- Acetato de (*E*)-8-dodecadienila (E8-12Ac) (6%)



- (*Z*)-8-Dodecen-1-ol (Z8-12OH) (1%)



Os espectros resultantes do processo de impregnação destes compostos feromonais no PVG e no VSG-400 estão apresentados na Figura 48. Observa-se para ambos materiais que a impregnação ocorreu de forma efetiva, uma vez que é possível observar-se, além das bandas características dos materiais vítreos, novas bandas na região de 2800-3100 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração dos grupamentos C-H dos feromônios, confirmando sua incorporação. É observada também a diminuição (ou desaparecimento no caso do VSG-400) da banda referente aos grupamentos Si-OH de superfície, em 3740 cm^{-1} , o que indica a ocorrência de interação entre a molécula do feromônio e a superfície dos poros dos liberadores vítreos.

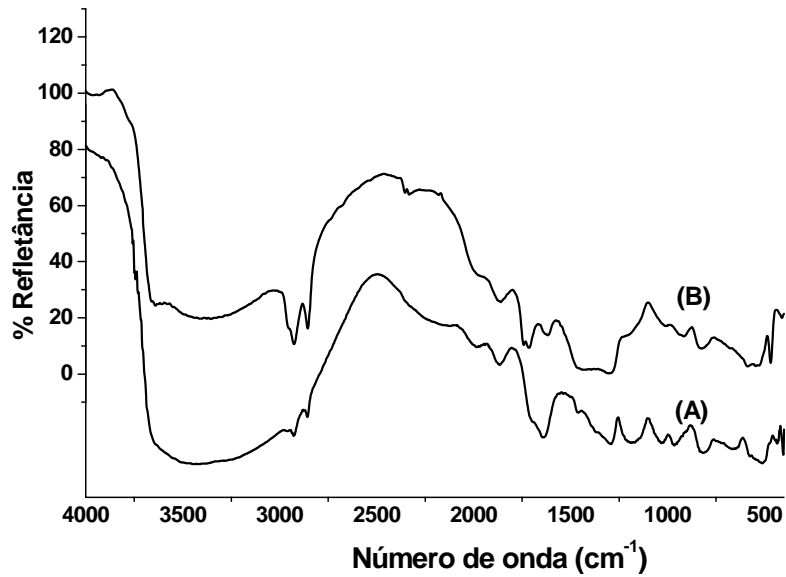


Figura 48: Espectros IV (em modo refletância difusa) dos liberadores impregnados com os compostos feromoniais da *Grapholita molesta*: (A) PVG; (B) VSG-400.

4.5.1. Estudo cinético da taxa de liberação dos feromônios impregnados

Os resultados qualitativos obtidos para a liberação de cada um dos compostos feromoniais pelo PVG, VSG-400 e septo de borracha estão representados na Figura 49.

Os resultados qualitativos obtidos confirmam a efetiva liberação concomitante dos três compostos feromoniais pelos três liberadores testados. Observa-se, para todos os compostos em todos os liberadores testados, a ausência de um perfil de liberação regular. A cinética de liberação segue um perfil aleatório, com valores distintos em todos os dias em que os liberadores sofreram aeração. Nota-se ainda que os três liberadores continuam a liberar os três compostos durante um período superior a 30 dias.

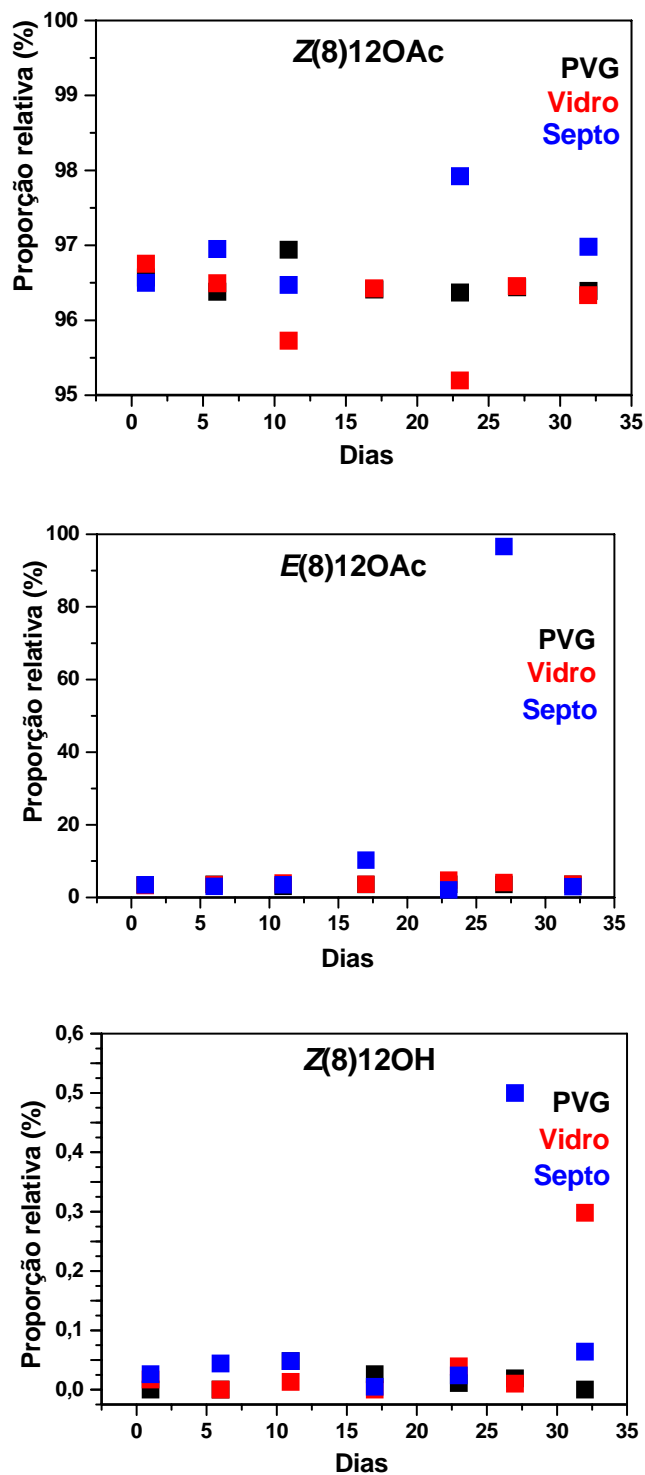


Figura 49: Resultados da cinética de liberação dos compostos feromonais da *Grapholita molesta* em PVG, vidro sol-gel e septo.

Com se trata de uma mistura de compostos, faz-se necessária a liberação de cada substância na proporção adequada para que o processo de atração dos insetos seja efetiva. Neste caso, verificou-se que para todos os liberadores testados, esta proporção foi semelhante, com valores próximos do valor ideal (93:6:1), conforme demonstrada na Tabela 6, e melhor visualizada através do diagrama de barras apresentado na Figura 50.

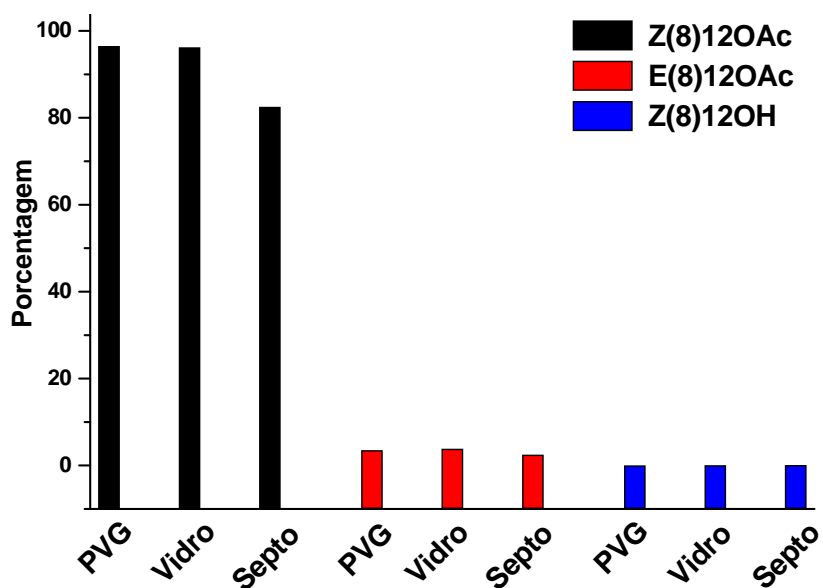


Figura 50: Porcentagem média de liberação de cada composto feromonal da *Grapholita molesta* em PVG, VSG-400 e septo de borracha.

Tabela 8: Proporções médias de cada composto feromonal da *Grapholita molesta* liberado pelo PVG, VSG-400 e septo de borracha.

Liberador	Proporção (%) liberada do composto feromonal		
	Z(8) 12 OAc	E(8) 12OAc	Z(8) 12OH
PVG	96,5	3,48	0,02
Vidro	96,19	3,80	0,01
Septo	95,93	9,98	0,09

4.5.2. Estudo dos resultados práticos das taxas de captura de insetos

Os testes de captura de insetos foram realizados no pomar experimental de macieira da Estação Experimental de Fruticultura Temperada da Embrapa Uva e Vinho em Vacaria-RS. Foram impregnados com a mistura nas proporções adequadas, cinco liberadores Septo e cinco liberadores PVG. A condução dos experimentos foi realizada da mesma maneira que para a praga do café, já descrita anteriormente. Os resultados de captura estão expressos na Figura 51, e fornecem dados quantitativos a respeito do número de insetos capturados em cada armadilha contendo os diferentes liberadores testados.

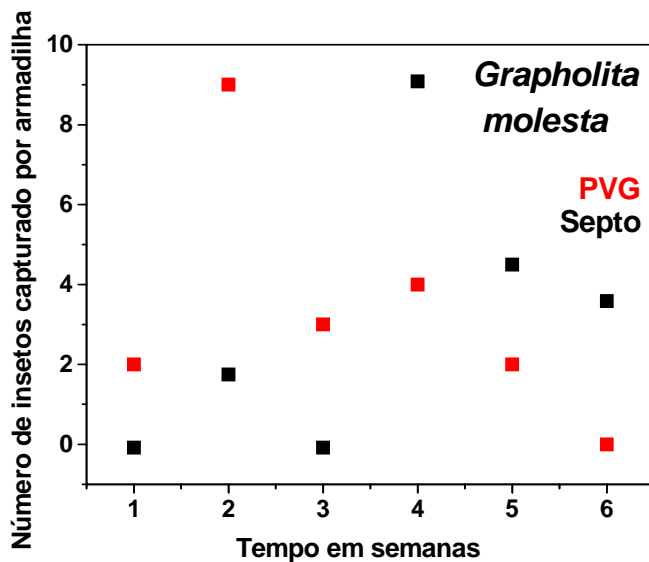


Figura 51: Resultados práticos de captura de insetos para a *Grapholita molesta*.

Os dados obtidos indicam uma taxa de captura similar para ambos os liberadores, com flutuações admitidas em ambos os casos de maneira não-linear, confirmando desta maneira a viabilidade prática de utilização do PVG como liberador de feromônios constituídas de misturas de moléculas, em campo, com comportamento comparável ao liberador comercial.

Nestes testes de campo para avaliação da resposta dos insetos aos feromônios em sistemas multicomponentes, podem ocorrer variações nas respostas devido a alterações na proporção ótima dos componentes. A razão deste fenômeno deve estar associada à volatilidade dos compostos, e ainda à possibilidade de sinergismo, inibição e ativação de um componente da mistura por outro. Estas alterações repentinas da mistura podem causar modificações no comportamento dos indivíduos, reduzindo a captura em armadilhas^[2].

Estes testes de campo não puderam ser realizados com o VSG-400, pois os mesmos foram preparados em um período posterior, quando a densidade populacional da praga no pomar era muito baixa.

4.6. Estudo da influência da concentração de feromônio sobre a taxa de liberação

Como etapa final, foi realizado um estudo da influência da quantidade de feromônio previamente impregnado, sobre as quantidades de feromônio liberadas por um determinado liberador. Para estes estudos foram impregnadas duas diferentes quantidades do feromônio acetato de dodecenila no VSG-400 e em septo de borracha. As quantidades de feromônio impregnados foram de 12,5 mg em 5 mL (Q1), e 125 mg em 5 mL (Q2) em cada liberador, sendo este último valor dez vezes maior que o primeiro. Desta maneira, pretende-se verificar se a quantidade de feromônio liberada é proporcional à quantidade inicial de feromônio no liberador. Os perfis de liberação estão apresentados nas Figuras 52 e 53, e para o liberador septo (Figura 52), o comportamento de liberação é praticamente o mesmo para as duas quantidades inicialmente impregnadas, decaindo exponencialmente com o tempo, e com as quantidades de feromônio efetivamente liberadas muito semelhantes, independentes da quantidade inicial impregnada. Para o liberador VSG-400 (Figura 53), a liberação ocorreu de maneira constante no decorrer do tempo. Para este sistema, observa-se que aumentando a quantidade inicial impregnada, a taxa de liberação do feromônio também aumenta. Entretanto, a proporção liberada não segue um padrão de acordo com a quantidade pré-adsorvida, sendo observado que a quantidade liberada por Q2 é

aproximadamente o dobro da quantidade liberada pelo vidro impregnado com a quantidade Q1.

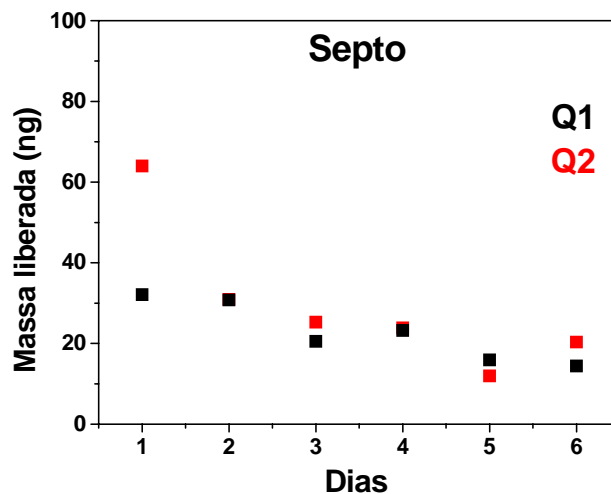


Figura 52: Resultados da cinética de liberação do Acetato de dodecenila sob diferentes concentrações (Q1 e Q2) em Septo de borracha.

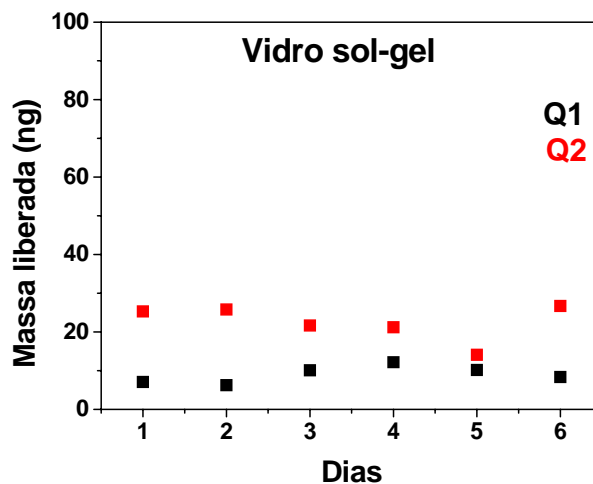


Figura 53: Resultados da cinética de liberação do Acetato de dodecenila sob diferentes concentrações (Q1 e Q2) em Vidro sol-gel.

Este resultado apresenta mais uma vantagem na utilização de materiais vítreos como liberadores, uma vez que, para estes sistemas, em condições de laboratório, é possível estabelecer uma previsão do comportamento, e planejar quantidades de liberação diária de acordo com as quantidades pré-impregnadas, característica esta muito interessante para aplicações práticas, e não encontrada nos liberadores comerciais. Para conclusões mais adequadas sobre este tópico, se faz necessária a aplicação deste e de outros sistemas contendo outras formulações de feromônios em condições de campo, sendo possível, desta maneira, verificar a reprodutibilidade deste tipo de comportamento de liberação.

Capítulo 5

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho dizem respeito a um sistema inédito, o qual apresenta grande possibilidade de aplicação em práticas de controle de pragas na agricultura. A principal conclusão deste trabalho é que os materiais porosos PVG e vidros sol-gel apresentam-se como excelentes opções para que possam ser utilizados como armazenadores e liberadores de feromônios de inseto, uma vez que permitem a incorporação e liberação de moléculas de feromônios constituídas de grupos funcionais diversos, incluindo álcoois, acetatos, aldeídos, cadeias carbônicas simples, além de feromônios constituídos de sistemas multicomponentes.

A cinética de liberação com taxas de emissão constante apresenta-se como característica diferencial quando comparada com os liberadores comerciais. Este fato pode estar associado à existência de interações entre a superfície destes materiais e as moléculas neles incorporadas. Desta maneira, a possibilidade de se compreender as interações existentes entre o material poroso e a molécula de feromônio pode levar à compreensão da cinética de liberação controlada destes materiais, bem como à previsão do perfil de liberação de diferentes moléculas contendo grupos funcionais variados.

Esta proposta abre grandes perspectivas de aplicação destes materiais no processo de operacionalização do manejo integrado de pragas, uma vez que estes materiais liberadores são diferentes dos materiais comerciais, através da possibilidade de controle das taxas de liberação dos feromônios neles impregnados.

Capítulo 6

Etapas Futuras

Como proposta de continuidade deste trabalho, podemos citar os seguintes itens:

- i) otimização do processo de secagem do VSG, visando a diminuição no tempo de secagem;
- ii) estudo sistemático do compromisso entre quantidade incorporada e taxa de liberação dos diferentes liberadores;
- iii) estudos em campo utilizando-se o VSG;
- iv) estudo da viabilidade econômica da utilização dos liberadores vítreos testados.
- v) estudo da influência da temperatura e fluxo de ar sobre as taxas de liberação de feromônios impregnados nos materiais vítreos.

Capítulo 7

Referências

Bibliográficas

[1] FERREIRA, J.T.B., ZARBIN, P.H.G., Amor ao primeiro odor. **Química Nova na Escola**, 7, 1998.

[2] EVALDO F. VILELA, TEREZINHA MARIA C. DELLA LUCIA, *Feromônios de Insetos: Biologia, Química e emprego no manejo de pragas*, Viçosa, UFV, Imprensa Universitária, 1987.

[3] NASCIMENTO, R.R., MORGAN, E.D., Chemicals involved in the communication system of social insects: their source and methods of isolation and identification, with special emphasis on ants. **Química Nova**, v. 19, n. 2, 1996.

[4] DICKE, M.; SABELIS, M.W.; TAKABAYASHI, J., POSTHUMUS, M.A., Plant Strategies of manipulating predator-prey interactions through allelochemicals: Prospects for application in pest control. **Journal of Chemical Ecology**, v. 16, p. 3091-3118, 1990.

[5] MAYER, M.S. & MCLAUGHLIN, J.R. **Handbook of insect Pheromones and Sex Attractants** (CRC, Boca Raton, FL, 1990).

[6] BEROZA, M., A.C.S. **Symposium Series 23**, Washington, 1976.

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

[8] BORGES, M., ALDRICH, J.R. Feromônio de Heteroptera: Oportunidades para o manejo e Insetos benéficos, *In: Feromônios de Insetos: Biologia, química e emprego no manejo de pragas* (2nd ed.). Vilela, E.F., Della Lucia, T.M.C., Ribeirão Preto – SP, Ed. Holos, p. 206.

[9] BENTO, J.M.S., VILELA, E.F., ZUCCHI, R.A., CANTOR, F. *Fundamentos do monitoramento, da coleta massal e do confundimento de insetos-praga*. Ed. Holos. Ribeirão preto, p. 173. 2001.

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

[11] ZARBIN, P. H. G., CORREA, A. G. Aplicação de Feromônios No Controle de Pragas. EcoRio, *Revista Brasileira de Ecologia*, v. 8, 37, 39-43, 1998.

[12] Site da internet: <http://www.cenargen.embrapa.br>. Último acesso em 20/06/2007.

[13] MOREIRA, M.A.B., ZARBIN, P.H.G., CORACINI, M.D.A. Feromônios associados aos Coleópteros-praga de produtos armazenados. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 472-477, 2005.

[14] TUELHER, E.S., OLIVEIRA, E.E., GUEDES, R.N.C., MAGALHÃES, C.M. Ocorrência do bicho-mineiro do cafeeiro (*Leucoptera Coffella*) influenciada pelo período estacial e pela altitude. **Acta Scientiarum: Agronomy**. v. 25, n. 1, p. 119-124, 2003.

[15] Site da Internet: <http://www.coffeebreak.com.br/ocafezal.asp?SE=4&ID=21>. Último acesso em 25/06/2007.

[16] SOUSA, W.O., ROSADO-NETO, G.H., MOREIRA, M.A.B. Description of the larva and pupa of the papaw borer weevil *Pseudopiazurus papayanus* (Marshall) (Coleoptera, Curculionidae, Piazurini). **Revista of Brazilian Entomology**, v.48, 3, p.331-334, 2004.

[17] http://www.todafruta.com.br/todafruta/mostra_conteudo.asp?conteudo=642. Último acesso em 25/06/2007.

[18] MOREIRA, M.A.B., ZARBIN, P.H.G., Ecologia química da broca do mamão *Pseudopiazurus Papayanus* (Coleóptera: Curculionidae), **Anais XXVI RESEM**, Rio de Janeiro, 2004.

[19] FNP Consultoria & Comércio. Agriannual-99: Maçã. São Paulo, 336-344, 1999.

[20] IL'ICHEV, A.L., WILLIAMS D.G., MILNER, A.D. **Journal of Applied Entomology**, v. 128, 2004.

- [21] MUÑOZ-PALLARES, J., CORMA, A., PRIM, J., PRIMO-YUFERA, E. *Zeolites as preromone dispensers*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4801-4801, 2001.
- [22] SUCKLING, D.M. Issues affecting the use of pheromones and other semiochemicals in orchards. **Crop Protection**, v. 19, p. 677-683, 2000.
- [23] CAMPION, D.G., LESTER, R. NESBITT, B.F. Controlled release of Pheromones. **Pesticide Science**, v. 9, p. 434-440, 1978.
- [24] MC. DONOUGH, L.M. Release dynamics of pheromone from a pheromone dispenser. **Journal of Chemical Ecology**, v.23, n. 5, p. 1211-1216, 1997.
- [25] BEROZA, M., BIERL, B.A., KNIPLING, E.F., TARDIF, J.G.R. The activity of the gipsy moth sex attractant Disparlure vs. That of the live female moth. **Journal of Economical Entomology**, v. 64, n. 6, p.1527-1530, 1971.
- [26] BEROZA, M.; PASZEC, E.C.; DEVILBISS, D.; BIERL, B.A.; TARDIF, J.G.R. A 3-layer laminated plastic dispenser of disparlure for use in traps for Gypsy Moths. **Environmental Entomology**, v.4, n. 5, p. 712-714, 1975.
- [27] STIPANOVIC, A.J., HENNESSY, P.J., WEBSTER, F.X., TAKAHASHI, Y. Mocoparticle Dispensers for the Controlled Release of Insect Pheromones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2301-2308, 2004.

- [28] CAMPION, D.G. Sex pheromones for the control of Lepidopterous pests using microencapsulation and dispenser techniques. **Pesticide Science**, v. 7, p. 636-641, 1976.
- [29] MIHOU, A.P., MICHAELAKIS, A., KROKOS, F.D., MAZOMENOS, B.E., COULADOUROS, E.A., Prolonged slow release of (Z)-11-hexadecenyl acetate employing polyurea microcapsules. **Journal of Applied Entomology**, v. 131, n. 2, p. 128-133, 2007.
- [30] ATTERHOLT, C.A., DELWICHE, M.J., RICE, R.E., KROCHTA, J.M. Controlled release of insect sex pheromones from paraffin wax and emulsions, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 233-247, 1999.
- [31] ENKE, D., JANOWSKI, F., SCHWIEGER, W. Porous glasses in the 21st century – a short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, p. 19-30, 2003.
- [32] CHERNICHUK, L.L., VAINTRAUB, F.P., **Plant Bio Protection**, Patent SU874641-B, 1995.
- [33] ALVES, O.L., GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O. Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, n. 2, 2001.
- [34] GUPTA, P.K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.

- [35] BARRON, A.R. CVD of SiO₂ and related materials: An overview. **Advanced materials for optics and electronics**, v. 6, n. 2, p. 101-114, 1998.
- [36] HENCH, L.L., WEST, J.K., The sol-gel process. **Chemistry Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- [37] GONZÁLEZ-HERNANDÉZ, J., PÉREZ-ROBLES, J.F. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. **Superficies y Vacío**, v.11, p. 1-16, 2000.
- [38] LEVITZ, P., EHRET, G. SINHA, S.K., DRAKE, J.M. Porous Vycor Glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 8, p. 6151-6161, 1991.
- [39] WILTZIUS, P., BATES, F.S., DRIEKER, S.B. Structure of Porous Vycor Glass. **Physical review A**, v. 36, n. 6, 1987.
- [40] GUO, Y., LANGLEY, K.H., KARASZ, F.E. Nonanomalous diffusion in Vycor Porous glass. **Physical Review B**, v. 50, n. 5, 1994.
- [41] Corning Glass Work, **Materials Engineering**, v. 90, p. 92, 1979.

[42] ZARBIN, A.J.G. “Novos Nanocompósitos Obtido pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos”. **Tese de Doutorado**, IQ-Unicamp, 1997.

[43] Product Information, Materials Business, Corning Incorporated, New York 14831.

[44] GAFNEY, H.D. Spectral photophysical and photochemical properties of RU(BPY)₂⁺(3) on Porous Vycor Glass. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 104, p. 113, 1990.

[45] GAFNEY, H.D. A Photochemical approach to integrated-optics. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**, A27, 1187, 1990.

[46] LAW, M.J.D., Ramasubramanian, N, Infrared Study of the Nature of the Hydroxyl Groups on the Surface of Porous Glass. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, p. 2740, 1966.

[47] ZARBIN, A.J.G.; DE PAOLI, M.A.; ALVES, O.L. Nanocomposites glass/conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 99, n.3, p. 227-235, 199.

[48] ZARBIN, A.J.G., BERTHOLDO, R., OLIVEIRA, M.A.F.C., **Carbon**, v. 40, p. 2413, 2002.

- [49] SCHNITZLER, M.C., OLIVEIRA, M.M., UGARTE, D., ZARBIN, A.J.G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 541-548, 2003.
- [50] VARGAS, M.D.; ZARBIN, A.J.G.; ALVES, O.L. Thermal decomposition of $[M_3(CO)_{12}]$ (M=Ru, Os) physisorbed onto porous vycor glass: a route to a glass/RuO₂ nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 519-524, 1999.
- [51] MENEZES, W.G., CAMARGO, P.H., OLIVEIRA, M.M., EVANS, D.J., SOARES, J.F., ZARBIN, A.J.G. Sol-gel processing of a bimetallic alcoxide precursor confined in a porous glass matrix: a route to novel glass/metal oxide nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 291-296, 2006.
- [52] CAIUT, J.M.; NAKAGAKI, S.; FRIEDERMANN, G.R.; DRESCHSEL, S.M.; ZARBIN, A.J.G., "Nickel (II) and Manganese (III) Tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): Investigation of catalytic activity", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, p. 213-222, 2004.
- [53] LIVAGE, J. Sol-gel process. **Solid State & Materials Science**, v.2 , p. 132-138, 1997.
- [54] JAFELICCI, M.J., VARANDA, L.C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**. N. 9, p. 9-13, 1999.
- [55] Site da internet: <http://www.solgel.com>. Último acesso em 18/06/2007.

[56] LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHES, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259, 1988.

[57] YOLDAS, B.E.; Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 1087, 1986.

[58] HIRATSUKA, R.S., SANTILLI, C.S., PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, 1995.

[59] NASSAR, E.J., MESSADDEQ, Y., Ribeiro, J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação de sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.27-31, 2002.

[60] SCHNITZLER, D.C. “Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos-inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes **óxidos de titânio** obtidos pelo método sol-gel” **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2003.

[61] LIU, W.; ZHANG, Y.; WANG, C.; Fabrication of the monolithic materials via novel monocomponent sol-gel process. **Inorganic Materials**, v. 42, n. 6, p. 641-646, 2006.

- [62] POPE, E.J.A., MACKENZIE, J.D., Sol-gel processing of sílica: II. The role of the catalyst, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.87, n.1, p. 185-198, 1986.
- [63] KORTESUO, P., AHOAL, M., KANGAS, M., TLI-URPO, A., KIESVAARA, J., MARVOLA, M. In vitro release of dexmedetomidine from sílica xerogel monoliths: effect of sol-gel synthesis parameters. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 221, p. 107-114, 2001.
- [64] AHOLA, M., KORTESUO, P., KANGASNIEMI, I, JUHA, K., YLI-URPO, A. Sílica xerogel carrier material for controlled release of toremifene citrate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 195, p. 219-227, 2000.
- [65] Zhuravlev, L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, v. 3, n. 3, p. 319, 1987.
- [66] PERRIN, P.D., ARMAREGO, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Editora Butterworth Heinemann, 3rd Edition, 1998.
- [67] HUANG, Y., SHI, L., YANG, J. Highly Stereoselective Synthesis of Z,E Conjugated Diene Type Sex Pheromones. **Journal of Organic Chemistry**, v. 52, n°16, p. 3558-3560, 1987.

[68] ZARBIN, P. H. G., MOREIRA, M. A. B., HAFTMANN, J., FRANCKE, W., OLIVEIRA, A. R. M. Male-specific volatiles released by the Brazilian papaya weevil, *Pseudopiazurus obesus*: Partial identification and evidence of an aggregation pheromone. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, no prelo.

[69] BUCKLEY, M. GREENBLATT, M. The Sol-gel preparation of sílica gels. **Journal of Chemical Education**. v. 71, n° 7, p. 599-601, 1994.

[70] ZARBIN, P.H.G, FERREIRA, J.T.B., LEAL, W.S. Metodologias gerais empregadas no isolamento e identificação estrutural de feromônios de insetos. **Química Nova**, v. 22, n° 2, p. 263-268, 1999.

[71] SOLOMONS, G., FRYHLE, C., Química Orgânica, v.1, 7° ed. Ed. LTC.

[72] SILVERSTEIN, R.M. *Espectrometric Identification of Organic Compounds*. New York, 1963.

[73] LAW, M.J.D.; RAMASUBRAMANIAN, N. Infrared study of the hydroxyl groups on the surface of porous glass. **Journal of Physical Chemistry**, v. 70, p. 2740-2744, 1966.

[74] EFIMOV, A.M. Vibrational spectra, related properties and structure of inorganic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 253, p. 95-118, 1999.

[75] GUITON, T.A. PANTARO. C.G. Infrared reflectance spectroscopy of porous silica. **Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, n° 1, p. 33-46, 1993.

[76] PARIDA, S.K., DASH, S., PATEL, S., MISHRA, B.K. Adsorption of organic molecules on the silica surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 21, p. 77-110, 2006.

[77] HUNTER, R. J. *Foundations of Colloid Science: Volume 1*. Oxford Science Publications, p. 565, 1987.

[78] MANIASSO, N. Ambientes micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

[79] SHAW, J.D. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. Editora Edgard Blucher Ltda, p. 57-58, 1975.

[80] MORAES, M.C.B., SOUZA, L.M.P., LAUMANN, R., BORGES, B. Metodologia para estudo de semioquímicos e a sua aplicação no manejo de pragas. Circular Técnica, Brasília - DF, 2003.

[81] SHAILAJA, D., AHMED, S.M., YASSEN, M. Comparative study of release kinetics of pheromone from polymer dispensers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n 7, p. 1373-1380, 1998.

[82] Hall, D.R. Formulação de Feromônios. *In: Evaldo F. Vilela, Terezinha Maria C. Della Lucia, Feromônios de Insetos: Biologia, Química e emprego no manejo de pragas*, p. 84, Viçosa, UFV, Imprensa Universitária, 1987.

[83] CRAWLEY, M. Statistical computing: an introduction to data analysis using S-Plus. Baffins Lane: John Wiley, 2002. 761p.

[84] IHAKA, R; GENTLEMAN, R. *R: a language for data analysis and graphics*. **Journal of Computational and Graphical Statistics**, v.5, n.3, p.299-314, 1996.

[85] R Development Core Team (2003). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Áustria. ISBN 3-900051-00-3, URL <http://www.R-project.org>.

[86] RUBIO, F., RUBIO, J, OTEO, J.L. A DSC study of the drying process of TEOS derived wet sílica gels. **Termochimica Acta**, v. 307, p. 51- 56, 1997.

[87] HANDKE, M. MOZGAWA, W., Vibrational Spectroscopy of the amorphous Silicates. **Vibrational Spectroscopy**, v. 5, p. 75-84, 1993.

[88] BUECHLER, E., TURKEVICH, J. Laser Raman Spectroscopy of Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n° 16, p. 2325-2331, 1972.

[89] JUNG, H.Y., GUPTA ,R.K., OH, O., KIM, Y.H., WHANG, C.M. Vibrational spectroscopic studies f sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 372-379, 2005.

[90] GNADO J., DHMELINCOURT, PELÉGRIS, C., TISNEL, M., MAYOT, A.L.M. Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 208, p. 247-258, 1996.

[91] LARANJO, M.T. STEFANI, V., BENVENUTTI, E.V., COSTA, T.M.H. RAMMINGER, G.D., GALLAS, M.R. Synthesis of ORMOSIL silica/rhodamine 6G: Powders and compacts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 1, p. 24-30, 2007.

[92] CHO, W., SAXENA, R., RODRIGUEZ, O., ACHANTA, R., PLAWSKY, J.L., GIL, W.N. Effects of sintering on dielectric constants of mesoporous silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 350, p. 336-344, 2004.

[93] ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D.H., HAYNES, J.H., PERNICONE, N., RAMSAY, J.D.F. Recommendation for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

[94] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L.,ROUQUERÓL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with a special

reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n.4, p. 603-619, 1985.

[95] TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

[96] YAMAN, A., BAYRAKÇEKEN, A.B., DEMIR, O.J., BAYRAKÇEKEN, F. Eletronic absorption and raman resonance scattering of spectroscopically pure SiO₂. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1901-1903, 2000.