



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA DA
RENORBIO**

PAULO ROMANO CRUZ CORREIA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS BIOCAMPÓSITOS BASEADOS
EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA LIBERAÇÃO
CONTROLADA DO FEROMÔNIO RINCOFOROL**

Salvador - BA

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS BIOCAMPÓSITOS BASEADOS EM
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO
FEROMÔNIO RINCOFOROL**

PAULO ROMANO CRUZ CORREIA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Biotecnologia do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia – RENORBIO do Instituto Multidisciplinar em Saúde da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial à obtenção da aprovação da defesa. Área de concentração: Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Janice Izabel Druzian

Coorientador: Dr. Marcelo Andres Umsza Guez

SALVADOR - BA

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cruz Correia, Paulo Romano
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS BIOCAMPÓSITOS BASEADOS
EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA LIBERAÇÃO
CONTROLADA DO FEROMÔNIO RINCOFOROL / Paulo Romano Cruz
Correia. -- Salvador, 2021.
133 f.

Orientadora: Janice Izabel Druzian.
Coorientadora: Marcelo Andres Umza Guez.
Tese (Doutorado - Biotecnologia) -- Universidade
Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia -
UFBA, 2021.

1. Rhynchophorus palmarum L. 2. Feromônio. 3.
Liberação controlada . 4. Polímeros biodegradáveis . 5.
Agricultura orgânica. I. Druzian, Janice Izabel. II.
Umza Guez, Marcelo Andres . III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

A TESE: Título inicial

“DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS BIOCAMPÓSITOS BASEADOS EM POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) E ZEÓLITO PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO FEROMÔNIO RINCOFOROL”

Título proposto pela banca:

“DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS BIOCAMPÓSITOS BASEADOS EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO FEROMÔNIO RINCOFOROL”.

Elaborada por:

PAULO ROMANO CRUZ CORREIA

Foi aprovada por todos os membros da banca examinadora e aceita pelo Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Renorbio como requisito parcial à obtenção do título de

DOUTOR EM BIOTECNOLOGIA

Salvador – Bahia, 24 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Renato Delmondez de Castro
(Presidente)
Universidade Federal da Bahia - UFBA



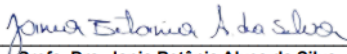
Prof. Dr. Marcelo Andres Umza Guez
(Coorientador)
Universidade Federal da Bahia - UFBA



Prof. Dr. Ricardo Wagner Dias Portela
Universidade Federal da Bahia - UFBA



Prof. Dr. Denilson de Jesus Assis
Universidade Salvador - UNIFACS



Profa. Dra. Jania Betânia Alves da Silva
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese encontra-se dividida em: Resumo; Abstract; Introdução geral; Objetivos (geral e específicos); Capítulo I (**Revisão bibliográfica**); Capítulo II (Artigo I: **Development of membranes composed of poly(butylene adipate co terephthalate) and activated charcoal for use in a controlled release system of pheromone**); Capítulo III (Prospecção tecnológica I: **Mapeamento dos principais documentos de patentes relacionados aos dispositivos tecnológicos destinados a aplicação de feromônios na captura e controle de insetos-praga**); Capítulo IV (Artigo II: **Produção de pastilhas de zeólito, amido e carvão ativado para liberação prolongada de rincoforol no controle do *Rhynchophorus palmarum* L.**); Conclusão geral; Capítulo V (Patente I: **Processo para obtenção de filmes biodegradáveis ativos de poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT:carvão e produto obtido**).

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Referências.....	12
2 Objetivos.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 CAPÍTULO I	15
Revisão bibliográfica	
3.1 Cocoicultura.....	15
3.2 <i>Rhynchophorus Palmarum</i>	17
3.3 Controle de <i>R. palmarum</i> a partir da aplicação de rincoforol.....	19
3.4 Liberação controlada de rincoforol a partir de carvão vegetal.....	22
3.5 Zeólitos.....	24
3.6 Amido.....	27
3.7 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).....	30
3.8 Difusores de feromônio (dispensers).....	33
3.9 Referências.....	40
4 CAPÍTULO II	51
Development of membranes composed of poly(butylene adipate co terephthalate) and activated charcoal for use in a controlled release system of pheromone	
4.1 Resumo.....	51
4.2 Introduction.....	52
4.3 Materials and methods.....	54
4.3.1 Materials.....	54
4.3.2 Preparation of membranes.....	54
4.3.3 Thermogravimetric analysis (TGA).....	54
4.3.4 Scanning electron microscopy (SEM).....	55

4.3.5 mechanical properties of membranes.....	55
4.3.6 X ray difraction (XRD).....	55
4.3.7 Apparent opacity.....	56
4.3.8 Moisture.....	56
4.3.9 Water activity (A_w).....	56
4.3.10 Water vapor permeability (WVP).....	56
4.3.11 Interaction between rhynchophorol and charcoal.....	57
4.3.12 Difusion of rhynchophorol through membranes.....	58
4.3.13 Statistical analysis.....	58
4.4 Results and discussion.....	59
4.4.1 Thermogravimetric analysis (TGA).....	59
4.4.2 Scanning electron microscopy (SEM).....	60
4.4.3 X-ray difraction (XRD).....	63
4.4.4 Apparent opacity, moisture and water activity (A_w).....	64
4.4.5 Interaction between rhynchophorol and charcoal.....	65
4.4.6 Difusion of rhynchophorol through membranes.....	67
4.5 Conclusions.....	68
4.6 References.....	69
5 CAPÍTULO III.....	71
Mapeamento dos principais documentos de patentes relacionados aos dispositivos tecnológicos destinados a aplicação de feromônios na captura e controle de insetos-praga	
5.1 Resumo.....	71
5.2 Abstract.....	72
5.3 Introdução.....	73
5.4 Metodologia.....	76
5.5 Resultados e discussão.....	77
5.7 Referências.....	85
6 CAPÍTULO IV.....	88
Desenvolvimento de um método de teste sensível adequado para quantificação da liberação rincoforol em pastilhas de zeólito, amido e carvão ativado	
6.1 Resumo.....	89

6.2 Introdução.....	89
6.3 Material e métodos.....	92
6.3.1 Material.....	92
6.3.2 Produção das pastilhas.....	92
6.3.3 Célula de permeação.....	92
6.3.4 Cromatografia a gás (CG).....	93
6.3.5 Análise termogravimétrica (TG).....	94
6.3.6 Linearidade e especificidade.....	94
6.3.7 Análise estatística.....	94
6.4 Resultados e discussão.....	95
6.4.1 Análise termogravimétrica das pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado.....	95
6.4.2 Curvas de diluição do feromônio.....	97
6.4.3 Liberação do feromônio.....	98
6.4.4 Estabilidade do rincoforol.....	100
6.5 Conclusões.....	101
6.6 Agradecimentos.....	102
6.7 Referências.....	102
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
8 CAPÍTULO V.....	107

Pocesso para obtenção de filmes biodegradáveis ativos de poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT:Carvão e produto obtido

RESUMO

CORREIA, P.R.C. Desenvolvimento de sistemas biocompósitos baseados em polímeros biodegradáveis para liberação controlada do feromônio rincoforol. 2021, Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia – Renorbio, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA.

O rincoforol (2-metil-5(E)hepteno-4-ol) é o maior constituinte do feromônio de agregação do macho do *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), besouro que ataca diversas espécies de palmeiras e é o principal vetor do nematódeo *Bursaphelenchus cocophylus*, agente causador da doença do anel vermelho. No Brasil, esse besouro ataca principalmente o coqueiro, dendezeiro e açaizeiro, culturas de grande relevância econômica. A utilização de armadilhas contendo iscas com feromônios vem sendo cada vez mais comum no controle de pragas na agricultura. Para sua aplicação é necessária uma liberação constante do ativo durante o período de captura do inseto. O rincoforol tem sido utilizado em iscas do tipo eppendorf com um orifício na tampa para controlar a população do besouro. No entanto, a validade dessas iscas depende da velocidade de evaporação do rincoforol através do dispositivo, o qual libera quantidade excessiva do feromônio. O objetivo do estudo foi desenvolver um sistema em que o feromônio é liberado de forma controlada por difusão através das pastilhas de zeólito Y, carvão ativado, amido e através das membranas de poli(butileno adipato co-tereftalato), (PBAT) com carvão ativado a 20% e produzidas por extrusão. Os estudos de permeação do rincoforol através das membranas e pastilhas de zeólito Y, carvão ativado e amido apresentaram menores taxas de liberação do feromônio se comparados aos sistemas disponíveis no mercado. Dessa forma, proporcionaram aumento da vida útil do feromônio gerando, possivelmente, menor custo das iscas para o agricultor e menor impacto ambiental. Os estudos realizados nesse trabalho, permitiram selecionar a membrana de PBAT com carvão ativado, com grande potencial comercial, como dispositivo liberador do rincoforol por um período prolongado possibilitando maior proteção ao feromônio em relação aos fatores físicos e químicos.

Palavras-chave: membranas, *rhynchophorus palmarum*, matriz porosa, pragas, agricultura orgânica.

ABSTRACT

CORREIA, P. R. C. Development of biocomposite systems based on biodegradable polymers for controlled release of rincophorol pheromon. 2019. Doctoral Thesis - Postgraduate Program in Biotechnology - Renorbio, Federal University of Bahia, Salvador-BA.

Cantophorol (2-methyl-5 (E) heptene-4-ol) is the largest constituent of the male aggregation pheromone of *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionity), a beetle that attacks several palm species and is the main vector. of the nematode *Bursaphelenchus cocophylus*, causative agent of red ring disease. In Brazil, this beetle mainly attacks the coconut the oil palm and acai tree, crops of great economic relevance. The use of traps containing pheromone baits has been increasingly employed in pest control in agriculture. For its application a constant release of the active is required during the insect capture period. Cantophorol has been used in eppendorf-type baits with a hole in the lid to control the beetle population. However, the validity of these baits depends on the evaporation rate of rincophorol through the device, which releases excessive amount of pheromone. The aim of the study was to develop a system in which the pheromone is diffusely and controlled released through the zeolite Y, activated carbon, starch and poly (butylene adipate co-terephthalate), PBAT activated carbon at 20 membranes. % produced by extrusion. Permeation studies of rincophorol across Y zeolite, activated carbon and starch membranes and pellets showed lower pheromone release rates compared to commercially available systems. Thus, they provided increased pheromone life, possibly resulting in lower cost of baits for the farmer and lower environmental impact. The studies carried out in this work allowed to select the activated carbon PBAT membrane, with great commercial potential, as a releasing device of cantoophorol for an extended period allowing greater protection to the pheromone in relation to the physical and chemical factors.

Keywords: Membranes, *Rhynchophorus palmarum*, Porous matrix, Pests, Organic agriculture.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui cerca de 235 mil hectares ocupados com plantações de coqueiro distribuídos por todo o território, com uma produção equivalente a 1,8 milhões de toneladas, de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016). Os dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2016) revelam que a região Nordeste destaca-se produzindo cerca de 80% de toda a produção nacional.

Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma (ABRAPALMA, 2018) o Brasil vem se destacando na produção de óleo palma. Em 2016 foram produzidas 346 mil toneladas; já em 2018 a produção nacional superou a marca de meio milhão de toneladas. Em razão da grande expansão recente da cultura da palma de óleo no Pará, entre outros estados, houve um aumento de áreas sob condições inadequadas de manejo fitossanitário. Este é um dos fatos relatados entre os produtores como uma das principais causas do aumento da população do besouro *Rhynchophorus palmarum*, vetor da doença do anel-vermelho, que vem causando grande preocupação aos produtores de coco e palma de óleo (dendê), atingindo de forma generalizada tanto os estados brasileiros, quanto o continente americano (FALEIRO *et al.*, 2016).

Uma forma eficaz de controle do inseto vem sendo realizada com uso de feromônios, dentre os quais os mais estudados são os sexuais, de trilha, território, alarme, oviposição e de agregação (NAVARRO *et al.*, 2002). Os feromônios são sinalizadores químicos que permitem o reconhecimento mútuo e sexual dos indivíduos de uma mesma espécie. São aplicados no monitoramento com armadilhas ou no controle através das técnicas de coleta em massa, atrai-e-mata ou confusão sexual (FARDISI *et al.*, 2013, FALEIRO *et al.*, 2016). Em detrimento da aplicação de compostos químicos, os feromônios não promovem danos ao meio ambiente e ao homem. Este fato se enquadra perfeitamente no contexto atual, no qual a utilização de substâncias naturais e atóxicas é valorizada, buscando formas menos agressivas em todos os setores do mercado produtor (WELTER *et al.*, 2005).

Para o emprego da tecnologia de feromônios há necessidade de dispositivos (*dispensers*) que o liberem por longos períodos em uma velocidade adequada,

durante toda a estação de crescimento dos vegetais, enquanto os insetos adultos estão presentes. Usualmente são utilizados para essa finalidade dispositivos compostos de materiais plásticos sintéticos, que por não serem biodegradáveis e permanecerem no campo, estão envolvidos em problemas ambientais (CORK *et al.*, 2008, GOMES JUNIOR *et al.*, 2010, FALEIRO *et al.*, 2016). Em média, são necessários mais de 100 anos para a degradação desses plásticos, devido a alta massa molar média e hidrofobicidade, dificultando a ação dos microrganismos e de enzimas na superfície do polímero (TJANDRAATMADJA *et al.*, 2002).

Até o presente momento, poucos estudos foram dedicados à avaliação ou desenvolvimento de materiais para elaboração das iscas com feromônios. Esses dispositivos são produzidos em formatos como septos, cápsulas, sachês, e de materiais sintéticos diversos, sendo sempre adicionados de agentes reguladores de volatilização (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001, NAVARRO *et al.*, 2002).

Peneiras moleculares e matrizes porosas já foram utilizadas como suporte para liberação de semioquímicos em alguns estudos. As cavidades das matrizes porosas, juntamente com os canais da estrutura cristalina ordenada proporcionam características como elevada área superficial e capacidade de adsorção (ASADOLLAHI *et al.*, 2010).

Através da identificação e quantificação do feromônio recuperado é possível que estes materiais sejam utilizados para adsorção em matrizes com posterior liberação prolongada, possibilitando avaliar sua utilização como suporte para liberação feromônio. Através desta técnica, será possível a seleção de matrizes de forma racional, visando sua aplicação no campo para controle de pragas (HEUSKIN *et al.*, 2011).

Novos polímeros comerciais à base de recursos renováveis ou derivados de petróleo com caráter biodegradável vêm sendo desenvolvidos com o intuito de minimizar o impacto ambiental gerado pelo grande volume de polímero descartado na natureza (RUJNIĆ-SOKELE; PILIPOVIĆ, 2017). O PBAT é um polímero biodegradável, sintetizado a partir de derivado de petróleo, que respeita inteiramente as especificações de plástico compostável da ASTM D6400. Esse material tem atraído muita atenção devido às suas condições de processamento e propriedades mecânicas, com potencial para substituir os polímeros convencionais (FUKUSHIMA

et al., 2012, AL-ITRY et al., 2012). A membrana do PBAT-carvão e as pastilhas de zeólito Y, carvão ativado e amido podem ser utilizadas como liberador, resultando em um sistema matricial como *dispensers* de feromônio, associado à redução de custos. Estas matrizes podem atuar como agente modulador da liberação controlada ao longo de um período (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001).

Entre as características mais atrativas dos polímeros biodegradáveis estão à funcionalidade química variada, biocompatibilidade e ausência de componentes tóxicos durante os processos de compostagem (SANTOS *et al.*, 2014, RUJNIĆ-SOKELE; PILIPOVIĆ, 2017). Dessa forma, a utilização de PBAT com adição de carvão ativado e pastilhas zeólito Y e amido podem representar uma alternativa viável para elaboração das iscas de feromônio por possuir porosidade e degradabilidade esperada.

1.1 REFERÊNCIAS

ABRAPALMA. **A palma no Brasil e no mundo**. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>. Acesso em: 03 nov. 2019.

AGRIANUAL, 2018: Anuário da Agricultura Brasileira. **Coco-da-baía**. São Paulo: Informa Economics IEG/FNP, 2017. p. 263-271. 440 p.

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

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

CORK, A.; SOUZA, K.; HALL, D. R.; JONES, O. T.; CASAGRANDE, E.; KRISHNAIAH, K.; SYED, Z. Development of PVC-resin-controlled release formulation for pheromones and use in mating disruption of yellow rice stem borer, *Scirpophaga incertulas*. **Crop Protection**, v. 27, p. 248-255, 2008.

FALEIRO, J. R.; JAQUES, J. A.; CARRILLO, D.; GIBLIN-DAVIS, R.; MANNION, C. M.; PEÑA-ROJAS, E.; PEÑA, J. E. Integrated pest management (IPM) of palm pests. In: ABROL, D. P. Integrated pest management in the tropics. New Delhi: **New India Publishing Agency**. p. 439-497, 2016.

FARDISI, M.; MASON, L.; ILELEJI. Influence of temperature, gender, age, and mating status on cigarette beetle (*Lasioderma serricorne* (F.)) (Coleoptera: Anobiidae) flight initiation. **Journal of Stored Products Research**, v. 52, p. 74-77, 2013.

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

GOMES JUNIOR, R. A.; RAMOS, E. J. A.; LEMOS, W. P.; BOARI, A. J. Manejo fitossanitário da cultura da palma de óleo. In: GOMES JUNIOR, R. A. (Ed.). Bases técnicas para a cultura da palma de óleo integrado na unidade produtiva da agricultura familiar. Belém, PA: **Embrapa Amazônia Oriental**, 2010. p. 23-29.

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

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <http://www2.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&z=t&o=11>. Acesso em: 03 nov. 2019.

MUÑOZ-PALLARES, J.; CORMA, A.; PRIMO, J.; PRIMO-YUFERA, E. Zeolites as pheromone dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4801-4807, 2001.

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

RUJNIĆ-SOKELE, M.; PILIPOVIĆ, A. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 2, p. 132 - 140, 2017.

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

SEBRAE. **O cultivo e o mercado do coco verde**. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do-coco-verde>, Acesso em: 03 nov. 2019.

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

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver membranas biodegradáveis de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) – PBAT- com carvão ativado, produzir pastilhas de zeólito Y, carvão ativado e amido e estudar a viabilidade da utilização como armazenadores e liberadores do feromônio rincoforol, visando o controle de pragas na agricultura.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver membranas biodegradáveis de PBAT e carvão ativado para aplicação como iscas de liberação do rincoforol;
- Desenvolver pastilhas de zeólito Y, carvão ativado e amido para aplicação como iscas de liberação do rincoforol;
- Caracterizar as membranas e pastilhas quanto às propriedades físicas, mecânicas, de barreira e térmicas;
- Avaliar a cinética de liberação da forma ativa do rincoforol nas membranas biodegradáveis de PBAT e carvão ativado;
- Avaliar a cinética de liberação da forma ativa do rincoforol adsorvido na pastilhas de zeólito Y, carvão ativado e amido;
- Selecionar os potenciais materiais para aplicação no controle de pragas na agricultura.

3 CAPÍTULO I

Revisão de Literatura

3.1 Cocoicultura

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é uma palmeira de clima tropical, sendo cultivado em cerca de 90 países, destacando-se o continente asiático na produção e comercialização do produto *in natura* e subprodutos. A cultura do coqueiro é geradora de emprego e renda nas regiões tropicais. Ocupa uma área de mais de 12,20 milhões de hectares e produz anualmente em média 70 milhões de toneladas, compondo uma cadeia produtiva com mais de cem produtos. É possível aproveitar diversas partes da planta, como o fruto, as folhas, a inflorescência, entre outros produtos e subprodutos, tais como o óleo e a água de coco, que têm apresentado demandas crescentes devido ao apelo mundial por produtos saudáveis e sustentáveis (FAO, 2019).

A produção de coco no Brasil gera mais de 560 mil empregos diretos e mais de 2,25 milhões de empregos indiretos ao longo da cadeia produtiva, destacando-se no cenário internacional frente aos países produtores, inserindo-se como o quinto maior produtor de coco do mundo com uma produção total de aproximadamente 2,34 milhões de toneladas (4,5% da produção global), colhidas em 198 mil hectares, beneficiando diretamente mais de 220 mil cocoicultores, e ficando somente atrás da Indonésia, Filipinas, Índia e Siri Lanca, os quais juntos totalizam 72% da produção mundial (FAOSTAT, 2019; BRAINER, XIMENES, 2020). De acordo com o IBGE (2018), a região nordeste representa 81,3% do total de área plantada e 71,2% do valor total de coco produzido, sendo os estados da Bahia (344.762 ton), Ceará (254.161 ton) e Sergipe (174.364 ton), os maiores produtores do país, respectivamente.

A palma de óleo ou dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq*), palmeira existente nas regiões tropicais e originária da África, é uma cultura permanente e de produção contínua ao longo do ano, apresentando uma vida útil de 25 anos em média. Deste modo, dentre as oleaginosas cultivadas, esta é a mais produtiva com rendimento médio de 20 a 22 toneladas de cachos de fruto fresco (CFF) por hectare por ano. O

dendê apresenta a maior produtividade de óleo, com rendimento entre 4 e 6 toneladas de óleo por hectare, correspondendo a 1,5 vezes a produtividade do óleo de coco, a 2 vezes a do óleo de oliva e mais de 10 vezes a do óleo de soja. A produção dos cachos tem início a partir dos 3,5 anos após o plantio, chegando ao ápice entre 7 e 15 anos. Após esse período, começa a decrescer lentamente até o vigésimo quinto ano. Neste contexto, o Brasil ocupa a nona posição na produção mundial de óleo de palma, responsável por 395.000 ton/ano, sendo o estado do Pará o maior produtor nacional (3200.000 ton/CFF) deste óleo de múltiplas aplicações (EMBRAPA, 2021; SEDAP, 2021).

Cada fruto produz 9 (nove) partes de óleo de palma para 1 (uma) parte de óleo de palmiste. Do dendezeiro utiliza-se o fruto, cachos, cascas da amêndoa (caroço) e até o tronco. O óleo de palma tem uso alimentício, medicinal, oleoquímico e industrial, já o óleo de palmiste, de importância comercial, é disputado por indústrias alimentícias, de sabão e oleoquímicas, podendo ser o substituto da manteiga de cacau e utilizado, também, na indústria de cosméticos (SILVA, 2005; SEDAP, 2021).

Além disso, o cultivo desta oleaginosa pode ser considerado ambientalmente amigável no que tange à floresta nativa, já que pode ser plantado em áreas alteradas, possibilitando um perfeito recobrimento dessas áreas quando adulto, e na fase jovem pode ser associado à leguminosas de cobertura de solo. Por isso, o dendê pode ser incluído no denominado desenvolvimento sustentável, denotando uma excelente oportunidade de negócios (ABRAPALMA, 2018).

Os produtos do coco e de palma no Brasil, tal como na maior parte do mundo, são matéria-primas de grande relevância na indústria de muitos produtos alimentícios, desde fábricas de bolachas, indústrias de doces, iogurtes, sorvetes, presentes em restaurantes, até pequenas confeitarias e lanchonetes. No entanto, existem ainda algumas lacunas no desenvolvimento da cultura no país, dentre elas os problemas fitossanitários, destacando-se o potencial de perdas que pragas e doenças causam ao investimento (EMBRAPA, 2014; SINDCOCO, 2017).

Frente ao panorama em estudo, o investimento em ciência e tecnologia é primordial e determinante para o desenvolvimento da nação e dos produtores brasileiros. Haja vista, o estudo de técnicas agrícolas modernas é pré-requisito para

a redução de custos e aumento de produtividade, agregando valor ao desenvolvimento do setor agroindustrial (EMBRAPA, 2014; SINDCOCO, 2017).

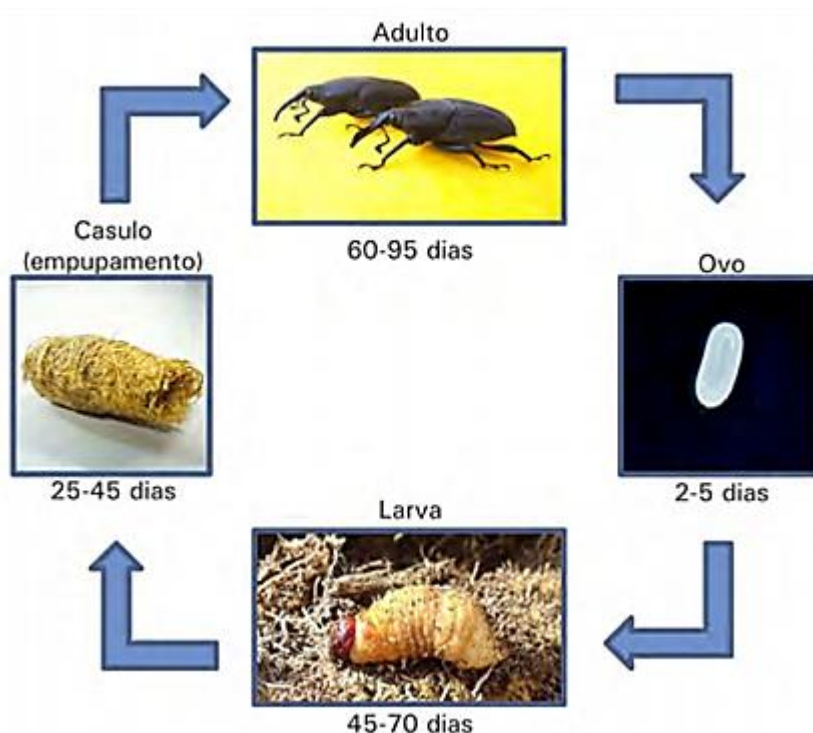
3.2 *Rhynchophorus palmarum*

Dentre as 579 pragas que afetam o coqueiro no mundo, os vetores *Rhynchophorus palmarum* (broca-do-estipe), *Rhinostomus barbirostris* (traça da inflorescência), *Hyalospila ptychis* (ácaro), *Eriophyes guerreronis*, (lagartas-das folhas), *Brassolis sophorae*, *Automeris sp.* e formigas cortadeiras destacam-se no território brasileiro, em função da importante frequência e dos prejuízos significativos causados ao setor agrícola (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001; EMBRAPA, 2014).

O Brasil possui plantações de coqueiro, dendezeiro e açaizeiro com grande importância social e econômica. O "bicudo", *R. palmarum* (Coleoptera: Curculionidae), também conhecido como broca-do-coqueiro e broca-do-olho-do-coqueiro, é uma das mais importantes pragas das palmáceas, principalmente do coqueiro, do dendezeiro e do açaizeiro. É capaz de causar danos em outras palmeiras, como as ornamentais afetando também as lavouras de cana de açúcar e outras culturas. Suas larvas constroem enormes galerias no estipe (tronco da palmeira), provocando o enfraquecimento e servindo como porta de entrada para microorganismos prejudiciais as plantas. As lagartas podem, ainda, danificar a gema apical, reduzindo a produção de cachos ou mesmo matar a planta (EMBRAPA, 2014).

O *R. palmarum* é um besouro de cor negra de 45 a 60 mm de comprimento, 14 mm de largura e peso de 1,6 a 2 g. Possui cabeça pequena e bico recurvado desenvolvido, medindo de 10 a 12 mm de comprimento. Apresenta metamorfose completa, ou seja, o ovo origina a larva que passa para a fase de pupa e posteriormente atinge a fase adulta (MORALES, CHINCHILLA, 1990; NAVARRO *et al.*, 2002), assim como representada na Figura 1. Sua distribuição geográfica ocorre em todos os países da América do Sul, Central e alguns países da América do Norte. No Brasil, está presente em todos os estados brasileiros, contudo concentra-se nos estados do norte e nordeste (FERREIRA *et al.*, 2001; EMBRAPA, 2014).

Figura 1. Metamorfose *Rhynchophorus palmarum*.



Fonte: EMBRAPA (2016).

O besouro do *R. palmarum* é atraído pelo odor da fermentação da seiva de plantas que sofreram injúria mecânica e física. Ao encontrar a planta hospedeira ele libera um feromônio de agregação, denominado rincoforol, que atrai tanto machos quanto fêmeas para a fonte de alimento. Quando ambos os sexos se encontram no mesmo ambiente, ocorre a cópula. As fêmeas fazem posturas nos ferimentos recém-abertos da planta, reiniciando todo o ciclo de vida do besouro. As larvas se alimentam dos tecidos internos da coroa das plantas, podendo causar a sua morte pelas lesões produzidas (MOURA, 1997, NAVARRO, 2002, MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001).

O *R. palmarum* também está inserido nas pragas que atuam como vetores na transmissão do nematóide *Bursaphelenchus cocophylus*, transmissor da doença do anel-vermelho. O besouro adulto transporta interna e externamente em seu corpo o nematóide causador da doença, que provoca a morte da planta em apenas poucos meses. Geralmente, os coqueiros de 3 a 7 anos são os mais suscetíveis e morrem 3 a 4 meses após o aparecimento dos sintomas. As perdas têm sido calculadas entre

20 e 98% em vários países da América Central (EMBRAPA, 2014). Constata-se, portanto, que esse besouro é a principal praga na cultura do coco e do dendezeiro e entre outras culturas no Brasil, pois além de causar danos diretos, também é o principal vetor do nematóide (ROCHAT, 1991; NAVARRO *et al.*, 2002).

3.3 Controle de *R. palmarum* a partir da aplicação de rincoforol.

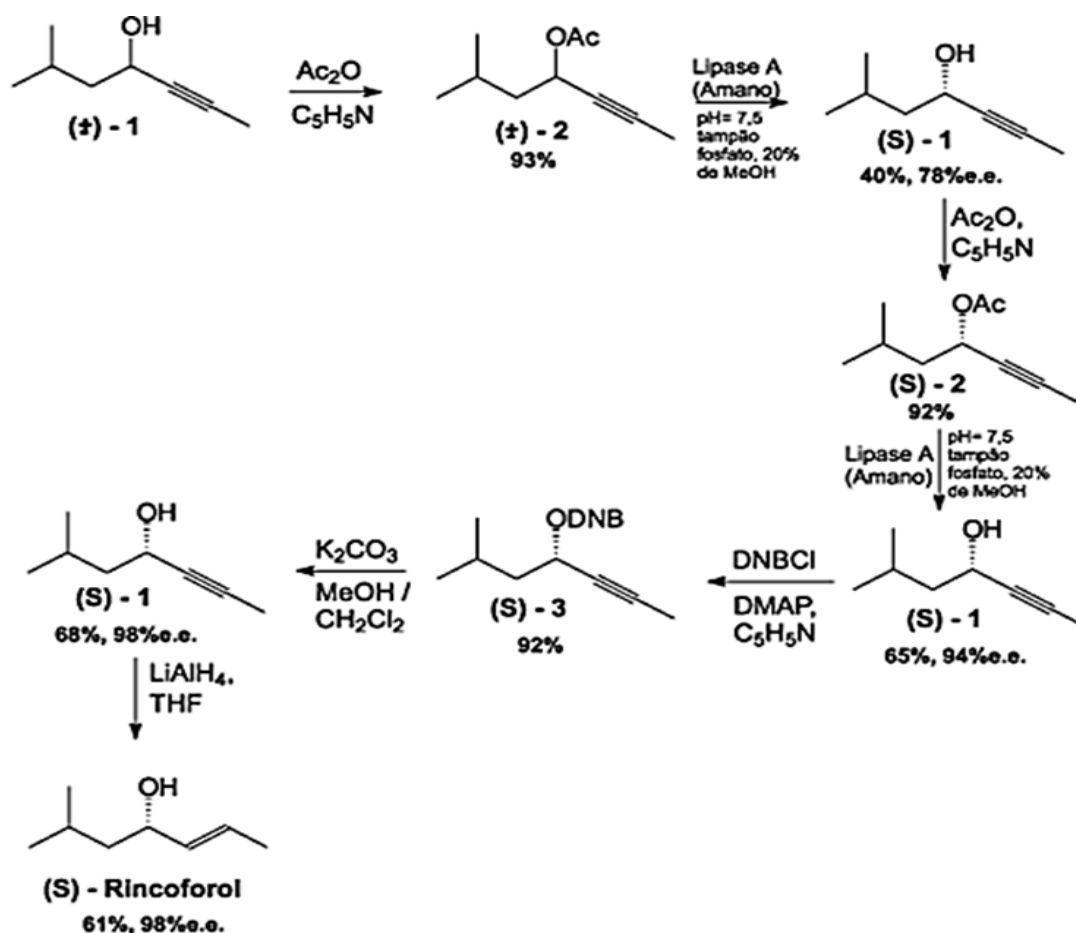
Na agricultura, empregam-se os feromônios no contexto do manejo integrado de pragas (MIP) basicamente de duas maneiras. Uma das formas é o monitoramento com armadilhas para auxiliar na tomada de decisão quanto à necessidade de aplicação de inseticida (método químico) e volume a ser aplicado. Outra forma é através das técnicas de coleta massal, atrai e mata, confusão sexual e *push-pull*. Neste último mecanismo citado, os insetos são inibidos ou repelidos das plantas (estratégia *push*), e simultaneamente são atraídos por outro chamariz (estratégia *pull*) e concentrados em outra área onde são coletados ou eliminados de maneira controlada (COOK *et al.*, 2007; MENESES *et al.*, 2021). Adicionalmente, Navarro *et al.* (2002) revela que a aplicação de rincoforol associado com pedaços de cana-de-açúcar, estirpe de coqueiro ou frutos de abacaxi aumenta a eficiência na captura de insetos, atestando também a potencialidade de efeitos sinérgicos.

Os feromônios são compostos voláteis que pertencem a diversas classes químicas, tais como ésteres, álcoois, aldeídos, sesquiterpenos, apresentando em sua estrutura centros estereogênicos, insaturações e/ou estruturas cíclicas (OLIVEIRA, 2011). Estes compostos têm sido utilizados no campo de diferentes formas em função de uma cultura específica, dentre as quais se destacam a pulverização de um fluido funcionalizado contendo o feromônio, distribuição mecânica de partículas sólidas contendo o feromônio, e volatilização do feromônio de liberadores localizados em iscas (RAMOS, 2012).

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

Rincoforol, cuja síntese e comercialização são realizadas pela empresa Interacta Química Ltda (OEHLISCHLAGER *et al.*, 1992, JAFFÉ *et al.*, 1993).

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



Fonte: MORI, ISHIGAMI (1992)

O rincoforol vem sendo usado comercialmente para o controle de pragas no Brasil por meio da captura do inseto. É comercializado em ampolas tipo eppendorf de 1,5 mL contendo 0,7 mL do produto, em caixas de 50 e 20 unidades, apresentando um tempo de eficiência de até 90 dias (MENESES *et al.*, 2021). Além disso, enquadra-se na classe IV (pouco tóxico) perante a classificação toxicológica, apresentando no rótulo a faixa verde, sendo que o uso agrícola é autorizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2020). O Quadro 1 compara as características, vantagens e/ou desvantagens da aplicação de semioquímicos e agrotóxicos.

Quadro 1. Comparação entre semioquímicos e agrotóxicos.

Feromônios	Agrotóxicos
Ação seletiva às pragas	Destruição não seletiva de insetos
Não há distúrbio do equilíbrio biológico	Distúrbio do equilíbrio (eliminação da maioria dos insetos)
Não poluentes	Causa contaminação ambiental
Não tóxicos	Tóxicos para humanos e outros animais
Instáveis, decompõem-se no campo	Muitos são estáveis
Não existem dados sobre ocorrência de resistência	Desenvolvimento de resistência
Quantidades mínimas necessárias para atrair um único inseto (10^{-15} - 10^{-18} g)	Grande quantidade necessária (10^{-6} g para destruir um único inseto)
Investimento para P&D até o mercado relativamente baixo	Investimento para P&D até o mercado muito alto
Investimento para P&D até o mercado em fase inicial é geralmente mais alto, porém em longo prazo este custo diminui	Investimento para P&D até o mercado em fase inicial é menos custoso
Necessidade de desenvolver estudos básicos sobre inseto-praga e as interações com o ambiente para o método ser eficiente	Sem necessidade imediata de desenvolver estudos básicos sobre inseto-praga e as interações com o ambiente para o método ser eficiente
Há dificuldades em relacionar o número de insetos capturados com os limiares de dano econômico das pragas	Não há dificuldades em relacionar o número de insetos capturados com os limiares de dano econômico das pragas
Exigência de metodologias complexas para obtenção de feromônios com alta pureza estereoquímica	Não há necessidade de pureza estereoquímica
Necessidade de desenvolver metodologia de liberação no campo, etapa complexa	Liberação simples e eficiente
Compostos isolados e identificados podem não promover resposta satisfatória em campo	Pouca ou nenhuma possibilidade de não se ter resposta satisfatória no campo

Fonte: SHANI (2000); MOREIRA *et al.* (2005).

Segundo Muñoz-Pallares *et al.* (2001), a melhor cinética de emissão do rincoforol deve ser de ordem zero, ou seja, a velocidade da liberação não deve variar em função da concentração de feromônio e deve ser próxima da velocidade ótima.

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

Poucas indústrias químicas convencionais têm investido em feromônios, devido possivelmente à alta especificidade do produto (atende ao controle de uma praga) e parte devido à complexidade química das moléculas de feromônios. O mercado é formado por empresas de pequeno porte, em sua maioria *spin-offs* resultantes de laboratórios de pesquisas ou de pessoas provenientes deles (algumas pertencentes a Universidades), especializadas em um nicho específico de produto, e que têm flexibilidade e despesas gerais mais baixas, podendo fazer seus investimentos em semioquímicos.

3.4 Liberação controlada de rincoforol a partir de carvão vegetal.

O Brasil ocupa o primeiro lugar na produção mundial de carvão vegetal, sendo este classificado como um subproduto da madeira sob reação físico-química de pirólise. O tipo de madeira tem forte influência na qualidade e propriedades do carvão, seja para fins industriais, domésticos ou comerciais. O seu consumo está concentrado no mercado interno, mais precisamente no setor siderúrgico. Além desse setor, o carvão vegetal é destinado a outros fins como a indústria farmacêutica, empresas produtoras de filtros de máscaras de gases, purificação de água e bebidas, dentre outros (FROEHLICH, MOURA, 2014; SOUZA *et al.*, 2016).

O carvão é um material amplamente disponível devido ao grande volume de materiais de fonte de carbono como cascas de frutos (coco), palha de arroz, bagaço de cana de açúcar, serragem, sabugo de milho, bambu entre outros. Sua utilização é uma forma conveniente de reutilizar as toneladas de descartes que têm como destino os depósitos de resíduos e os transformar em fonte de matéria-prima (DENG *et al.*, 2011; AUTA; HAMEED, 2011).

O carvão ativado é um material carbonáceo com características singulares que permitem adsorver diversas substâncias. É obtido através de duas etapas: a

carbonização e a ativação. A carbonização é a transformação da matéria-prima em carvão em condições de atmosfera e temperatura adequadas. Já a ativação é uma reação físico-química que utiliza um agente ativante que atua como estabilizador com o objetivo de impedir a união de carbonos instáveis e com isso aumentar a área superficial e porosidade (BANSAL, GOYAL, 2005).

Dentre as principais características desse material destacam-se a alta porosidade, alta área superficial ($1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e a química de sua superfície. Os poros do carvão permitem a passagem das moléculas do composto para o interior do material, sendo classificados com relação aos seus tamanhos em micro, macro e mesoporos. A classificação proposta por Dubinin (1979) e adotada atualmente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define três categorias de poros (Tabela 1).

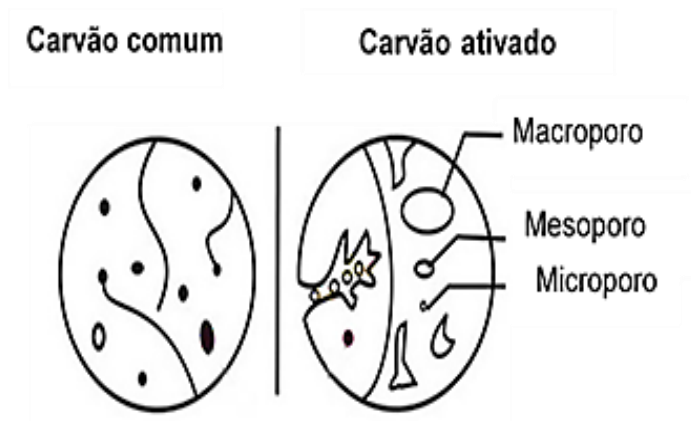
Tabela 1. Classificação dos poros de um adsorvente.

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume poroso ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Superfície específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Microporos	<2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mesoporos	2-50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macroporos	>50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

Fonte: DUBININ (1979).

Cada tipo de poro desempenha um papel particular no fenômeno de adsorção. Os microporos determinam praticamente a capacidade de adsorção de um carvão ativo, eles representam quase a totalidade das 7 superfícies e do volume do adsorvente. Já os macroporos e os mesoporos constituem as vias de passagem através dos microporos. O carvão ativado é considerado 100 vezes mais poroso que o carvão comum. A Figura 3 representa a diferença na estrutura física do carvão comum e ativado.

Figura 3. Estruturas físicas do carvão comum e ativado.



Fonte: IUPAC (1985).

O processo de adsorção é composto por três etapas: o macrotransporte, microtransporte e a sorção. Na primeira ocorre o movimento do material orgânico através do sistema macroporo do carvão ativado; microtransporte é o movimento do material orgânico através do sistema mesoporo e microporo do carvão ativado; e a sorção é o aprisionamento físico do material orgânico na superfície do carvão ativado nos mesoporos e nos microporos (DUBININ, 1979; IUPAC, BACCAR *et al.*; 2009 DURAL *et al.*, 2011). Além disso, para que um adsorvente apresente alto desempenho, o mesmo deve possuir algumas características importantes como boa capacidade de adsorção, seletividade, cinética de adsorção favorável e regenerabilidade (SMEDT *et al.*, 2015).

3.5 Zeólitos

Os zeólitos são polímeros aluminossilicatos cristalinos inorgânicos e complexos, os quais atuam como peneiras moleculares devido à sua estrutura microporosa, funcionando como uma rede de canais em escala molecular. O termo “zeólito”, designado pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765) em 1756, denota uma família de minerais naturais com a propriedade de perder água quando aquecida (RAMOS, 2017). Os zeólitos possuem estruturas em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , de

constituição TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$, dentre outros), ligados entre si por meio de átomos de oxigênio (Equação 1) (LUNA, SCHUCHARDT, 2001; ASADOLLAHI *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2016; ANSARI, 2019).



n = valência do catião M

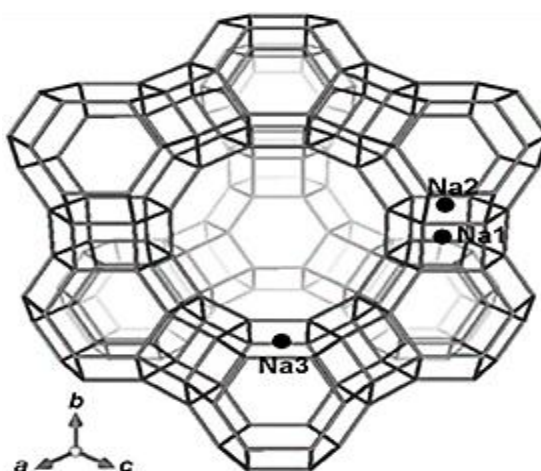
$x + y$ = número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4 por malha elementar;

y/x = é a razão atômica Si/Al , com variação 1 ao infinito ∞ ;

w = número de moléculas de H_2O por unidade

Esta classe de materiais oferece uma grande diversidade de topologias, variando em diâmetros de poros (pequeno, médio, grande), diferentes sistemas (1-D, 2-D, 3-D), e a presença de cavidades internas (SEO *et al.*, 2009). A Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) – União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os zeólitos utilizando um código de três letras baseando-se somente na estrutura, independente da composição química do material (LTA, FAU, MOR, FER, MEL, CHA, dentre outros) (SANTOS *et al.*, 2016). A Figura 4 apresenta a estrutura química do zeólito Y (topologia FAU).

Figura 4. Topologia da FAU zeólito Y.



Fonte: ARLETTI *et al.* (2016)

Desde 1962 os zeólitos têm sido utilizados em diversos processos industriais, nomeadamente adsorção e catálise, especialmente em processos comerciais na indústria de refinação e petroquímica, tais como catalisadores sólidos em unidades de craqueamento e de hidrocraqueamento para produzir gasolina, diesel e querosene de aviação (MADEIRA *et al.*, 2009; ASADOLLAHI *et al.*, 2010; CAMPOS, ROMERO, 2015).

A aplicabilidade dos zeólitos se deve, fundamentalmente, à estrutura porosa destes materiais, apresentando elevada área superficial, e excelente estabilidade térmica e mecânica. Além disso, a presença de átomos de alumínio na rede induz propriedades ácidas. Assim, os zeólitos são considerados catalisadores ácidos sólidos. Estas propriedades os tornam potenciais no desenvolvimento de métodos para a catálise ácida, como alquilações e acilações, e transformações de compostos derivados de biomassa (LUNA, SCHUCHARDT, 2001; ANSARI, 2019).

Este material também pode encontrar aplicações em química fina, como em indústrias farmacêuticas, onde os zeólitos são usados como catalisadores para a síntese de drogas. Além disso, são amplamente requeridos como componentes de detergentes, adsorventes e purificadores de água (LUNA, SCHUCHARDT, 2001; JIAO *et al.*, 2013). Recentemente, a atenção tem sido dada ao desenvolvimento de métodos de síntese para a fabricação de filme com zeólito contínuo sobre substratos desejados, em função do controle e orientação de espessura e cobertura. A descrição precisa das propriedades que possam resultar do tamanho e forma dos poros, cavidades e canais, levou à necessidade do desenvolvimento de estratégias sistemáticas para estudos das redes tridimensionais (3D) (4;2) presentes nas estruturas cristalinas dos zeólitos (UZUNOVA, NIKOLOV, 2000).

Os estudos citados podem ser úteis tanto na determinação das estruturas dos zeólitos, como na sugestão de possíveis precursores a serem aplicados em determinada síntese. Estes trabalhos têm sido realizados para avançar na aplicação de tais filmes em membranas de separação molecular, material de óptica, sensores de membrana e eletrodos eletroquímicos.

O zeólito, em particular, é considerado um material apropriado para o sensor de crivos moleculares devido às suas características únicas, tais como a sua estrutura 3D altamente regular dos poros e cavidades, o que permite que moléculas

específicas passem seletivamente através dos canais, de acordo com o seu tamanho e forma (WANG *et al.*, 2010; BOSCHETTO *et al.*, 2012; JIAO *et al.*, 2013; AMOOGHIN *et al.*, 2015). Isso faz com que o zeólito Y possa ser utilizado como agentes moduladores para liberação de ativos.

3.6 Amido

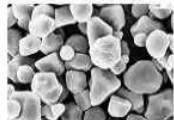

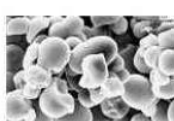
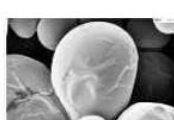
Segundo a ANVISA, perante Resolução RDC nº 263, 2005, “o amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis de cereais, tubérculos, raízes ou rizomas.” Cerca de mil produtos acabados são originados da industrialização de amidos, destinados às diversas aplicações industriais nas áreas agro-alimentar, papelreira, química, de medicamentos, têxtil, metalúrgica, petrolífera, farmacêutica, de construção civil, entre outras (CHANG *et al.*, 2012).

É um dos polímeros naturais com maior potencial de aplicação no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e/ou compósitos polímeros, haja vista é um polissacarídeo renovável, biodisponível e obtido a partir de fontes de baixo custo (LIU *et al.*, 2017, VIEIRA, 2020). Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e composição são dependentes de sua origem botânica, conforme está exemplificado na Tabela 2. Os grânulos possuem estruturas semicristalinas com regiões cristalinas e amorfas, sendo compostos principalmente (98 a 99% em base seca) por dois tipos de polissacarídeos: amilose e amilopectina (Figura 5), cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido (CORRADINI, 2007). Proteínas, lipídeos e minerais podem ser encontrados em quantidades menores (AI, JANE, 2015).

O teor de amilose e a conseqüente ordem cristalina dos grânulos influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas, aplicações e na estrutura do amido. A amilose (massa molecular de 10^5 a 10^6 g.mol⁻¹) é um polissacarídeo linear formado por unidades D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas α -1,4. Já a amilopectina (massa molecular de 10^7 a 10^9 g.mol⁻¹) possui cadeia amplamente ramificada, constituída por unidades de α -D-glucopiranosose unidas por ligações α -1,4 e α -1,6, que conferem ramificações a cadeia, entre um grupo hidroxila e um carbono

das cadeias de glicose (FONSECA; CHEN *et al.*, 2015). Segundo Ai e Jane (2015), amilose e amilopectina assemelham-se quanto ao tamanho molecular, forma, estrutura e polidispersão da molécula perante origem botânica.

Tabela 2. Características das principais fontes de amidos comerciais.

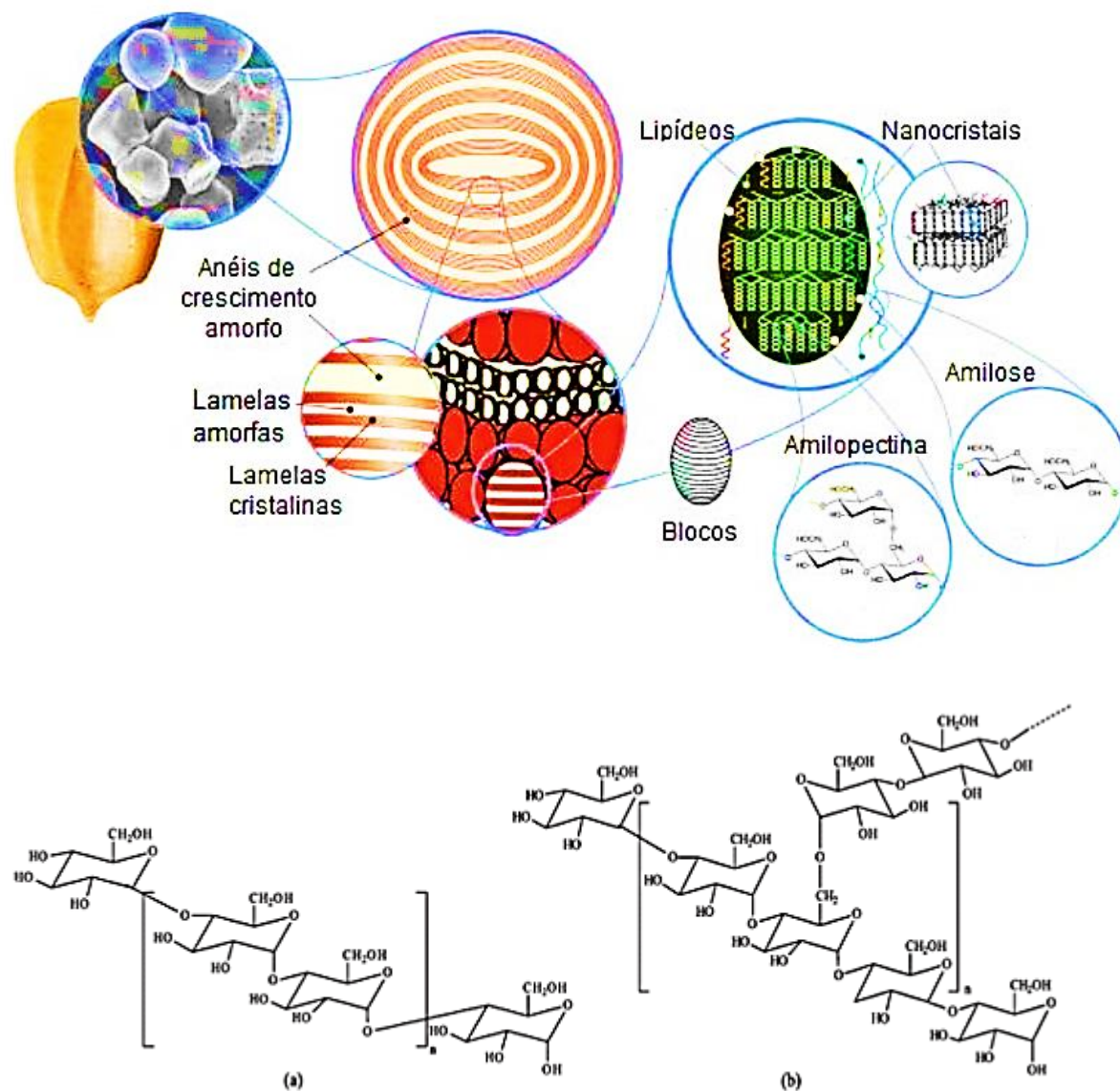
Fonte	Fórmula do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Fonte: CORRADINI (2007).

Estudos de difração de raios-X indicaram que o polissacarídeo assume uma conformação helicoidal, e que o diâmetro da hélice é controlado pelo tamanho do agente complexante. Apesar do amido possuir unidades de amilopectina, apenas a fração de amilose é capaz de formar complexos de inclusão com as frações polares e não-polares devido a sua conformação estrutural (BILIADERIS, 1989).

Segundo Glenn *et al.* (2002), os polímeros de amido têm sido explorados como agentes encapsulantes, para fim de liberação controlada de produtos químicos agrícolas, como os herbicidas ativos e uma série de compostos voláteis, em função da sua biodegradabilidade, versatilidade no processamento, baixo custo e estabilidade térmica. Os géis de amido são notavelmente aplicáveis na indústria agrícola, já que são capazes de controlar a liberação de feromônios, distribuindo uniformemente estes biopesticidas em altas concentrações por um tempo prolongado (JADHAV *et al.*, 2010).

Figura 5. Representação das estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: MOTA *et al.* (2013); LE CORRE, ANGELLIER-COUSSY (2014); VIEIRA (2020).

Além do amido, outros polímeros naturais se destacam na aplicação industrial tais como celulose, quitina e a quitosana. Estes possuem uma vasta disponibilidade, índice de biocompatibilidade com a enzima e facilidade de serem modificados estruturalmente, pois apresentam grupos funcionais capazes de melhorar a interação entre a enzima e, além de tudo, são suportes biodegradáveis (ZHANG *et al.*, 2013).

3.7 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

A produção de plástico é uma das mais importantes atividades industriais em termos de quantidade e diversidade de aplicações e cada vez mais inseridos no cotidiano dos indivíduos. Neste sentido, estatísticas científicas revelam um aumento de vinte vezes na produção de plásticos desde o ano de 1964, gerando um total de 322 milhões de toneladas de plásticos em 2015. Além disso, estimativas indicam que essa quantidade poderá quase quadruplicar até 2050 (PLASTICS EUROPE, 2018).

O avanço da tecnologia em polímeros petroquímicos trouxe muitos benefícios para a humanidade, entretanto essa atividade está associada a diversos impactos ambientais, haja vista estes plásticos levam anos para se decompor, o que pode ser uma grande ameaça ao ecossistema natural (TALPUR, 2018). Segundo Khan *et al.* (2019), os produtos químicos tóxicos são liberados quando o plástico é queimado no ar ou enterrado no solo. Do total de plásticos produzidos, mais de 40% são descartados em aterros sanitários e cerca de 32% na natureza, inclusive oito milhões de toneladas injetados anualmente em oceanos, fato que vem causando grande preocupação ambiental (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016, GEYER *et al.*, 2017 PLASTICS EUROPE, 2018; TAUFIK *et al.*, 2021).

Os plásticos apresentam bom desempenho para determinadas funções quando comparados com outros materiais, entretanto é importante buscar alternativas mais sustentáveis ao longo de sua cadeia produtiva e fim de vida. Nesse caminho se insere a química verde, que tem demonstrado tendência de crescimento. Ela é uma área que visa desenvolver os meios científico e industrial, mas com foco em atividades e processos mais sustentáveis (CGEE, 2010).

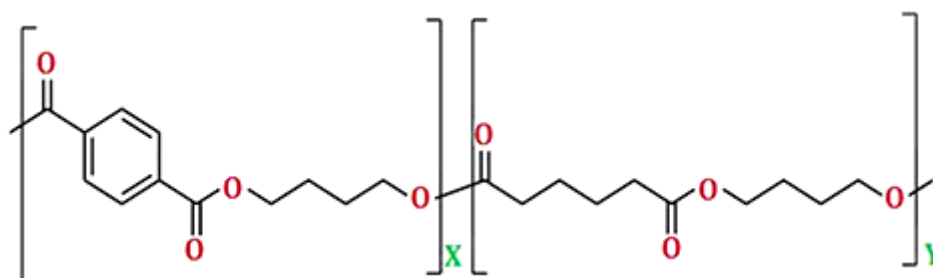
Alguns tipos de materiais biodegradáveis podem ser citados, como por exemplo os bioplásticos de origem renovável como o poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poli(succinato de butileno) (PBS), compostos de amido, dentre outros. Entre os polímeros de origem fóssil e biodegradáveis, encontram-se o poli(butileno adipatoco-tereftalato) (PBAT) e policaprolactona (PCL) (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

O PBAT ou Ecoflex, nome pela qual é conhecido e comercializado pela *Badische Anilin e Soda Fabrik* (BASF), é um copoliéster considerado biodegradável, derivado do 1,4-butanodiol, ácido adípico e dimetiltereftalato. É muito interessante

na elaboração de filmes biodegradáveis, pois ao ser misturado com biopolímeros apresenta propriedades mecânicas e de barreiras eficientes, flexibilidade (baixo módulo elástico e alto alongamento de ruptura) e custo relativamente baixo.

Outra vantagem é que o PBAT possui características muito próximas ao polietileno, sendo um aditivo adequado na elaboração de filmes para embalagens. Sua estrutura química está demonstrada na Figura 6. O PBAT é um copoliéster alifático-aromático, composto por dois tipos de comonômero, um monômero butileno tereftalato (BT), consistindo de 1,4-butadiol e ácido adípico. É válido ressaltar que o PBAT possui os selos de material biodegradável e compostável fornecidos pela *European Bioplastics*, pelo cumprimento à norma EN13432, pelo *Biodegradable Polymers Institute* (BPI), e atendimento à norma ASTM D6400.

Figura 6. Estrutura química do poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT).



Fonte: VENKATESAN, RAJESWARI (2016).

O PBAT apresenta algumas propriedades bem próximas às do polipropileno de baixa densidade (PEBD) e do polietileno (PP). Os valores de ponto de fusão compreendem uma faixa de 110 – 120 °C, a temperatura de transição vítrea (Tg) é de aproximadamente – 30 °C, e a resistência à tensão de 35/44 N/mm² para o PBAT e de 26/20 N/mm² para o PEBD (BASF, 2009).

Pesquisas tem buscado avaliar o efeito da adição do PBAT na elaboração dos filmes com diversas fontes poliméricas objetivando caracterizá-los, conhecer as propriedades mecânicas e de barreira e sua eficiência na elaboração de filmes biodegradáveis. Fukushima *et al.* (2012) misturando por fusão PBAT com 5 e 10% em peso de nanopartículas de argila, demonstraram que os materiais à base de PBAT com 10% de teor de argila têm boa segurança biológica e proporcionaram melhoras

nas propriedades mecânicas, demonstrando ser um material mais atraente para engenharia de tecidos e aplicações industriais ambientais.

Weng *et al.* (2013) observaram que após a biodegradação, o teor de átomos de carbono na estrutura molecular das amostras de PBAT, poliácido láctico (PLA) e PBAT/PLA diminuiu, enquanto o teor de átomos de oxigênio aumentou, indicando que as amostras realmente degradaram. Santos *et al.* (2014) prepararam filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca, PBAT e montmorilonita por extrusão por sopro, e demonstraram que a adição de Cloisite® 10A resultou em filmes com valores mais baixos de permeabilidade de vapor de água (PVA) e maior estabilidade para adsorção de água em diferentes condições. Adicionalmente, Venkatesan e Rajeswari (2016) investigaram a capacidade das cargas de óxido de zinco (ZnO) na estrutura do PBAT e atestaram que os nanocompósitos apresentaram um aumento significativo na estabilidade mecânica, térmica e atividade antimicrobiana.

Portanto, blendas biodegradáveis estão sendo patenteadas nos últimos anos, utilizando como matriz polimérica biodegradável o PBAT. Com base nas características do PBAT, revela-se que este tipo de material é propício para a produção de filmes biodegradáveis devido à porosidade, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água ao permitirem que eles continuem respirando mesmo depois de passar pelo processo de embalagem (YAMASHITA *et al.*, 2006, SILVA *et al.*, 2012).

Para aplicação de feromônios deve haver acondicionamento em materiais conhecidos como liberadores, que são recipientes 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 (VILELA, DELLA LUCIA, 1987).

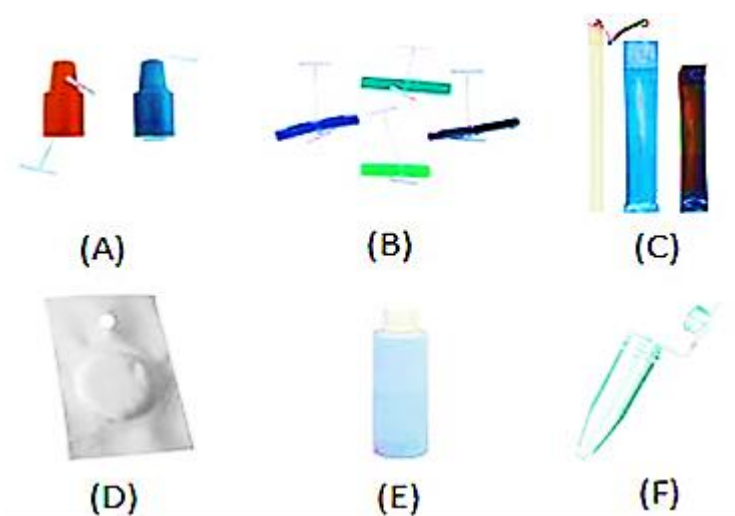
O carvão ativado apresenta em sua estrutura uma rede aleatória de poros interconectados entre eles. O volume dos poros representa um grande percentual do volume total do material, o que lhe confere altos valores de área superficial. Dessa forma, a adição de carvão em filmes de PBAT pode ser uma alternativa viável na elaboração de filmes, considerando sua biodegradabilidade.

3.8 Difusores de feromônio (*dispensers*)

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

Três grupos de liberadores podem ser citados: liberadores de matriz sólida, os mais utilizados em culturas, formulações líquidas para aerosol e reservatórios de formulação (HEUSKIN et al., 2011). A Figura 7 demonstra os tipos mais comuns de difusores de liberação de feromônio utilizados na indústria.

Figura 7. Tipos de difusores comerciais de feromônios



Fonte: CONTECH-INC.COM.

A maioria dos semioquímicos são voláteis muito instáveis devido sua estrutura química. Sendo assim é necessário elaborar difusores que protejam os compostos ativos da degradação causada por oxigênio e luz na região UV (HEUSKIN et al., 2011). Uma grande falha nos liberadores comerciais de feromônios usados atualmente, por serem passivos para sua liberação, é que dependem da temperatura ambiente (FERREIRA et al., 2001).

O rincoforol é acondicionado em cápsulas de plástico do tipo Eppendorf *safe-lock*® que, segundo Duarte e Lima (2001), com um furo de 1 mm de diâmetro na tampa atinge uma taxa de liberação diária de 4,3 mg de rincoforol. Os semioquímicos são incorporados na matriz sólida e devido à variação dos materiais que podem ser utilizados para constituir a matriz, a velocidade de liberação de uma simples molécula pode diferir significativamente de um liberador para outro. Estas variações foram demonstradas por GOLUB *et al.* (1983) em estudo para determinar a velocidade de liberação do *Gossyplure* [acetate de (Z,Z)- e acetato de (E,Z)-7,11-hexadecadien-1-ila], o feromônio sexual da lagarta rosada do algodão (*Pectinophora gossypiella* Saunders, Lepidoptera: Gelechiidae), em diferentes fórmulações.

Muñoz-Pallares *et al.* (2001) estudaram materiais zeolíticos com a finalidade de verificar sua eficiência como liberador de semioquímicos. Os seguintes materiais microporosos foram verificados: zeólito X, zeólito Y, ZSM-5 e zeólito α , utilizando n-decanol (feromônio sexual da *A. Segetum* e *Cidya Pomonella*) e trimedlure (composto sintético atraente do macho de *Ceratitis Capitata*). Fatores como razão molar silício/alumínio (Si/Al), cátion de compensação, presença e força de sítios ácidos de Brønsted, tamanho e características dos poros e parâmetros relacionados à compressão do material foram avaliados. Concluiu-se que materiais porosos são adequados para aplicação como liberadores de semioquímicos. Percebeu-se também que o nível de retenção do feromônio no material pode ser facilmente alterado variando esses parâmetros estudados, permitindo sua cinética de emissão.

Em outros difusores testados por Shem *et al.* (2009) para a mosca tse-tse, o liberador consistiu-se de uma parte superior que foi construída em alumínio e do reservatório, com a área de difusão feita de tubos de silicone *Tygon*®. Os estudos citados acima demonstraram que a eficiência dos liberadores tem uma grande relação com a porosidade do sistema da matriz, sendo assim, quanto mais próximo do tamanho da molécula do feromônio mais eficiente será sua liberação. Revelaram também que *dispensers* consistem geralmente de duas partes, o reservatório e a área de difusão, como embalagem primária para o seu acondicionamento e para estabilizar a sua cinética de liberação.

Atualmente, no Brasil, existem 21 feromônios naturais e 24 feromônios sintéticos registrados (AGROFIT). 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, filtros de papel, laminados plásticos, fibras ocas e fitas adesivas, partículas micrométricas dentre outras, como mostra a Tabela 4. Apenas uma empresa é detentora do registro de 14 deles, e os outros estão distribuídos por outras 5.

Tabela 4. Produtos comerciais, pragas-alvo, cultura, formulação, finalidade e empresas (AGROFIT).

Produto	Praga-alvo	Cultura	Liberador	Finalidade	Empresa
1 - Bio Bonagota	Lagarta enroladeira de folhas (<i>Bonagota cranaodes</i>)	Maçã	Septo de borracha	Monitoramento	Bio Controle
2 - Bio Broca	Broca do café (<i>Hypothenemus hampei</i>)	Café	Sache de plástico	Monitoramento / Controle massal	Bio Controle
3 - Bio Ceratitis	Mosca das frutas (<i>Ceratitis capitata</i>)	Citros, Goiaba, Manga, Mamão e Pêssego	Plug de borracha / sache de plástico	Monitoramento	Bio Controle
5 - Bio Cydia	Bicho da maçã (<i>Cydia pomonella</i>)	Maçã	Septo de borracha	Monitoramento	Bio Controle
6 - Bio Grapholita	Mariposa-oriental (<i>Grapholita molesta</i>)	Maçã e Pêssego	Septo de borracha / sache de plástico	Monitoramento populacional / controle populacional	Bio Controle
8 - Bio Mea	Traça da batatinha, Cegadeira (<i>Phthorimaea operculella</i>)	Batata, Tomate, Fumo, Berinjela e Pimentão	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Bio Controle
9 - Bio Neo	Broca pequena do tomateiro (<i>Neoleucinodeselega nt alis</i>)	Tomate, Berinjela e Pimentão	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Bio Controle

10 - Bio Pectinophora	Lagarta-rosada (<i>Pectinophora gossypiella</i>)	Algodão	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Bio Controle
11 - Bio Plutella	Bicho do fumo (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Fumo armazenad o	Pastilhas Fibrosas	Monitoramento populacional	Bio Controle
12 - Bio Spodoptera	Lagarta do cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Algodão, amendoim, arroz, batata, cana- deaçúcar, milho, pastagens, soja sorgo, tomate e trigo	Sache de plástico	Monitoramento populacional	Bio Controle
14 - Bio Tribolium	Besouro-castanho (<i>Tribolium castaneum</i>)	Armazenad os de grãos e cereais	Pastilhas	Monitoramento populacional	Bio Controle
15 - Bio Tuta	Traça do tomateiro (<i>Tuta absoluta</i>)	Tomate	Septo de borrach a	Monitoramento populacional	Bio Controle
16 -Cosmolure	Moleque da bananeira (<i>Cosmopolites sordidus</i>)	Banana	Sache de plástico	Monitoramento populacional	Bio Controle
17 – Gachon	Traças (<i>Ephestia cautella</i> , <i>Ephestia elutella</i> e <i>Plodiainter punctella</i>)	Armazenad os de grãos de cereais e subprodutos.	Pastilhas Fibrosas	Monitoramento populacional	Bio Controle
18 - Luretape BW-10	Bicudo do algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Pastilhas plásticas	Monitoramento populacional	Bio Controle
19 - Migdo	Broca da cana (<i>Migdolus fryanus</i>)	Cana- deaçúcar	Pellets de plástico	Monitoramento populacional/C ol eta massal	Bio Controle
20 - RMD-1	Broca do olho do coqueiro (<i>Rhynchophorus</i>)	Coco e Dendê	Sache de plástico	Monitoramento populacional / coleta massal	Bio Controle

	<i>palmarum</i>)				
21 – Rincoforol	Broca do olho do coqueiro (<i>Rhynchophorus palmarum</i>)	Coco e Dendê	Sache tipo Eppendorf	Monitoramento populacional / coleta massal	Interacta Química Ltda.
22 - Ferocitrus Furão	Bicho furão (<i>Ecdytolopha aurantiana</i>)	Citrus	Pellets de plástico	Monitoramento	Coopercit rus
23 - Splat Grafo Bona	Lagarta enroladeira da folha (<i>Bonagota cranaodes</i>)	Maçã	Septo de borracha	Disruptura de Acasalamento	Isca Tec
24 - Splat Cida Grafo Bona ;	(<i>Bonagota cranaodes</i>)	Maçã	Septo de borracha	Disruptura de Acasalamento	Isca Tec
25 - Iscalure Bonagota	(<i>Bonagota cranaodes</i>)	Maçã	Septo de borracha	Disruptura de Acasalamento	Isca Tec
26 - Iscalure Tuta	Traça do tomateiro (<i>Tuta absoluta</i>)	Tomate	Septo de borracha	Controle massal	Isca Tec
27 -Feromônio Platô p/ Lagarta militar	Lagarta do cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Algodão, amendoim, arroz, batata, cana- deaçúcar, milho, pastagens, soja sorgo, tomate e trigo	Septo de borracha	Coleta massal	Plato
28 - Iscalure Grafolita 30- Splat Grafo	Mariposa-oriental (<i>Grapholita molesta</i>)	Maçã e pêssego	Septo de borracha	Monitoramento	Isca Tec
29 - Iscalure lasiCydia	Bicho da maçã (<i>Cydia pomonella</i>)	Maçã	Septo de borracha	Monitoramento	Isca Tec
30 -Feromônio Platô p/ Lagarta Rosad	Lagarta-rosada (<i>Pectinophora gossypiella</i>)	Algodão	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Plato
31 - PBRope-L	Bicudo do algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Iharabras
32 -Feromônio	Bicudo do algodoeiro	Algodão	Septo de	Monitoramento	Plato

Platô p/ Bicudo do Algodão	(<i>Anthonomus grandis</i>)		borracha	populacional	
33 – Monitrap	Bicho do fumo (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Fumo armazenado	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Casa Bernardo
34 -Serricornin Fersol	Bicho do fumo (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Fumo armazenado	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Fersol
35 - Iscalure TML Plug	Mosca das frutas (<i>Ceratitis capitata</i>)	Citros, Goiaba, Manga, Mamão e Pêssego	Septo de borracha	Monitoramento populacional	Isca Tec
36 – Cetro	Mariposa-oriental (<i>Grapholita molesta</i>)	Maçã e pêssego	Pastilha	Monitoramento populacional	BASF
37 - Bio Bicudo	Bicudo do algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Sache	Monitoramento	Bio Controle
38 - Bio BM	Bicho mineiro do café (<i>Leucoptera coffeella</i>)	Café	Pastilha	Monitoramento	Bio Controle
39 - Bio Carambolae	Mosca da carambola (<i>Bactrocera carambolae</i>)	Carambola, citros, goiaba, jambo, manga	Septo de borracha	Monitoramento	Bio Controle
40 - Bio Diabrotica	Larva alfinete (<i>Diabrotica speciosa</i>)	Diversas	Sache	Monitoramento	Bio Controle
41 - Bio Helicoverpa	(<i>Helicoverpa spp</i>)	Milho, soja, algodão	Septo de borracha	Monitoramento	Bio Controle
42 – Bio Pseudoplusia	Lagarta falsamedideira (<i>Pseudoplusia includens</i>)	Soja, algodão, tomate, batata	Pastilha	Monitoramento	Bio Controle
43 - Iscalure BW 10	Bicudo do algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	Algodão	Septo de borracha	Monitoramento	Isca Tec

44 – Lasitrap	Bicho do fumo (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Fumo	Pastilha	Controle populacional	Tecnocell Agroflorestal Ltda.
45 – Pectichem	Lagarta-rosada (<i>Pectinophora gossypiella</i>)	Algodão	Septo de borracha	Monitoramento	Bio Controle
46 – Biogenol	Mosca da carambola (<i>Bactrocera carambolae</i>)	Carambola, citros, goiaba, jambo, manga	Sache	Monitoramento	Bio Controle
47 - Splat ME	Mosca da carambola (<i>Bactrocera carambolae</i>)	Carambola, citros, goiaba, jambo, manga	Pasta	Monitoramento	Isca Tec

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 dentre outros.

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 frequentemente apresentam diferença de volatilidade;

4- Fundamentalmente, o liberador não pode ser nocivo ao meio ambiente (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001).

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 (SUCKLING, 2000).

3.9 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Índice monográfico Rincoforol – R02. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/q-r-s/4506json-file-1/view>. Acesso: 10 jul. 2021.

AI, Y.; JANE, J.L. Gelatinization and rheological properties of starch. **Starch/Stärke**, v. 67, n. 3-4, p. 213-224, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201400201>. Acesso em: 10 abr. 2021.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898-1914, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>Get rights and content. Acesso em: 22 ago. 2020.

AMOOGHIN, A. E.; OMIDKHAH, M.; KARGARI, A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimids 5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 364-379, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.070>. 20 ago. 2021.

An analysis of European plastics production, demand and waste data. **Plasticseurope**. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2015.aspx>. Acesso em: 17 out. 2019.

ANSARI, L.M.S. **Aplicação de zeólitos hierárquicos a reações de oxidação catalítica sob ação de radiação micro-ondas**. Dissertação de mestrado – Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa-PT, 2019, 80f. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/bitstream/10400.21/12091/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2021.

ARLETTI, R.; GIGLI, L.; DI RENZO, F.; QUARTIERI, S. Evidence for the formation of stable CO₂ hydrates in zeolite Na-Y: Structural characterization by synchrotron X-ray powder diffraction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 248-255, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.046>. Acesso: 20 abr. 2021.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; KAZEMIAN, H. Permeation of single gases through TEG liquid membranes modified by Na-Y nano-zeolite particles. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 120-125, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.029>. Acesso em: 18 mai. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE ÓLEO DE PALMA (ABRAPALMA). Retrospecto e Projeções da Palma de Óleo no Brasil. 2018. Disponível em: http://www.abrapalma.org/pt/wp-content/uploads/2018/12/Resumo_Relatorio_2018-2.pdf Acesso em: 29 jul. 2021.

ASTM Designation D 6400-99 - **Standard Specification for Compostable Plastics.** West Conshohocken, EUA: ASTM, 1999.

AUTA, M.; HAMEED, B.H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 502-509, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.017>. Acesso em: 10 fev. 2021.

BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522–1529, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>. Acesso em: 10 fev. 2021.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption.** Boca Raton: CRC Taylor & Francis, p. 497, 2005.

BASF. **Product information Ecoflex F BX 7011**, 2009. Disponível em: <http://www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 20 out. 2019.

BILIADERIS, C. G., & GALLOWAY, G. Crystallization behavior of amylose-V complexes: Structure-property relationships. **Carbohydrate Research**, v. 189, p. 31-48; 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(89\)84084-4](https://doi.org/10.1016/0008-6215(89)84084-4). Acesso: 22 out. 2020.

BOARI, A.J.; GOMES JÚNIOR, R.A.; TINÔCO, R.S.; PINA, A.J.A. **Anel-Vermelho da Palma de Óleo.** Belém: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. Disponível em: http://www.abrapalma.org/pt/wp-content/uploads/2016/12/Anel_Vermelho_Embrapa.pdf. Acesso em: 01 ago. 2021.

BOSCHETTO, D.L.; LERIN, L.; CANSIAN, R.; CASTELLÃ PERGHER, S.B.; LUCCIO, M.D. Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 210-216, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.111>. Acesso em: 05 ago. 2021.

BRAINER, M.S.C.P.; XIMENES, L.F. Produção de coco - soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste. **Caderno Setorial Etene**, v. 5, n. 127, 2020. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482dspace/bitstream/123456789/387/1/2020_CDS_127c.pdf. Acesso em: 30 jul. 2021.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010 – 2030**. Ed. rev. e atual. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, p. 438, 2010.

CHANG, P.R.; QIAN, D.; ANDERSON, D.P.; MA, X. Preparation and properties of the succinic ester of porous starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p.604-608, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.001>. Acesso em: 25 fev. 2021.

COOK, S.M.; KHAN, Z. R.; PICKETT, J.A. The use of push-pull strategies in integrated pest management. **Annual Review of Entomology**, v. 52, p. 375. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.116/annurev.ento.52.110405.091407>. Acesso em: 20 mar. 2021.

CORRADINI, E. *et al.* **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa instrumentação agropecuária, p. 27. 2007.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326-334, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.013>. Acesso em: 26 mar. 2021.

DUARTE, A. G.; LIMA, I. S. Eficiência de diferentes taxas de liberação do feromônio de agregação na captura de *Rhynchophorus palmarum*, L. (Coleóptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, p. 217-221, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2001000200003>. Acesso em: 20 jun. 2021.

DUBININ, M.M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**, v. 17, p. 505-506, 1979.

DURAL, M.U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S.K.; KATSAROS F.K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77-85, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.038>. Acesso em: 21 out. 2019.

EUROPEAN COMMISSION. **Proposal for a directive of the european parliament and of the council on the reduction of the impact of certain plastic products on**

the environment, 2018. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A52018PC0340>. Acesso em: 20 out. 2019.

FAO. 2011. **World Production**. Disponível em: www.faostat.org.br. Acesso em: 15 out. 2019.

FARIA, G. Embrapa avalia qualidade do óleo de palma produzido em Mato Grosso. **EMBRAPA**, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/58841213/embrapa-avalia-qualidade-do-oleo-de-palma-produzido-em-mato-grosso>. Acesso em: 28 jul. 2021.

FERREIRA, J.M.S. **Sistema de captura do *Rhynchophorus palmarum* com armadilha tipo PET**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/372359/sistema-de-captura-do-rhynchophorus-palmarum-com-armadilha-tipo-pet>. Acesso em: 20 ago. 2020.

FERREIRA, J.M.S.; MICHEREFF, F.M.; LINS, P.M.P. **Pragas do coqueiro: características, amostragem, nível de ação e principais métodos de controle**. In: FERREIRA, J.M.S.; MICHEREFF, M. (Ed.). Produção integrada de coco: práticas fitossanitárias. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2002, p.37-57.

FONSECA, L.M. **Produção de nanofibras de amido e carvacrol com atividades antimicrobianas e antioxidante**. Tese de doutorado – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS, 2020, 122f. Disponível em: http://www.repositorio.ufpel.edu.br/bitstream/prefix/6460/1/TESE_Laura_Martins_Fonseca.pdf. Acesso: 05 jul. 2021.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION STATISTICAL DATABASE (FAOSTAT). World Production. Roma, 2019. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx>. Acesso em: 27 jul. 2021.

ROEHLICH, P.L.; MOURA, A.B.D. CARVÃO VEGETAL: Propriedades físico-químicas e principais aplicações. **TECNOLOGIA E TENDÊNCIAS**, v. 9, n. 1, p. 1-19, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.25112/rtt.v9i1.1329>. Acesso em: 15 mai. 2021.

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

GLENN, G.M.; KLAMCZYNSKI, A.P.; TAKEOKA, G.; ORTS, W.J.; WOOD, D.; WIDMAIER, R. Scription and vapor transmission properties of uncompressed and compressed microcellular starch foam. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 7100-7104, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf020589g>. Acesso em: 05 mai. 2021.

GOLUB, L.M.; LEE, H. M.; LEHRER, G.; NEMIROFF, A.; MCNAMARA, T.F.; KAPLAN, R., RAMAMURTHY, N.S. Minocycline reduces gingival collagenolytic activity during diabetes. Preliminary observations and a proposed new mechanism of action. **Journal of Periodontal Research**, v. 18, p. 516-526, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0765.1983.tb00388.x>. Acesso em: 11 mai. 2021.

HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F.J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J.P.; LOGNAY, G.; The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnologie, Agronomie, Société and Environnement**, v. 15, n. 3, p. 459-470, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222110183_The_use_of_semiochemical_slow-release_devices_in_integrated_pest_management_strategies. Acesso em: 15 mai. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Produção agrícola municipal. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 27 jul. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE/LSPA. **Levantamento sistemático da Produção Agrícola**. Fortaleza: IBGE/GCEA-CE. Dezembro. Séries 2016, 2017 e 2018.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. 1985. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/57/4/article-p603.xml>. Acesso em: 4 jul. 2020.

JADHAV, S.R.; CHIOU, B-S.; WOOD, D.F.; DEGRANDE-HOFFMAN, G.; GLENN, G.M.; JOHN, G. Molecular gels-based controlled release devices for pheromones. **Soft Matter**, v. 7, p. 864-867, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C0SM00878H>. Acesso em: 14 ago. 2021.

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

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

JORGE, B.C. **Uso de nanofibras poliméricas como veículo para feromônio e inseticidas utilizados no manejo de *Grapholita molesta* (Lepidoptera: tortricidae)**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2016, 74f. Disponível em: https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/165106/0010_44494.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 19 abr. 2021.

LE CORRE, D.L.; ANGELLIER-COUSSY, H. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review. **Reactive & Functional Polymers**, v. 85, p. 97-120, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.020>. Acesso: 20 jul. 2021.

LEMOS, P.V.F.; CARDOSO, L.G.; SILVA, J.B.A.; SOUZA, C.O.; DRUZIAN, J.I. Structural and thermal investigations of starch polymers as matrices for retention of rhynchophorol aggregation pheromone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10138-7>. Acesso em: 15 mai. 2021.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001. Disponível em: <http://submission.quimica.nova.sbq.org.br/qn/qnol/2001/vol24n6/26.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2021.

MARTINS, C.R.; JESUS JUNIOR, L.A. **Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2014. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122994/1/Producao-e-comercializacao-Doc-184.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2021.

MENESES, A.T.; SANTOS, M.A.; MELO, L.L.A.; BRANDÃO, R.J.; SOLETTI, J.I.; GOULART, H.F. Estudo de liberação do Rincoforol adsorvido em carvão ativado do endocarpo do coco de dendê. **Diversitas Journal**, v. 6, n. 2, p. 2421-2436. Disponível em: <https://doi.org/10.17648/diversitas-journal-v6i2-1686>. Acesso em: 20 jun. 2021.

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

p. 478-485, 1990. Disponível em: <http://repositorio.bibliotecaorton.catie.ac.cr/bitstream/handle/11554/10551/A0789e04-07.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 jun. 2021.

MOREIRA, M. A. B.; ZARBIN, P. H. G.; CORACINI, M. D. A. Feromônios associados aos coleópteros-praga de produtos armazenados. **Química Nova**, v. 28, p. 472, 2005. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol28No3_472_18-RV04108.pdf. Acesso em: 15 mar. 2021.

MORI, K.; ISHIGAMI, K. Pheromone synthesis, CXLV. Synthesis of the Enantiomers of Rhynchophorol [(E)-6-Methyl-2-hepten-4-ol], the Male-Produced Aggregation Pheromone of the American Palm Weevil, *Rhynchophorus palmarum*. **Chemistry and Ecology**, n. 11, p. 1195-1198, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jlac.1992199201196>. Acesso: 18 jun. 2021.

MOURA, J. I. L.; BENTO, J. M. S.; SOUZA, J.; VILELA, E. F. Captura de *Rhynchophorus palmarum* (L.) pelo uso de feromônio de agregação associado a árvore-armadilha e inseticida. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 26, p. 69-73, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0301-80591997000100009>. Acesso em: 20 abr. 2021.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf010223o>. Acesso em: 12 mar. 2021.

NAVARRO, D.M.A.F.; MURTA, M.M.; DUARTE, A.G.; LIMA, I.S.; NASCIMENTO, R.R.; SANT'ANA, A.E.G. Aspectos práticos relacionados ao uso do rincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo. **Química Nova**, v. 25, p. 32-36, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100007>. Acesso em: 11 mai. 2021.

OEHLSCHLAGER, A.C.; PIERCE, H. D.; MORGAN, B.; WIMALARATNE, P. D. C.; SLESSOR, K. N.; KING, G. G. S.; GRIES, R.; BORDEN, J. H.; JIRON, L.F.; CHINCHILA, C. M.; MEXZON, R. G. Chirality and field activity of Rhynchophorol, the aggregation pheromone of the American palm weevil. **Naturwissenschaften**, New York, v. 79, p. 134-135, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01131543>. Acesso em: 20 jun. 2021.

OJEDA, M.; GRAU-ATIENZA, A.; CAMPOS, R.; ROMERO, A.A.; SERRANO, E.; MARINAS, J.M.; MARTÍNEZ, J.G.; LUQUE, R. Hierarchical Zeolites and their

Catalytic Performance in Selective Oxidative Processes. **Chemistry Europe**, v. 8, n. 8, p. 1328-1333, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201500124>. Acesso em: 20 mai. 2021.

OLIVEIRA, M.W.M. **Estudo da Ecologia Química do Percevejo Praga do Arroz *Oebalus poecilus* (Dallas, 1851): identificação, síntese e bioensaios em laboratório do feromônio sexual**. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2011. 122f. Disponível em: https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/10007/3/2011_MarcioWandreMoraisOliveira.pdf. Acesso em: 28 jul. 2021.

PLASTICS EUROPE. **Plastics – Plastics – the Facts 2018 An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2018. Disponível em https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf. Acesso em: 29 mar. 2019.

RAMOS, I.G. **Zeólitos como dispositivo de liberação prolongada de rincoforol**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2012, 175f. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/12650/1/Tese%20de%20doutorado%20%20Ingrid%20-%20VERS%C3%83O%20FINAL%20-%20UFBA.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2021.

ROCHAT, D.; GONZÁLEZ, V.A.; MARIAU, D.; VILLANUEVA, G.A.; ZAGATTI, P. Evidence for male-produced aggregation pheromone in American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 17, p. 1221-1230, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01402945>. Acesso em: 14 jul. 2021.

SANTOS, L.R.M.; SILVA, M.A.P.; MENEZES, S.C.; CHINELATTO, J.R.L.S.; LAM, Y. L. Creation of mesopores and structural re-organization in Beta zeolite during alkaline treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 260-266, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.032>. Acesso em: 20 mai. 2021.

SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, p. 937-942, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140170>. Acesso em: 14 jun. 2021.

Secretaria de Estado de Desenvolvimento Agropecuário e da Pesca (SEDAP).

Panorama agrícola do Pará – DENDÊ (cacho de coco), 2020. Disponível em: <http://www.sedap.pa.gov.br/content/dend%C3%AA>. Acesso em: 28 jul. 2021.

SEO, Y.-K.; HUNDAL, G.; JANG, I.T.; HWANG, Y.K.; JUN, C.-H.; CHANG, J.-S. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu (II)-trimesate mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 331-337, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.035>. Acesso em: 20 mar. 2021.

SHANI, A. Chemical communication agents (pheromones) in integrated pest management. **Drug Development Research**, v. 50, p. 400. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1098-2299\(200007/08\)50:3/4<400::AID-DDR22>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1098-2299(200007/08)50:3/4<400::AID-DDR22>3.0.CO;2-V). Acesso em: 10 out. 2020.

SHEM, P.M.; SHIUNDU, P.M.; GIKONYO, N.K.; ALI, A.H.; SAINI, R.K. Release kinetics of a synthetic tsetse allomone derived from waterbuck odour from a Tygon silicon dispenser under laboratory and semi field conditions. **American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences**, v. 6, p. 625-636, 2009. Disponível em: <https://bityli.com/hoDp3>. Acesso em: 20 ago. 2021.

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

SILVA, J.B.A.; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J.I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 14-19, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02710.x>. Acesso em: 10 fev. 2021.

Sindicato Nacional dos Produtores de Coco do Brasil (SINDCOCO). Boletim Conjuntural - Importações de coco ralado e de água de coco. Novembro de 2017; Novembro de 2018. Disponível em: <http://www.sindcoco.com.br>. Acesso em: 01 nov. 2019.

SMEDT, C.; SPANOGHE, P.; BISWAS, S.; LEUS, K.; VAN DER VOORT, P. Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions. **Adsorption**, v. 21, p. 243-254, 2015. Disponível em: https://periodicos.ifal.edu.br/diversitas_journal/article/view/1686/1401. Acesso em: 14 mai. 2021.

SOUZA, N. D.; AMODEI, J. B.; XAVIER, C. N.; DIAS JUNIOR, A. F.; CARVALHO, A. M. Estudo de caso de uma planta de carbonização: avaliação de características e qualidade do carvão vegetal visando uso siderúrgico. **Floresta e Ambiente**, v. 23, p. 270- 277, 2016. Disponível em: [https://doi.org/ 10.1590/2179-8087.106114](https://doi.org/10.1590/2179-8087.106114). Acesso em: 15 mar. 2021.

STAWSKI D. New determination method of amylose content in potato starch. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 77-78, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.009>. Acesso em: 12 jul. 2021.

SUCKLING, D.M. Issues affecting the use of pheromones and other semiochemicals in orchards. **Crop Protection**, v. 19, p. 677-683, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0261-2194\(00\)00090-9](https://doi.org/10.1016/S0261-2194(00)00090-9). Acesso em: 20 jul. 2021.

TALPUR, M. Plastic pollution in Pakistan. **The Express Tribune**. 2018. Disponível em: <https://tribune.com.pk/story/1732444/6-plasticpollution-pakistan-opinion/>. Acesso em: 18 jun. 2021.

TAUFIK, D.; REINDERS, M.J.; MOLENVELD, K.; ONWEZEN, M. The paradox between the environmental appeal of bio-based plastic packaging for consumers and their disposal behaviour. **Science of the Total Environment**, v. 705, n. 25, p. 135-820, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135820>. Acesso: 20 mai. 2021.

TJANDRAATMADJA, G.F.; BURN, L.S.; JOLLANDS, M.C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 435-448, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00179-9). Acesso em: 17 abr. 2021.

UZUNOVA, E.L.; NIKOLOV, G.S.; J. DFT Study of Zeolite LTA Structural Fragments: Double Four-Member Rings of Oxygen-Bridged Silicon and Aluminum Atoms. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 22, p. 5302-5306, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp993827s>. Acesso em: 04 fev. 2021.

VANDEPUTTE, G.E.; DELCOUR, J.A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 245-266, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.003>. Acesso em: 17 abr. 2021.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. **Polymers for**

Advanced Technologies, v. 28, n. 1, p. 20-27. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pat.3847>. Acesso em: 20 jun. 2021.

VIEIRA, R.L.D. **Amido de trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*): caracterização e efeitos das modificações físicas nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas**. Tese de doutorado – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, 2020, 103f. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/3188/1/Renata%20Leia%20Demario%20Vieira.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2021.

WANG, G.; AO, Q.; GONG, K.; WANG, A.; ZHENG, L.; GONG, Y.; ZHANG, X. The effect of topology of chitosan biomaterials on the differentiation and proliferation of neural stem cells. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 9, p. 3630-3639, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.03.039>. Acesso em: 17 jun. 2021.

WELTER, S.C.; PICKEL, C.; MILLAR, J.G.; CAVE, F.; STEENWYK, R.A.; DUNLEY, J. Pheromone mating disruption offers selective management options for key pests. **California Agriculture**, v. 59, p. 16-22, 2005. Disponível em: Acesso em: 19 jun. 2021. Disponível em: <https://bitly.com/yHiEW>. Acesso em: 20 jul. 2021.

WENG, Y.X.; JIN, Y.J.; MENG, Q.Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y.Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918-926, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2013.05.001>. Acesso em: 12 mai. 2021.

WORLD ECONOMIC FORUM. The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics, 2016. Disponível em: http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf. Acesso em: 11 jul. 2019.

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

ZHANG, D.H.; YUWEN, L.X.; PENG, L.J. Parameters Affecting the Performance of Immobilized Enzyme. **Journal of Chemistry**, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/946248>. Acesso em: 20 ago. 2021.

4 CAPÍTULO II

Artigo 1

DEVELOPMENT OF MEMBRANES COMPOSED OF POLY(BUTYLENE ADIPATE CO TEREPHTHALATE) AND ACTIVATED CHARCOAL FOR USE IN A CONTROLLED RELEASE SYSTEM OF PHEROMONE

4.1 RESUMO

Membranes composed of poly (butylene adipate co-terephthalate), PBAT, and activated Charcoal (80:20%) were produced with a double screw extruder and their thermal, morphological, mechanical and structural properties were evaluated. The thermogravimetric analyzes of the membranes showed that there was no change in the decomposition temperatures of the polymer added with charcoal, with the first occurrence between 340–400 °C related to PBAT and the second between 465 and 612 °C related to charcoal. The micrographs of the PBAT membrane presented compact matrix without appreciable defects. For the sample of PBAT:Charcoal it was observed that the charcoal was dispersed in the matrix of the polymer, with some agglomerates and presence of cavities. It was also observed an increase of 120.24% in the barrier property evidenced by the water vapor permeability (PVA) test in relation to the PBAT membrane. This increase may be due to the presence of the wells and clusters observed in the microscopies. The PBAT:Charcoal membrane, despite having presented alteration in the mechanical properties due to the addition of the charcoal, demonstrated good properties, making the process possible. The PBAT:Charcoal membranes presented promising results indicating that these matrices can be used as packaging materials in the industry for improving safety and prolonging the shelf life of the packaged product. The application of pheromones for pest management requires a constant releaser of the active during the capture period of the insect. In addition, for efficient use, the pheromone must be protected from climatic factors. The permeation studies of rhynchophorol through the membranes presented releaser rates similar to the systems found in the literature, with an increase in the life of the pheromone, possibly generating a lower cost of baits for the farmer.

Keywords: *Rhynchophorus palmarum*; Rhynchophorol; Black palm weevil; Dispensers; Agroindustrial residues.

Artigo publicado em 2019

Revista: Journal of Polymers and the Environment

doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01471-6>

4.2 INTRODUCTION

Brazil is the fourth largest producer of coconuts in the world (*Cocos nucifera* L.), behind only Indonesia, the Philippines and India. It distinguishes itself from the Asian countries by the intense commercialization of the water extracted from the green coconut. Another species of great importance in Brazilian agriculture is palm (*Elaeis guineensis*) from which the palm oil is extracted, a raw material widely used in the food, cosmetics and biofuel industry [1].

The South American palm weevil, *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), is a primary pest of palms cultivated for food or for ornamental purposes in the Americas [2, 3]. This beetle directly damages palms because females lay their eggs in palm crowns, and the hatched larvae then feed on meristematic tissue, preventing palms from producing new fronds. However, it also causes indirect damage as a vector of the oomycete *Phytophthora palmivora* Butler (Peronosporales: Pythiaceae), which is the causal agent of bud rot disease, and of the nematode *Bursaphelenchus cocophilus* (Cobb) (Tylenchida: Aphelenchoididae), which is the causal agente of the red ring disease [4, 5].

By the words the species *R. palmarum* has as its main constituent the aggregation pheromone Ryncoforol (2-methyl-5 (E) heptene-4-ol). Pheromones (*semiochemicals*) are chemical substances that allow the mutual and sexual recognition of individuals of the same species. These are used commonly for capturing adult weevils in ecological monitoring and mass trapping programs due to they cause attraction and death or sexual confusion [4–6].

To the detriment of the application of chemical compounds, the pheromones do not promote damages to the environment and the man. This fact fits perfectly in the current context where the use of natural and non-toxic substances is valued,

seeking less aggressive forms in all sectors of the producer market [7]. For the use of pheromone technology there is a need for dispensers to release it at a suitable rate throughout the plant growing in order to capture the insects. For this purpose devices composed of synthetic plastics, which normally have a high resistance to degradation and remain in the field for years, result environmental problems [8] are used. New commercial polymers based on renewable resources or degradable petroleum products are being developed with the aim of minimizing the impact of the large volume of discarded plastics in nature [9, 10].

The PBAT is an example of this new class of materials. It is a polymer that, despite being synthesized from petroleum derivatives, is biodegradable, since it meets the specifications of ASTM D6400 of compostable plastic. Their processing conditions and mechanical properties allow to successfully replace conventional polymers [11–13]. This polymer allows the incorporation of several materials, with the aim of improving its functionality.

Activated charcoal is a material that has a specific porosity. According to the average pore size, Dubinin [14] classifies charcoal into three categories: micropores (<2 nm), Mesopores (2–50 nm) and Macropores (>50 nm). This material has the ability to selectively collect gases, liquids or impurities within its pores, promoting excellent clarification, deodorization and purification of liquids or gases [15, 16]. Their use is a convenient way to reuse tons of waste and turn them into a source of raw material [16].

The adsorption process is composed of three stages: macro transport that is the movement of the organic material through the macroporous system of the activated carbon; micro transport which is the movement of organic material through the mesoporous system and micropore activated carbon; and physical entrapment of the organic material on the surface of the activated carbon in mesopores and micropores [14, 15, 17, 18].

The incorporation of charcoal into the PBAT can improve its functionality, resulting in a matrix system such as pheromone dispensers, with maintenance of total biodegradability. This system formed by the plastic film impregnated by the active can still act as a modulating agent of the liberator over a period [19].

To date, few studies have been devoted to the evaluation or development of pheromone-releasing materials. These devices can be produced in various formats, such as septa, capsules, sachets and various synthetic materials, Always being added volatilization regulators [19].

The use of blends of PBAT and charcoal may represent a viable alternative for the elaboration of pheromone baits, since they have porosity and expected degradability. In this context, the present work had as objective to develop PBAT membrane incorporated with activated charcoal and to evaluate the applicability as a pheromone releaser.

4.3 MATERIALS AND METHODS

4.3.1 Materials

The PBAT polymer was purchased from Basf (Ludwigshafen, Germany) under the tradename Ecofex[®]. Powder activated charcoal was purchased from SYNTH[®]. The rhynchophorol, model pheromone used in this work, was donated by Interacta Química Ltda (Maceió, Brazil).

4.3.2 Preparation of Membranes

For the elaboration of the membranes, 20 g of activated charcoal was mixed to 80 g of PBAT and processed in replicates with triplicates, in AX plastic double-screw extruder (model DR1640). The thread speed was 60 rpm. The temperature program of zones 1 through 8 was 80, 120, 130, 130, 140, 140, 145 and 145 °C, respectively. The temperature in the fat die was 130 °C. The membranes were named PBAT and PBAT:Charcoal.

4.3.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)

To determine the thermal events of mass loss the thermal analyzer (Perk Elmer, Pyris 1 TGA, USA) was used. The equipment operated a flow of 50 mL min⁻¹

of N₂. Approximately 5 mg of the samples were weighed and subjected to a temperature range of 25–900 °C, at a heating rate of 10 °C min⁻¹. The sample weights were monitored throughout the analysis.

4.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The micrographs were obtained using a scanning electron microscope (Tescan, VEGA 3 LMU, CR), with voltage set to 5 kV. The samples were covered with a thin layer of gold and observed. For the cross section analysis, the samples were initially immersed in liquid nitrogen, cryofractured and then covered with gold.

4.3.5 Mechanical Properties of Membranes

The membranes were characterized by mechanical tensile tests according to ASTM D-882-02 [20]. Initially the membranes were cut into rectangular specimens (25 mm wide and 100 mm long). Rectangular test specimens were measured for thickness using a digital micrometer (Digimes, Outside Micrometer model) of fat tip (0–25 mm, 0.001 mm of resolution) by averaging 10 random measures in different parts of the same sample. The specimens were mounted between the claws of the universal mechanical testing machine (EMIC, DL-200, BR) with load cell of 500 N, at a distance of 50 mm and the tensile test was performed at a speed of 500 mm min⁻¹. Young's modulus (E), tensile strength limit (TSL) and elongation (ε) were determined.

4.3.6 X-ray Diffraction (XRD)

The diffraction patterns of the samples were obtained by X-ray diffractometer (Shimadzu, XRD-6000, USA), using CuKα radiation generated at 40 kV and 30 mA, with a scan speed of 2° min⁻¹ and a step of 0.02° in the range of 5° to 80° 2θ, using divergence, scattering and reception slits of 0.5°, 0.5° and 0.3 mm, respectively. The relative crystallinity index (CI) was quantitatively estimated as proposed by Hayakawa and colleagues Katsuyuki et al. [21] according to Eq. 1:

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

where A_c is crystalline area, and A_a is amorphous area under the curve corresponding to the crystalline portion on the diffractogram in diffractogram.

4.3.7 Apparent Opacity

The apparent opacity of membranes was determined in a Lambda Perkin Elmer spectrophotometer. The membranes were cut into squares and adhered to the inner wall of the cuvette so as to be positioned perpendicular to the light beam. An empty cuvette was used as reference. The opacity was calculated for each membrane in 600 nm of wavelength Park et al. [22] according to Eq. (2):

$$Opacity = \frac{A_{600}}{T} \quad (2)$$

where A_{600} is Absorbance in 600 nm, and T is thickness of membrane (nm).

4.3.8 Moisture

Moisture was obtained by drying in the infrared (AND MX-50, Japan), with intensity of the radiation emitted so that the sample reached 110 °C.

4.3.9 Water Activity (a_w)

The measurements of water activity (a_w) of membranes were carried out in Lite Aqualab equipment (USA). Pure water (a_w : 1.000±0.001) and LiCl (a_w : 0.500±0.015) were used as standard. The samples were kept to 60% RH and 25 °C.

4.3.10 Water Vapor Permeability (WVP)

The ASTM method E96/E96 M [23] with some modifications was used to measure WVP of the membranes. In plastic cell 15 g of anhydrous calcium chloride was added. These containers were hermetically sealed with the membranes

produced leaving a circular area for permeation of 1.96 mm² and transferred to desiccator chamber containing saturated solution of CaCl₂ (average of 25.7 °C and 63.6% of RH). The mass of cell was recorded in two daily weightings until obtaining a constant mass. The mass gain, associated to humidity permeated through the membrane, in function of time was graphically represented. The correspondent points to linear stretch were used to calculate de water vapor transmission rate (WVTR), and water-vapor permeability (WVP), according to Eqs. (3) and (4) respectively:

$$WVTR = \frac{g}{tA} \quad (3)$$

where g/t is the slope of cell weight change plotted as a function of time (g/h), and A is area of the membrane where water vapor can permeate (m²);

$$WVP = \frac{WVTR \cdot e}{ps(RH_1 - RH_2)} \quad (4)$$

where WVTR is the water vapor transmission rate obtained (g/h.m²), e is average thickness of the sample (mm), ps is vapor pressure difference (mmHg); RH_1 and RH_2 are the relative humidity values in the desiccators and in the permeation cell (expressed in fraction), respectively.

4.3.11 Interaction Between Rhynchophorol and Charcoal

The interaction between rhynchophorol and charcoal was evaluated through adsorption, followed by recovery of pheromone after period of 1, 30 and 60 days with the charcoal.

For the rhynchophorol adsorption process in charcoal, approximately 50 mg of charcoal and about 7.5 mg of rhynchophorol were transferred to a glass tube. The tube was sealed and the suspension agitated during 1 min. Then, the rhynchophorol-charcoal system obtained was kept at rest during the determined time, under 25 °C of temperature.

To measure the recovery of rhynchophorol, 2 mL of n-hexane (analytical grade, Mallinckrodt) were added to glass tube containing the rhynchophorol-charcoal system. Then, the tube was sealed, agitated during 1 min, kept at rest for 4 h and agitated again during 1 min. The suspension was filtered using a nylon membrane (0.45 μm , 13 mm, Allcrom). Separation were accomplished on a capillary column type ELITE - 5MS (Perkin Elmer), dimensions 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μM . The carrier gas was helium at a flow rate of 1 mL min⁻¹; injection volume=1 μL . The split was set to 1:50 mL min⁻¹ (150 °C). The oven conditions consisted in a temperature hold of 3 min at 50 °C, followed by heating at 10 °C min⁻¹ until 210 °C and other temperature hold of 1 min at 210 °C.

4.3.12 Difusion of Rhynchophorol Through Membranes

The difusion profile of the pheromone through the membranes was made in a greenhouse with constant ventilation of 7.2 km h⁻¹, and monitored through a Minipa anemometer (MDA-20, China); mean temperature of 34.9 °C \pm 2.4 °C and relative air humidity of 54.4% \pm 13.6%, monitored by a Minipa thermohyrometer (model MT-241). About 0.62 g of pheromone were packed in glass tubes containing 0.5 cm diameter hole in the cap where the membranes were arranged for difusion of the rhynchophorol. About 0.62 g of pheromone were packaged in glass tubes with a 0.5 cm hole in the cap where the membranes were arranged for difusion of rhinocophorol. The analyzes were done in triplicate and the measurements were performed daily, weighing the samples in analytical balance Shimadzu (AY220, Philippines) for 65 days. The control samples were tubes with 0.5 cm hole, but without membrane.

4.3.13 Statistical Analysis

The Shapiro-Wilk test was used to verify the normality of the data. Parametric tests were applied to the data with normal distribution. The t-Test was used to compare two groups and Analysis of Variance (ANOVA) was used to verify difference between three or more groups in independent samples, followed by Tukey's Honestly

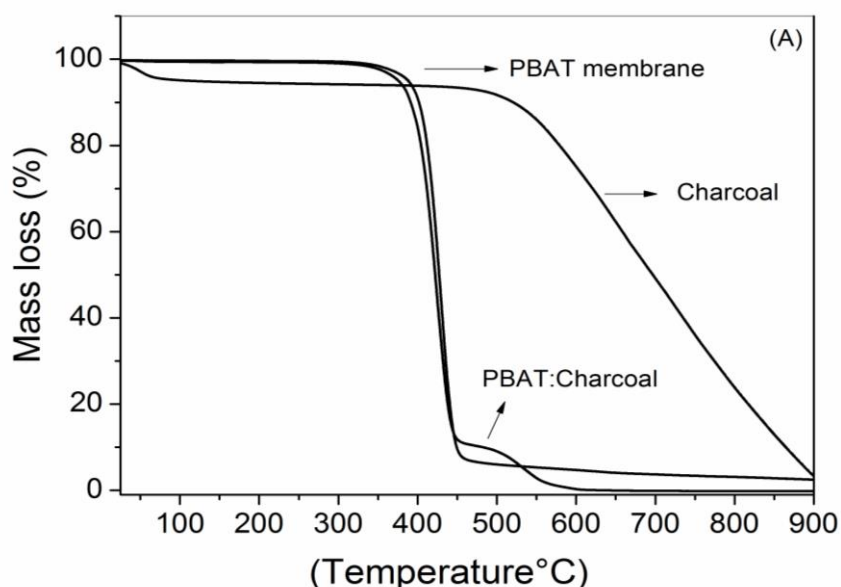
Significant Difference (HSD) Test for multiple pairwise comparison, at a level of 95% significance.

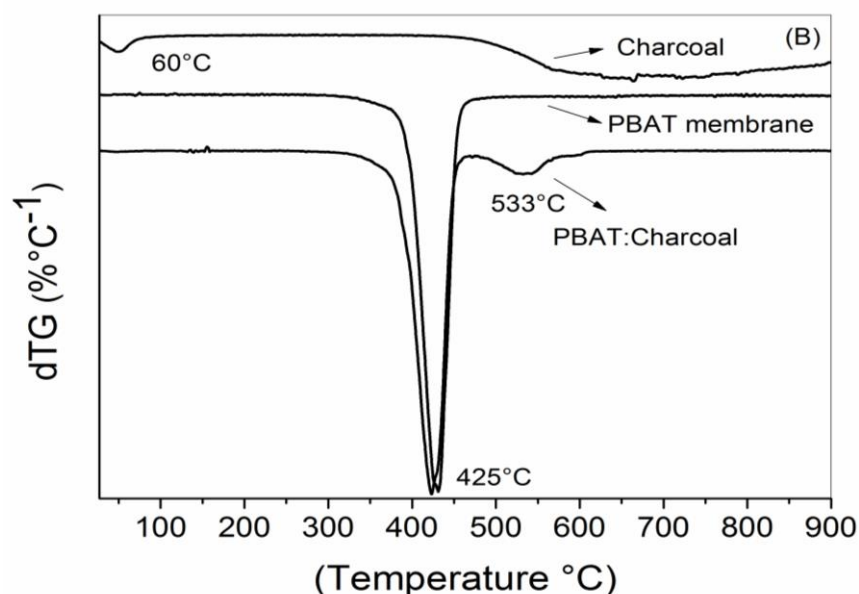
4.4 Results and discussion

4.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

The thermogravimetric analysis was used to monitor the thermal stability of the activated charcoal and the influence of the addition of the charcoal on the thermal behavior of the PBAT membranes. Figure 1 shows the TG and dTG curves obtained for the pure charcoal. Two thermal events are observed: the first begins at a temperature of 25 °C, characterizing the loss of moisture and adsorbed gases and ending at close to 104 °C. This event attributed to dehydration represents a loss of mass of 5% associated with the evaporation of water. The decomposition event of the active carbon began at a temperature of about 456 °C. As the temperature increased the material was being degraded. This event is related to the burning of charcoal.

Fig. 1 - Curves TG (a) and dTG (b) of samples charcoal, membrane PBAT pure and membranes PBAT:Charcoal.





The PBAT membrane showed a single decomposition step between 328–474 °C (Tonset). This profile is compatible with the curve obtained by Olivato et al. [24] and Ibrahim et al. [25]. In the PBAT:Charcoal membrane (80:20 m/m) two decomposition events were observed: the first between 340–400 °C characteristic of PBAT and the second at 465–612 °C of charcoal.

4.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 2 shows the morphologies of the PBAT and PBAT:Charcoal (80:20 m/m) membranes. The PBAT membrane (Fig. 2a) was presented as a compact matrix, with no appreciable defects. The membranes containing PBAT:Charcoal (Fig. 2b) showed particles of charcoal on the surface, provided a greater roughness to the surface of the membranes.

Scanning electron microscopy of the cross section of the samples showed that the charcoal particles were distributed in the polymer matrix, without sedimentation. The microscopy obtained from the PBAT:Charcoal membrane illustrates this observation (Fig. 3b). The presence of cavities can also be observed in the charcoal membrane, a fact that may have occurred due to the expansion of the pore air of the charcoal by heating in the extruder die and its entrapment in the

cooling. This was also observed for porous material in membranes composed of polypropylene and zeolite by Özmihçi et al. [26].

Thicknesses and Mechanical Properties of Membranes Through of the measurements made with micrometer, it was possible to observe that there was no significant difference ($P > 0.05$) in the thicknesses between the membranes of PBAT and PBAT:Charcoal indicating a stable production process. The results of the mechanical properties of the membranes are presented in Table 1.

The Young's modulus (E) corresponds to the ratio of the tensile stress to the corresponding strain, determining the stiffness of the developed polymers. It is the most used measure for the selection of materials with higher mechanical properties [27]. The addition of charcoal to the PBAT caused an increase in membrane stiffness resulting in a significant change ($P < 0.05$) in the Young (E) modulus (Table 2). This implies an increase of approximately 35.6% in this parameter comparing with the pure PBAT membrane.

Fig. 2 - Scanning electron microscopy obtained for the samples: a membrane PBAT pure and b membrane PBAT:Charcoal.

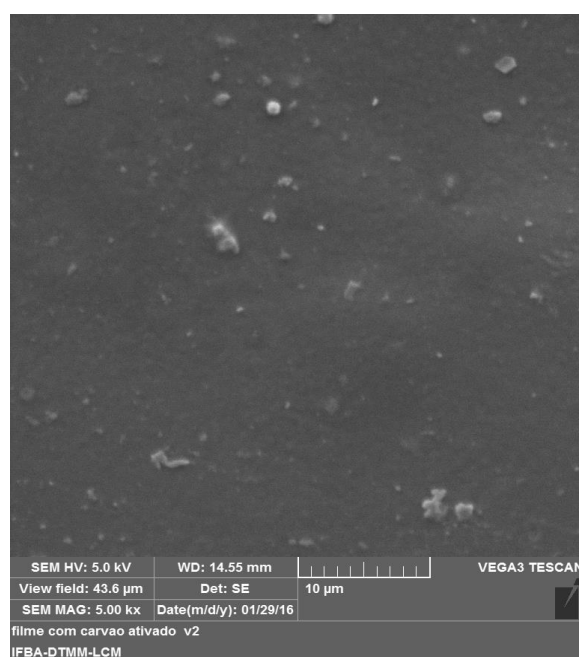
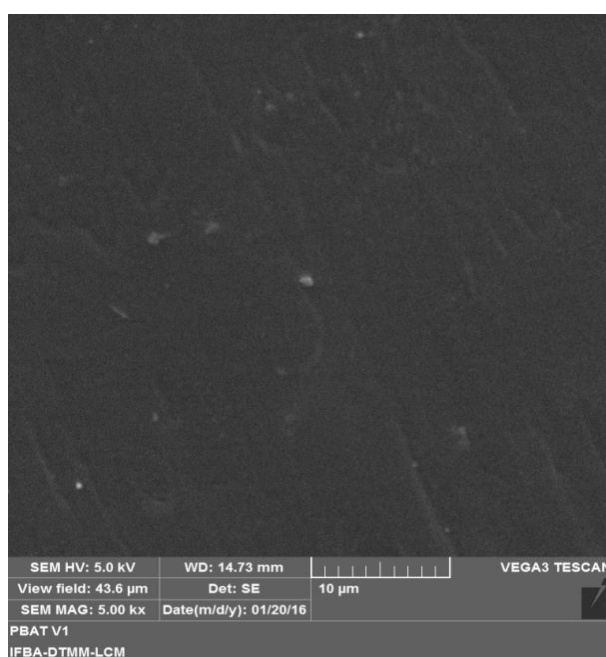
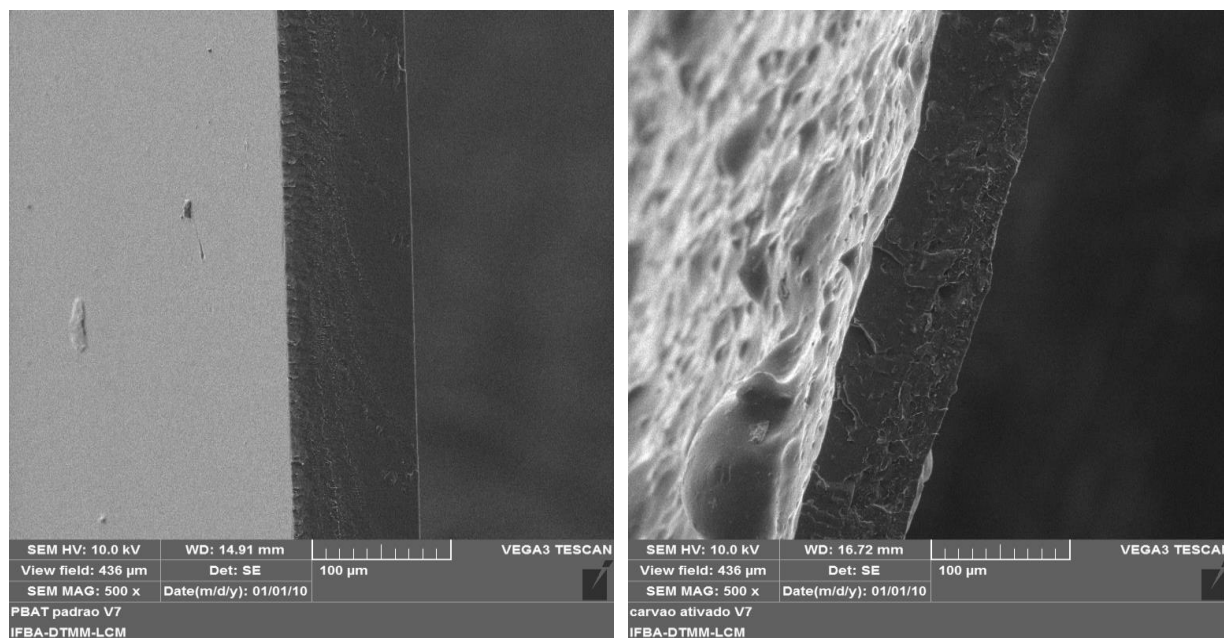


Fig. 3 - Scanning electron microscopy of the cross section obtained for the samples: a membrane PBAT pure and b membrane PBAT:Charcoal.



Significant changes were also observed in the tensile strength limit, with a 45.3% increase between the PBAT and PBAT:Charcoal membranes as a function of the incorporation of the charcoal. Increasing the addition of well dispersed crystalline particles increases the stiffness of the composite, resulting in increased material stress. The elongation at rupture is a measure of flexibility that is defined as the ability of the film to deform before breaking [28].

Table 1 - Thickness, Young's modulus (E), tensile strength limit (LRT) and elongation until rupture (ϵ) of pure PBAT and PBAT: Charcoal membranes.

Membrane	Thickness (mm)	E (MPa)	LRT (MPa)	ϵ (%)
PBAT	0.091 ± 0.003^b	$44.3 \pm 1,2^b$	9.8 ± 0.5^b	421.3 ± 2.11^a
PBAT:Charcol	0.094 ± 0.004^a	$60.1 \pm 2,2^a$	14.3 ± 1.3^a	334.7 ± 3.76^b

The values with the same letter in the same column indicate that there is no statistically significant difference ($P < 0.05$).

Table 2 - Opacity, moisture, water activity (a_w) and (WVP) of pure PBAT and PBAT:Charcoal membranes.

Membrane	Opacity (%)	Moisture (%)	a_w	WVP (g.mm/h*m ²)
PBAT	0.55 ± 0.002 ^b	1.02 ± 0.3 ^b	0.547 ± 0.01 ^a	3.54 ± 2.76x10 ^{-9b}
PBAT:Charcol	8.83 ± 0.005 ^a	1.49 ± 0.5 ^a	0.484 ± 0.02 ^a	7.79 ± 4.35x10 ^{-10a}

The values with the same letter in the same column indicate that there is no statistically significant difference ($P < 0.05$).

The reduction in elongation until rupture (ϵ) of PBAT:Charcoal membrane was 20.55%. This reduction may be due to the presence of clusters of charcoal. Even at lower concentrations, when the interactions with the charcoal are less expressive, they may cause local disorganization in the packaging of the polymer chain of the PBAT causing the membrane to become more fragile near the points where these clusters meet [29].

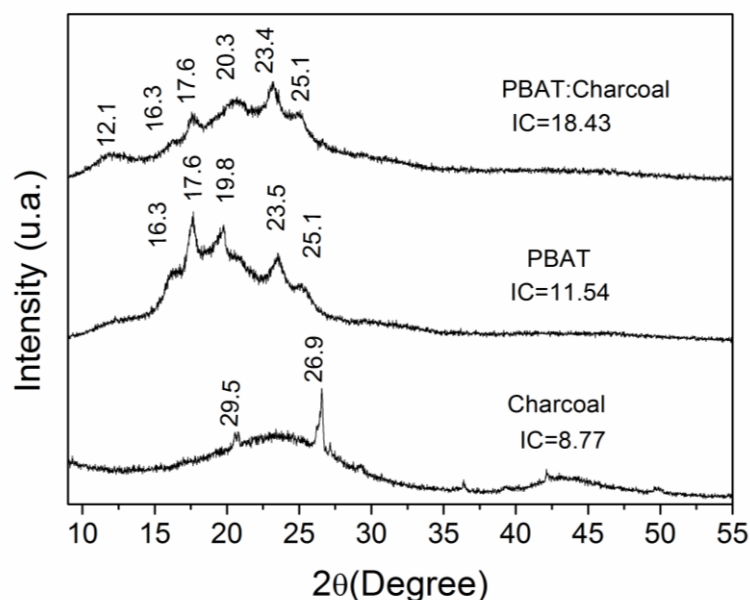
4.4.3 X-ray Diffraction (XRD)

The X-ray diffraction of the activated charcoal sample (Fig. 4) showed a peak at 26.6° with greater intensity, indicative of this quartz characteristic, possibly of the precursor material used in the process, also revealing less intense peaks indicating some crystallinity of 8.77%.

The peaks 12.1°, 16.3°, 17.6°, 19.8°, 23.5° and 25.1° present on the PBAT membrane are characteristic of the crystalline phase of approximately 11.54% of this polymer [11, 30]. These peaks are also observed in the PBAT:Charcoal membranes (Fig. 4), suggesting that there was no significant change in the crystal structure of PBAT with changes in peak interactions with the addition of charcoal. However, additional charcoal-related peaks were not observed in the PBAT:Charcoal membrane indicating the dispersion of this material in the membranes.

Addition of the charcoal gave greater membrane crystallinity. The increase in crystallinity with the addition of charcoal was 6.89%. This fact, compared to the PBAT membrane indicates good homogeneous dispersion of charcoal in the polymer.

Fig. 4 - X-ray diffraction and crystallinity index of PBAT and PBAT:Charcoal emembranes samples.



4.4.4 Apparent Opacity, Moisture and Water Activity (a_w)

Significant differences ($P > 0.05$) were observed for the opacity between the PBAT membrane and PBAT:Charcoal (Table 2). The PBAT membrane presented a lower opacity in relation to the membrane and PBAT:Charcoal. This was already expected because the charcoal has a dark color and pigment capacity. This causes an increase in opacity, that is, it has the ability to prevent the transmission of light through the matrix in which they are dispersed [31]. This elevation may also be related to the increased crystallinity observed for the added charcoal membrane.

When the crystallites of the polymers have a diameter smaller than the wavelength of the incident light, the material will be transparent. Then, the lower the crystallinity, the less its transparency and consequently the greater its opacity [32]. The presence of water in the form of vapor causes expansion and formation of small air bubbles, increasing the opacity of the membranes [22].

Roughness is another parameter that must be considered in relation to the opacity, because it can divert the light emitted to the membranes. The morphological

analysis (Fig. 3) revealed the increase of roughness on the surface of the membrane as a function of the addition of charcoal and this factor may contribute to the increase of opacity. In general, opacity offers a photoactivity as an efficient protection to the system, capable of absorbing much of the incident radiation, including UV [32]. Opacity is an important property for membranes that will be used in coatings or packaging that can protect against photodegradation by increasing the stability of the product.

The moisture values reached a maximum of 1.49% for the PBAT:Charcoal membrane (Table 2) and were not represented by any peak in the dTG of the membranes. This increase in the moisture content of the PBAT:Charcoal membrane can be explained by the presence of charcoal channels and cavities that can house water molecules, leaving them chemically bound [12].

Despite the small increase observed in moisture as a function of the addition of charcoal, the water activity tended to decrease, indicating that the adsorbed water remains immobilized in the pores of the charcoal, being unavailable for chemical reactions. The importance of reducing or removing moisture in the membranes of PBAT:Charcoal is that the water molecules occupy the active surface of the charcoal reducing the activity of the reactions that this material is capable of producing.

PVA increased with the addition of the charcoal to the pure PBAT membrane. The increase in water permeability to the PBAT:Charcoal membrane may be due to the presence of the formed cavities and the agglomerates. The water molecules have greater ease of flow through the larger diameter channels, rather than the polymer matrix (hydrophobic).

4.4.5 Interaction Between Rhynchophorol and Charcoal

The charcoal is known not only because of its adsorbent properties but also due to being an efficiently catalyst for catalytic cracking [33]. Therefore, in order to guarantee the integrity of the rhynchophorol during contact with membrane, the study of the interaction between pheromone and charcoal was carried out.

The percentage of rhynchophorol recovery after charcoal adsorption was 94.5%; 48.3%; and 14.8% after 1, 30 and 60 days of contact, respectively. However,

according to observation on chromatogram of hexane solution resultant of rhynchophorol extraction (Fig. 5), no degradation product was generated during this period. This reveals that the rhynchophorol loss was only due to volatilization, because the tube used in test was not airtight.

Fig. 5 - Chromatograms obtained after rhynchophorol recovery adsorbed in charcoal.

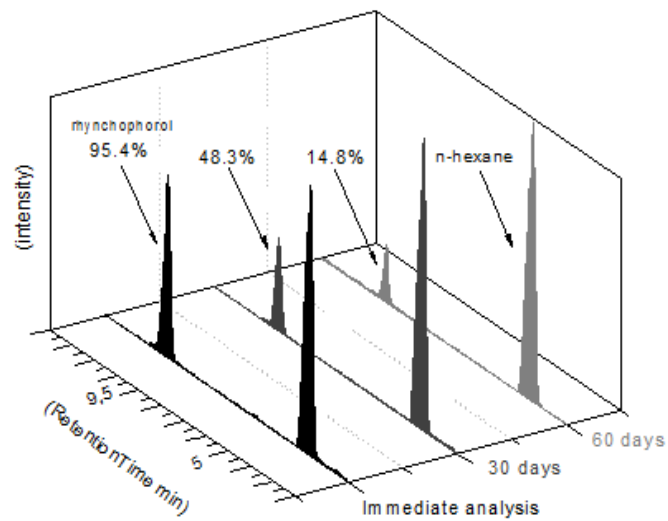
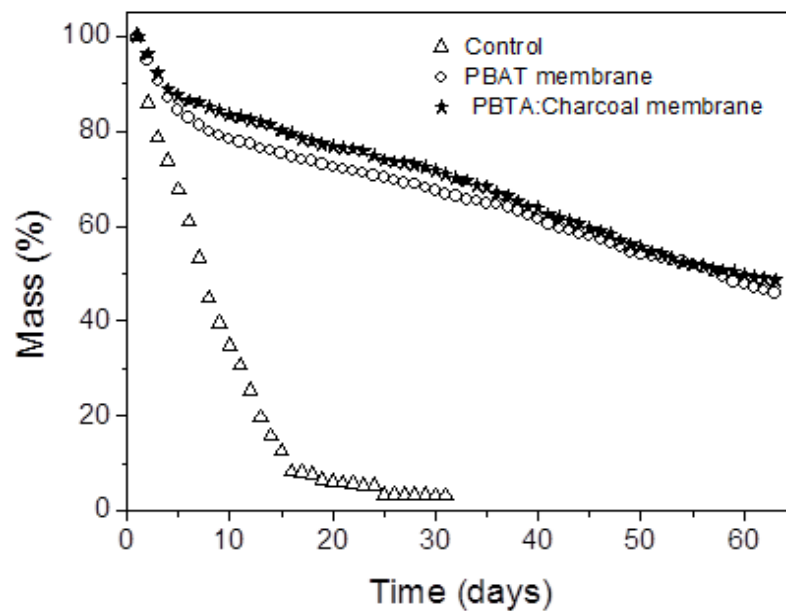


Fig. 6 - Percentage of rhynchophorol volatilized through control tube membraneless, membrane PBAT and membrane PBAT:Charcoal.



4.4.6 Difusion of Rhynchophorol Through Membranes

The permeation of rhynchophorol through the membranes produced can be characterized by a biphasic profile (Fig. 6), in which an initial rapid releaser occurs (7 days), due to the reach period of the thermodynamic equilibrium between the liquid-vapor phases; followed by a considerably slower phase, with constant permeation rate (zero order kinetics). In relation to the control sample, a biphasic volatilization is also verified. However, the slowest step is observed only from the 18th day, when the surface area of rincoforol probably decreased.

The results of difusion of rhynchophorol through the membranes produced, expressed in terms and mass of rhynchophorol releaser, as well as the rate of permeability of the rhynchophorol through the membranes, calculated from the linear step of slow difusion are presented in the Table 3.

Table 3 - Permeability rate to rhynchophorol through membranes during 65 days of study.

Membrane	Permeation rate (mg day ⁻¹ mm ⁻²)
Control*	-
PBAT	3.37
PBAT:Charcoal	2.98

*Glass tube without membrane, for 24 days (complete volatilization of the rincoforol).

It is found that the mass of rhynchophorol difused through the membranes (Pure PBAT and PBAT:Charcoal) was not statistically diferent. However, it is verified that 100% of the mass of rincoforol was volatilized in 24 days from the glass tube without membrane (control sample); while after 65 days only 45% of rhynchophorol were volatilized through the membranes of pure PBAT and PBAT/Charcoal.

The releaser rates of the membranes produced allowed a mean releaser rate similar to those obtained by Correia et al. [34] (3,15 a 3,48 mg dia⁻¹ mm⁻²) Duarte and Lima [35] (4.3 mg dia⁻¹) and Alpizar et al. [36] (3 mg dia⁻¹), showing advantages

in pheromone protection against the photodegradation and the reduction in environmental impacts, indicating potential application as release systems for rhynchophorol.

4.5 Conclusions

The present study concludes that it is possible to obtain active and degradable membranes of the incorporated PBAT polymer of activated carbon at 20% by the extrusion process using a processing temperature of 145 °C. A good incorporation of the charcoal was demonstrated, which has a characteristic of large internal surface located within the pore network. Using these properties, the rates of pheromone release in the membranes were tested. The results found were similar to the studies carried out with conventional release agents available in the literature, however they showed advantages in the protection of rhynchophorol against photodegradation and reduction of environmental impacts. The results indicated that these materials may possibly be used as active membranes for the release of pheromone in the control of *R. palmarum*. There is the possibility of monitoring and control of adult insects using traps with pheromones, protecting and prolonging the viability of the product in the field. Thus, this mechanism can be useful in the control of pests in palm plantations, since it is less expensive when compared to conventional pesticides, it is easy to handle and less aggressive to the environment. The study has as future perspectives the use of the system of release in compounds to evaluate greater security of the results of the release, besides making a more detailed study of the costs of this application and comparison with other systems found in the market.

4.6 REFERENCES

1. Navarro DMAF, Murta MM, Duarte AG, Lima ISN, Ruth R, Sant'Ana AEG (2002) *Quim Nova* 25(1):32–36
2. Murguía-González J, Landero-Torres I, Leyva-Ovalle OR, Galindo-Tovar ME, Llarena-Hernández RC, Presa-Parra E, García-Martínez MA (2018) *Neotrop Entomol* 47(2):302–310
3. Landero-Torres I, Presa-Parra E, Galindo-Tovar ME, LeyvaOvalle OR, Murguía-González J, Valenzuela-González JE, García-Martínez MA (2015) *Southwest Entomol* 40(1):179–188
4. Landero-Torres I, Galindo-Tovar ME, Leyva-Ovalle OR, MurguíaGonzález J, Presa-Parra E, García-Martínez MA (2015) *Entomología Mexicana* 2:112–118
5. Moya-Murillo OM, Aldana-De La Torre RC, Bustillo-Pardey AE (2015) *Rev Colomb Entomol* 41:18–23
6. Fardisi M, Mason LJ (2013) *J Stored Prod Res* 52:93–99
7. Welter S, Pickel C, Millar J, Cave F, Van Steenwyk R, Dunley J (2005) *Calif Agr* 59(1):16–22
8. Tjandraatmadja GF, Burn LS, Jollands MC (2002) *Polym Degrad Stabil* 78(3):435–448
9. Luckachan GE, Pillai CKS (2011) *J Polym Environ* 19:637–676
10. Ebnesajjad S (2013) *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics; properties, processing and applications*, 1st edn. William Andrew, Oxford
11. Fukushima K, Wu M-H, Bocchini S, Rasyida A, Bocchini S (2012) *Mater Sci Eng, C* 32:1331–1351
12. Arletti R, Gigli L, Renzo F, Quartieri S (2016) *Microporous Mesoporous Mater* 228:248–255
13. Schneider J, Manjure S, Narayan R (2016) *J Appl Polym Sci* 133:43310
14. Dubinin MM (1979) Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. *Carbon* 17:505–506
15. Baccar R, Bouzid J, Feki M, Montiel A (2009) *J Hazard Mater* 162(2–3):1522–1529
16. Auta M, Hameed BH (2011) *Chem Eng J* 171:502–509
17. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

18. Dural MU, Cavas L, Papageorgiou SK, Katsaros FK (2011) *Chem Eng J* 168:77–85
19. Muñoz-Pallares J, Corma A, Primo J, Primo-Yufera E (2001) *J Agric Food Chem* 49(10):4801–4807
20. ASTM D882-2002. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM international: West Conshohocken
21. Hayakawa K, Tanaka K, Nakamura T, Endo S, Hoshino T (1997) *Cereal Chem* 74(5):576–580
22. Park S-I, Zhao YJ (2004) *Agric Food Chem* 52(7):1933–1939
23. ASTM E96 / E96 M-2012. Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM international: West Conshohocken
24. Olivato JB, Marini J, Pollet E, Yamashita F, Grossmann MV, Avérous L (2015) *Carbohydr Polym* 118:250–256
25. Ibrahim N, Rahim N, Wan Yunus W, Sharif J (2011) *J Polym Res* 18:891–896
26. Özmihci F, Balköse D, Ülkü S (2001) *J Appl Polym Sci* 82:2913–2921
27. Galicia-García T, Martínez-Bustos F, Jiménez-Arévalo AO, Arencón D, Gámez-Pérez J, Martínez AB (2012) *J Appl Polym Sci* 126:326–335
28. Piyada K, Waranyou S, Thawien W (2013) *Int Food Res J* 20(1):439–449
29. Yassue-Cordeiro PH, Zandonai CH, Silva CF, Fernandes-Machado NRC (2015) *Polímeros* 25:492–502
30. Chivrac F, Kadlecova Z, Pollet E, Avérous L (2006) *J Polym Environ* 14:393–401
31. Bondioli F, Manfredini T, Oliveira APN (1998) *Cerâm Ind* 3(4/6):13–17
32. Malia S, Grossmanna MVE, Garcá MA, Martino MN, Zaritzky NE (2004) *Carbohydr Polym* 56:129–135
33. Saceda J-JF, Rintramee K, Khabuanchalad S, Prayoonpokarach S, Leon RL, Wittayakun J (2012) *J Ind Eng Chem* 18:420–424
34. Correia PRC, Ramos IG, Viana AC, Mascarenhas AJS, Sant’ana AEG, Goulart HF, Druzian JI (2017) *J Appl Polym Sci* 135:45757
35. Duarte AG, Lima IS (2001) *Neotropical Entomol* 30(2):217–221
36. Alpizar D, Fallas M, Oehlschlager AC, Gonzalez LM, Chinchilla CM, Bulgarelli J (2002) *Fla Entomol* 85(3):426–430

5 CAPÍTULO III

Prospecção tecnológica

MAPEAMENTO DOS PRINCIPAIS DOCUMENTOS DE PATENTES RELACIONADOS AOS DISPOSITIVOS TECNOLÓGICOS DESTINADOS A APLICAÇÃO DE FEROMÔNIOS NA CAPTURA E CONTROLE DE INSETOS- PRAGA

Paulo Romano Cruz Correia¹; Jamille Santos Santana²; Marcelo Andres Umsza Guez³; Janice Izabel Druzian⁴

¹Programa de Pós-Graduação de Biotecnologia - RENORBIO, Rua Barão de Geremoabo, s/n - Universidade Federal da Bahia - UFBA Campus Universitário de Ondina, Faculdade de Farmácia, Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada - LAPESCA - Sala 109, Salvador - Ba, CEP: 40.170-110
paulo.romano85@hotmail.com

²Departamento de Alimentos, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Baiano - Campus Senhor do Bonfim, Estrada da Igara, s/n - Zona Rural, Senhor do Bonfim - Ba, CEP: 48970-000
milepct@hotmail.com

³Departamento de Biotecnologia, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências da Saúde, Avenida Reitor Miguel Calmon Canela, Salvador - BA, CEP: 40110-100
marcelo.umsza@ufba.br

⁴Programa de Pós-Graduação Ciência dos Alimentos - PGALI, Rua Barão de Geremoabo, s/n - Universidade Federal da Bahia - UFBA Campus Universitário de Ondina, Faculdade de Farmácia, Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada - LAPESCA - Sala 109, Salvador - Bahia, CEP: 40.170-110
janicedruzian@hotmail.com

5.1 RESUMO

Este estudo apresenta uma investigação de patentes para detecção de tendências tecnológicas no controle de pragas através da atração de insetos por armadilhas contendo iscas com feromônios como uma alternativa preferencial para setores agrícola e industrial, levando à redução de impactos ambientais. Para isso foi realizado um estudo prospectivo utilizando como fonte de pesquisa o Escritório Europeu de Patentes (ESPACENET), utilizando palavras chave e códigos de classificação adequados dos períodos de 1994 a 2020. Os resultados obtidos

revelam concepções estratégicas das empresas e instituições de ciência e tecnologia (ICTs) nacionais e internacionais quanto à necessidade e relevância da proteção de ativos de propriedade intelectual. Foram encontradas 712 patentes, cujos dados demonstram que o desenvolvimento de materiais adequados à aplicação de mecanismos de captura e com o uso feromônios se concentra em países como China, Japão, Estados Unidos e Coréia do Sul, com áreas de aplicação na zoologia, biotecnologia e zootecnia.

Palavras-chave: insetos. prospecção. liberadores. feromônios.

MAPPING THE MAIN PATENT DOCUMENTS RELATED TO TECHNOLOGICAL DEVICES INTENDED FOR THE APPLICATION OF PHEROMONES IN THE CAPTURE AND CONTROL OF PESTS INSECTS

5.2 ABSTRACT

This study presents a patent investigation for detecting technological trends in pest control through the attraction of insects by traps containing baits with pheromones as a preferred alternative for agricultural and industrial sectors, leading to the reduction of environmental impacts. For this, a prospective study was carried out using the European Patent Office (ESPACENET) as a research source, using keywords and appropriate classification codes from the periods from 1994 to 2020. The results obtained reveal strategic concepts of science and technology companies and institutions (ICTs) national and international regarding the need and relevance of the protection of intellectual property assets. 712 patents were found, whose data demonstrate that the development of materials suitable for the application of capture mechanisms and with the use of pheromones is concentrated in countries such as China, Japan, the United States and South Korea, with areas of application in zoology, biotechnology and zootechnics.

Keywords: insects. crops. releasers.

Área tecnológica: Área Tecnológica: Biotecnologia. Engenharia Química.

5.3 INTRODUÇÃO

O Brasil é uma nação essencialmente agrícola, classificando-se como o quinto país em área geográfica e o maior em termos de terra arável do globo (GOULART *et al.*, 2015). Segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA) em parceria com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), o Produto Interno Bruto (PIB) relativo ao agronegócio brasileiro avançou de 20,5% em 2019 para 26,6% em 2020, o que equivale em termos monetários a aproximadamente R\$ 2 trilhões (CNABRASIL, 2021). Neste aspecto, o país destaca-se no setor agropecuário, sendo o maior exportador mundial de café, açúcar, algodão e carne suína (KRETER, PASTRE, SOUZA JÚNIOR, 2021). Ressalva-se que o desenvolvimento do agronegócio brasileiro está relacionado também ao incremento de conhecimento científico e tecnológico aplicado, do fomento à propriedade intelectual e à biotecnologia (GOULART *et al.*, 2015).

Apesar dos acentuados investimentos e avanços no setor agrícola, o Brasil ainda perde milhões de toneladas de alimentos, fibras e biocombustíveis para os insetos-praga. Segundo Oliveira *et al.* (2014), anualmente são perdidas toneladas de açúcar, café, mandioca, grãos, frutas e hortaliças, dentre outros produtos, refletindo diretamente na produtividade do setor. Assim, sublinha-se a broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), que causa danos mecânicos ao coqueiro e se configura um importante veículo do nematoide *Bursaphelenchus cocophilus*, causador da doença-do-anel-vermelho, letal ao vegetal (FERREIRA, 2002; BATISTA, 2019).

A aplicação de produtos químicos (agrotóxicos) é o método de controle de pragas e organismos patogênicos mais utilizado por grandes, médios e pequenos produtores, a nível nacional e internacional. Entretanto, o uso indiscriminado de tais substâncias pode levar a impactos negativos para o ambiente, produtor e consumidor (KIM, PARK, 2013). Dessa forma, a utilização de armadilhas contendo

iscas com feromônios como estratégias de controle vem sendo cada vez mais empregada no combate às pragas na agricultura (EMBRAPA 2016).

Os feromônios são misturas multicomponentes de substâncias voláteis (epóxido, cetona, ácido carboxílico, éster, amida, dentre outros) liberadas por determinadas espécies, que permitem a comunicação com outros indivíduos por meio de uma linguagem intraespecífica, adquirindo o receptor um comportamento fisiológico determinado (LEAL *et al.*, 2005). Esta característica permite a utilização destas substâncias no controle de pragas através de mecanismos de atração de insetos. O primeiro feromônio identificado data de 1959, e deste então, muitas substâncias biologicamente ativas têm sido isoladas e produzidas (MAZZEI, 2016).

Na agricultura empregam-se os feromônios no contexto do Manejo Integrado de Pragas (MIP) basicamente de duas maneiras. A primeira baseia-se no monitoramento de pragas, em função do uso de armadilhas contendo pequena quantidade de feromônio sintético para atração das espécies. E a segunda fundamenta-se nas técnicas de coleta massal, atrai e mata, confusão sexual (acasalamento de insetos) e repulsão-atração (do inglês *push-pull*) (COOK *et al.*, 2007).

Os feromônios podem ser encapsulados ou aditivados em sistemas matriciais, em que os mesmos são inclusos em uma rede formada por cadeias de uma ou várias substâncias químicas polimerizadas, as quais atuam como agentes moduladores da liberação, protegendo estes ativos da degradação causada por oxigênio e luz na região UV (HEUSKIN *et al.*, 2011). O sistema matricial de liberação mais popular é constituído por um septo de borracha ou de plástico impregnado pelo ativo, o qual é liberado lentamente ao longo de dias ou semanas (RAMOS, 2017). Três grupos de liberadores podem ser citados: os liberadores de matriz sólida, que são os mais utilizados em culturas, as formulações líquidas para aerossol e os reservatórios de formulação (HEUSKIN *et al.*, 2011).

Muñoz-Pallares *et al.* (2001) estudaram os materiais microporosos denominados zeólitos (zeólito X, zeólito Y, ZSM-5 e zeólito α , dentre outros) com a finalidade de verificar a eficiência destes como liberadores de feromônios, e atestou que as dimensões dos poros da zeólita e a presença ou ausência de sítios ácidos têm importante efeito na taxa de liberação. Além disso, os autores confirmaram que

o nível de retenção do feromônio em zeólitos pode ser facilmente alterado, a partir da variação de parâmetros como a razão Silício/Alumínio (Si/Al), natureza dos cátions e a polaridade e polarizabilidade da estrutura zeolítica.

Shem *et al.* (2009) também estudaram a aplicação de feromônios para a mosca *tse-tse* (*Glossina spp*, Diptera: Muscidae), vetor do parasito *Trypanosoma brucei*, responsável pela tripanossomíase Africana no homem. O feromônio consistia em ácidos pentanóico, hexanóico e heptanóico, guaiacol, geranilacetona, 2-undecanona e octalactona, o qual foi armazenado em reservatório de alumínio com área de difusão constituída de silicone *Tygon*[®]. Neste aspecto, os autores concluíram que as taxas de liberação dependem da área de superfície do tubo e geralmente tendem a aumentar com a temperatura (BARRET *et al.*, 2003; SHEM *et al.*, 2009).

Os estudos citados acima demonstram que a eficiência dos liberadores relaciona-se com a porosidade do sistema da matriz, ou seja, quanto mais próximo do tamanho da molécula do feromônio mais eficiente será sua liberação. Deste modo, os trabalhos evidenciaram que para a utilização de liberadores (*dispensers*) são necessárias duas partes, o reservatório e a área de difusão, como embalagem primária para o seu acondicionamento e para estabilizar a sua cinética de liberação.

Atualmente, no Brasil, existem 21 feromônios naturais e 25 feromônios sintéticos registrados (BRASIL, 2020). Os materiais utilizados comercialmente como liberadores destes feromônios e as armadilhas são formados basicamente por polímeros como os septos de borracha, amplamente utilizados. Outros exemplos de dispositivos que já foram estudados incluem tubos e cápsulas de polietileno (DONOUGH, 1997), filtros de papel (BEROZA *et al.*, 1971), laminados plásticos (BEROZA *et al.*, 1975), fibras ocas e fitas adesivas (CAMPION *et al.*, 1978) e partículas micrométricas (STIPANOVIC *et al.*, 2004).

Correia *et al.* (2017) e Correia *et al.* (2019) estudaram as taxas de liberação do feromônio de agregação sintético Rincoforol (6-metil-2-hepten-4-ol) a partir da produção de membranas de poly(butylene adipato-co-tereftalato) (PBAT), carvão ativado e zeólito Y. Os autores perceberam uma taxa de liberação semelhante à obtida por liberadores comerciais, demonstrando a eficiência da membrana tanto na proteção de feromônios contra a fotodegradação, quanto na redução de impactos

ambientais, já que utilizaram um polímero biodegradável. Tais evidências científicas denotam a aplicação potencial dessas membranas como sistemas liberadores para o feromônio Rincoforol.

Diante da necessidade de substituição da tradicional e excessiva utilização de defensivos agrícolas (agrotóxicos) por métodos alternativos e sustentáveis, esse trabalho tem como objetivo investigar, através de um mapeamento tecnológico, os trabalhos que se dedicam ao desenvolvimento de estratégias de controle de pragas com utilização de feromônio como mecanismo de atração, a fim de evidenciar os principais países e instituições detentores da tecnologia e suas áreas de aplicações.

5.4 METODOLOGIA

A presente prospecção tecnológica foi realizada durante os meses de março e abril de 2020, utilizando a base de patentes europeia, *European Patent Office* (Espacenet[®]), que fornece aos usuários alta qualidade de dados de patentes on-line. Além disso, esta plataforma disponibiliza cerca de 90 milhões de documentos de patentes alocados em mais de 90 países diferentes em todo o mundo. O Espacenet abrange os pedidos de patentes depositadas no Brasil (Instituto Nacional de Propriedade Industrial - INPI), Estados Unidos (*United States Patent and Trademark Office - USPTO*) e via *Patent Cooperation Treaty (PCT)*, e nas bases de dados *Intellectual Property Digital Library (IPDL)* e *United States Patent and Trademark Office (USPTO)*.

Ainda na base Espacenet, uma combinação de palavras-chave em inglês e códigos de Classificação Internacional de Patentes (CIP) foi utilizada conforme a Tabela 1, em que as respectivas palavras foram inseridas no campo de pesquisa “palavras-chave ou resumo” simultaneamente ao código de buscas A01M/02, tomando como base o período de 1994 a 2020. O subcódigo selecionado está inserido no código A01M1/00 (“meios fixos para capturar ou matar insetos”), sendo este pertencente ao A01M na área de Agricultura, referindo-se aos “capturadores, armadilhas ou assustadores de animais”. Após o refinamento e definição dos documentos de patentes relevantes ao escopo do estudo prospectivo, iniciou-se a

coleta e tratamento dos dados significativos para delinear o objeto desta prospecção.

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

Palavras-chave	Total de patentes
Pheromone	4281
Pheromone and film	235
Pheromone and lures	159
Pheromone and insect	1810
Pheromone (A01M1/02)	978
Pheromone and insect (A01M1/02)	712
Pheromone and packing	40
Pheromone and packing and insect (A01M1/02)	16
	9253

Fonte: Autoria própria (2020)

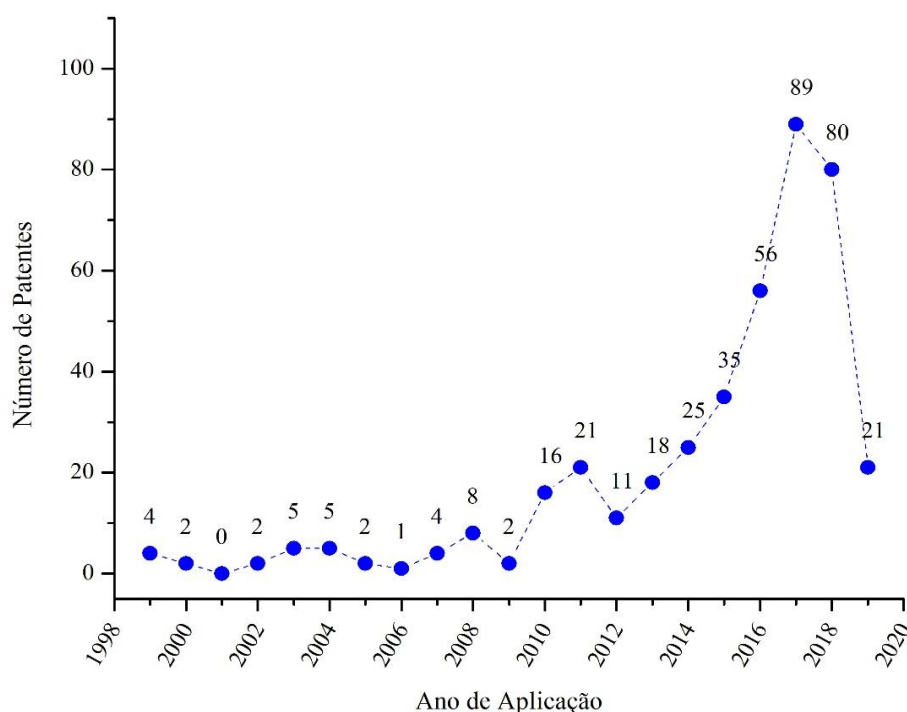
As patentes foram compactadas e exportadas para o *software Microsoft Office Excel 2016* através do aplicativo CSVed.exe. Os dados provenientes da busca na base de patentes foram analisados ordenando a identificação do número de patentes encontradas por código de classificação internacional, por ano de depósito, por inventores, principais depositantes e país de origem. As informações foram exportadas da plataforma Espacenet® e os gráficos foram gerados através do software OriginPro 8.1.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os depósitos dos últimos vinte e seis anos (1994-2020) de documentos de patentes relacionados aos mecanismos de controle de insetos-praga a partir da aplicação de feromônios são indicados na Figura 1, em que se verifica a evolução anual das patentes depositadas no Espacenet®, sendo o primeiro depósito registrado em 1994. Este se refere a duas patentes, sendo uma sobre dispositivos de

prevenção de insetos tendo como detentora a empresa conhecida por Nitto Denko, companhia japonesa dedicada à produção de fitas adesivas, vinil, LCDs, isolamento, e vários outros produtos. A segunda patente diz respeito ao aparelho destinado à captura de insetos nocivos, desenvolvido pela empresa Arkema, líder em especialidades químicas e materiais avançados com sede em Colombes, França.

Figura 1. Evolução anual do depósito de patentes associadas às tecnologias de controle de pragas e aplicação de feromônios.



Fonte: Autoria própria (2020)

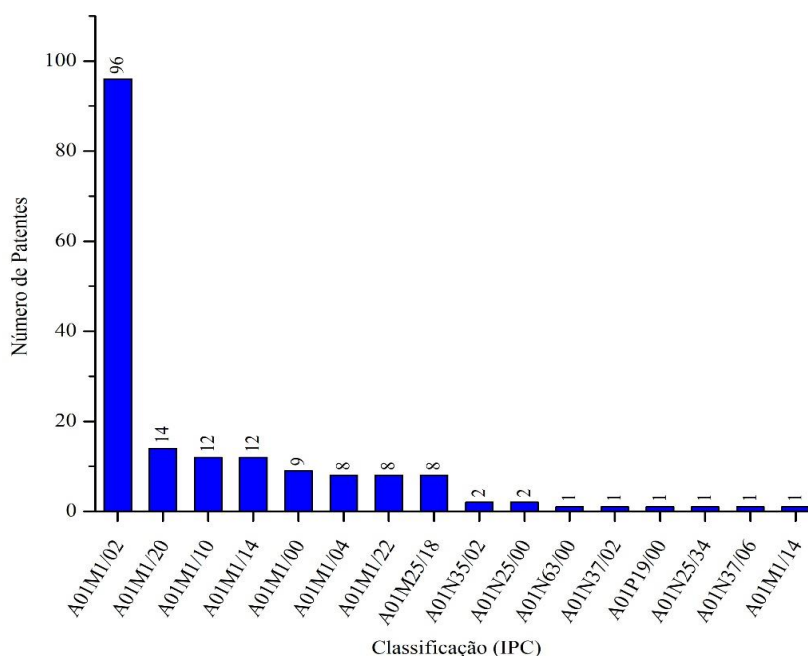
Nos períodos de 1998 a 2002 e 2005 a 2006 observa-se um menor número de depósitos de novos documentos de patentes, o que indica possivelmente uma relativa inércia nas pesquisas ou até ausência de incentivos financeiros aos processos de desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia. Já no período compreendido entre 2010 e 2018, constata-se um crescente número de patentes depositadas. Este fato pode ser decorrente de incentivos às pesquisas, e ao possível desenvolvimento de uma consciência ambiental entre produtores e consumidores, os quais paulatinamente têm se preocupado com a utilização de

produtos atóxicos nas plantações. O maior acesso às informações, associado a preocupações relacionadas com a saúde tem suscitado um maior consumo global de produtos orgânicos, fomentando o desenvolvimento de estratégias alternativas de produção que possam reduzir a excessiva aplicação de agrotóxicos nas lavouras, de modo a corroborar para a preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida da população (LADEIRA, MAEHLER, NASCIMENTO, 2012).

Entre 2019 e 2020 percebe-se um decréscimo da quantidade de patentes depositadas, o que pode ser explicado pelo período de sigilo, que consiste em 18 meses após o depósito das patentes, para que possam ser divulgadas. A partir da mesma premissa, Andrade *et al.* (2018) e Quintella *et al.* (2011) embasaram suas respectivas prospecções tecnológicas, as quais analisaram documentos de patentes relacionados à produção de filmes biodegradáveis comestíveis e aos métodos ópticos para a determinação da estabilidade oxidativa de óleos e biodiesel, respectivamente.

A Figura 2 apresenta os dezesseis principais códigos CIP relacionados às estratégias de controle de pragas patenteadas. O código CIP utilizado na busca, A01M1/02, previsivelmente foi o que mais esteve presente, com citações. o qual foi utilizado na busca de documentos de patente deste estudo. Este código é constituído por: seção A (agricultura), classe A01 (agricultura, floresta, caça, armadilhas, pescaria), subclasse A01M (captura de animais, aparelhos para captura, biocidas, repelentes de pragas ou atrativos), grupo A01M1 (meios fixos para captura ou morte de insetos), e subgrupo A01M1/02 (aplicação de dispositivos ou substâncias como comida, feromônios atraindo insetos). De acordo com os dados, a maioria das patentes (96 documentos de patentes) apresenta código A01M, entretanto é importante mencionar que os documentos analisados apresentaram uma média de aproximadamente 177 códigos CIP, denotando a complexidade destas invenções em função do conjunto de invenções inter-relacionadas.

O segundo maior número de registro de patentes está concentrado na CIP A01M1/20, com maior frequência, seguido por A01M1/10 e A01M1/14, com 12 registros em ambos. Dentre os documentos investigados com código A01M1/20.

Figura 2. Distribuição das patentes de acordo à classificação CIP.

Fonte: Autoria própria (2020).

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

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

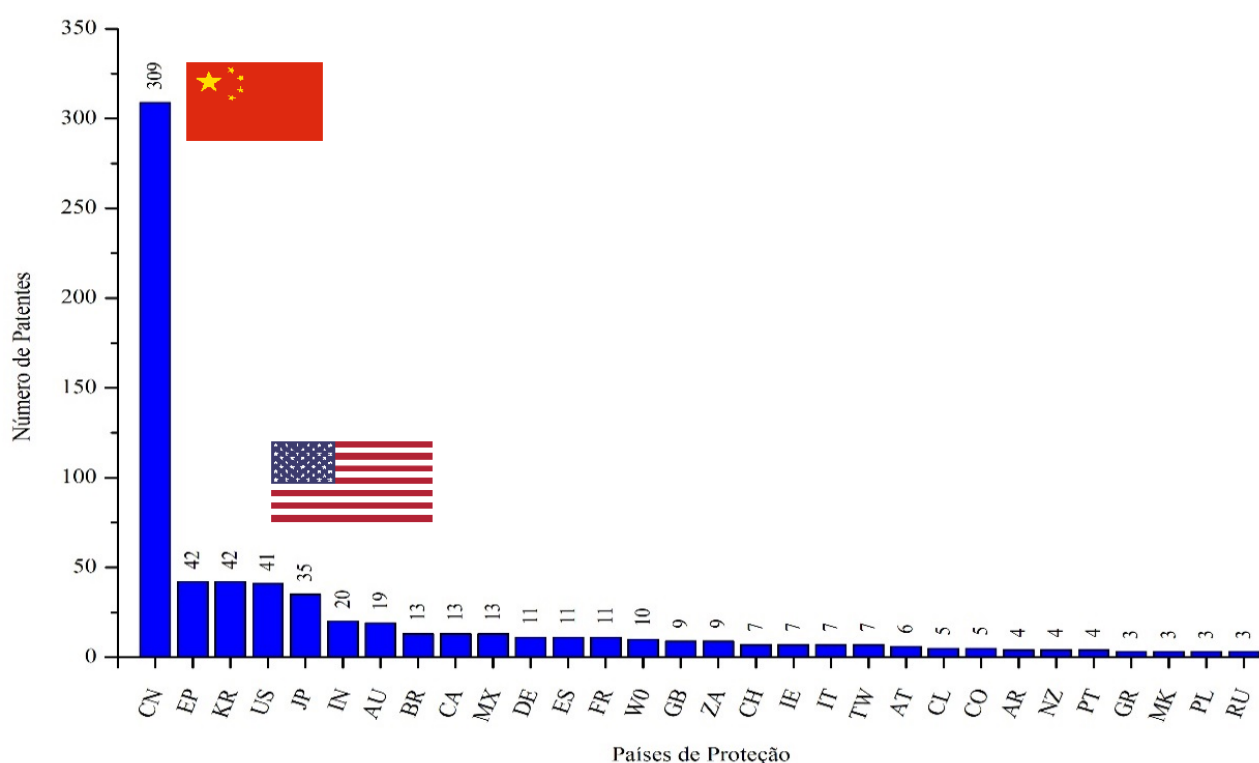
Fonte: Autoria própria (2020).

No que diz respeito aos principais países detentores de tecnologia descrita, a China destaca-se frente as demais nações, apresentando 46% do número de patentes requeridas, seguida do Japão (45%) e Estados Unidos (29%) (Figura 3). Esses dados refletem um maior investimento destes países no desenvolvimento

industrial e tecnológico e a existência de universidades e institutos de pesquisa que fornecem mão de obra altamente qualificada para as empresas que desenvolvem, juntamente com elas, programas na área de pesquisa.

Apesar de o Brasil possuir a maior biodiversidade do planeta, incluindo inúmeras espécies que são utilizadas pelas indústrias alimentícias, com destaque para a produção agrícola, o país ainda apresenta média expressividade 8ª posição como depositário de patentes nesta área. A quantidade de documentos de patentes observada (treze documentos patentários), pode ser justificada por uma parceria mal estruturada entre indústrias, empresas e universidades, além do baixo investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação, quando comparado a países como China, Japão e Estados Unidos.

Figura 3. Distribuição de patentes depositadas na base europeia por país. OMPI: Organização Mundial da Propriedade Intelectual.



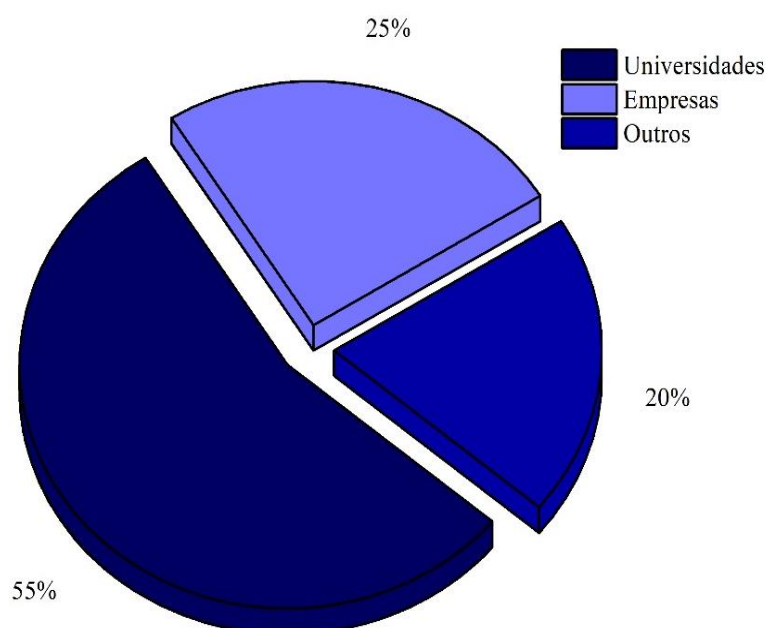
Fonte: Autoria própria (2020)

Entre os principais depositantes, é possível identificar o percentual de patentes que foram depositadas pela academia, por pessoas físicas e pelas

corporações empresariais (Figura 4). Pode-se observar que as universidades detêm a maior fatia da tecnologia com 55% dos documentos de patentes selecionados, seguida pelas empresas (25%) e por inventores independentes (20%). Os dados em estudo demonstram que os institutos acadêmicos ainda detêm o domínio da tecnologia, investindo na geração de novos conhecimentos e com isso promovendo o aprimoramento das técnicas.

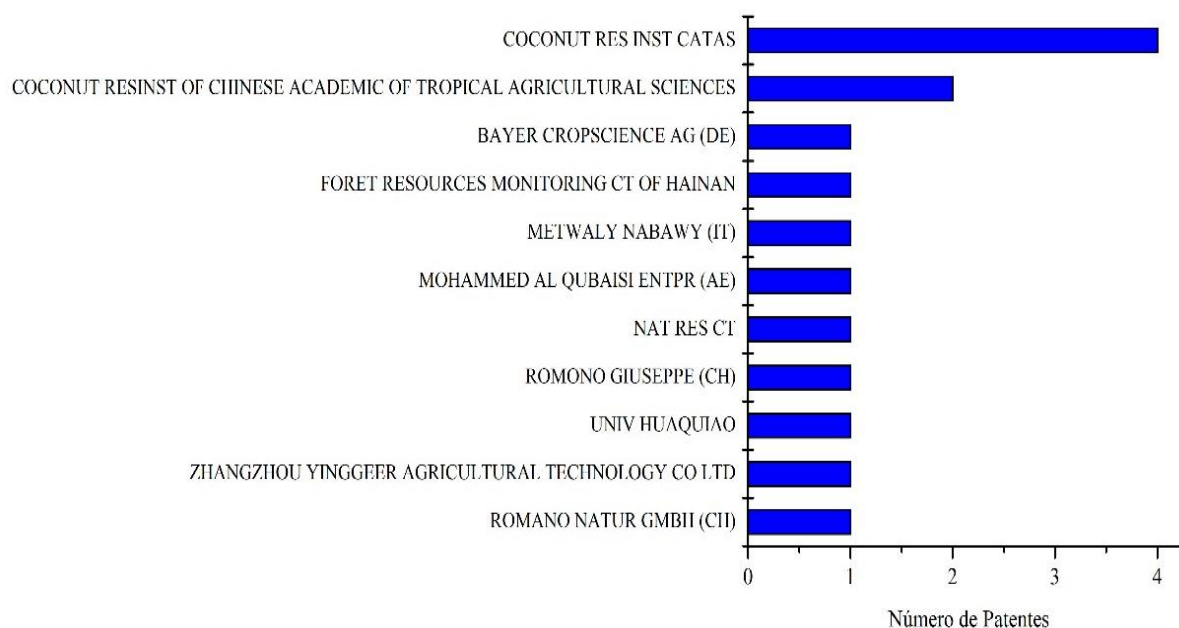
A instituição de pesquisa chinesa *Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences* (CATAS) destaca-se mundialmente perante o depósito de patentes relacionadas aos dispositivos de controle de pragas, sendo a única instituição de pesquisa chinesa dedicada à evolução da tecnologia agrícola tropical. A capacidade acadêmica e técnica desse Instituto tem contribuído grande e continuamente no sentido de soluções sustentáveis para a fome, a desnutrição e a pobreza na China e no exterior. Observa-se um comportamento semelhante no número de estudos publicados por autores chineses, demonstrando o empenho do país no controle de pragas e na utilização de métodos não agressores tanto ao meio ambiente quanto ao homem, a exemplo dos feromônios e armadilhas de captura.

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



Fonte: Autoria própria (2020)

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

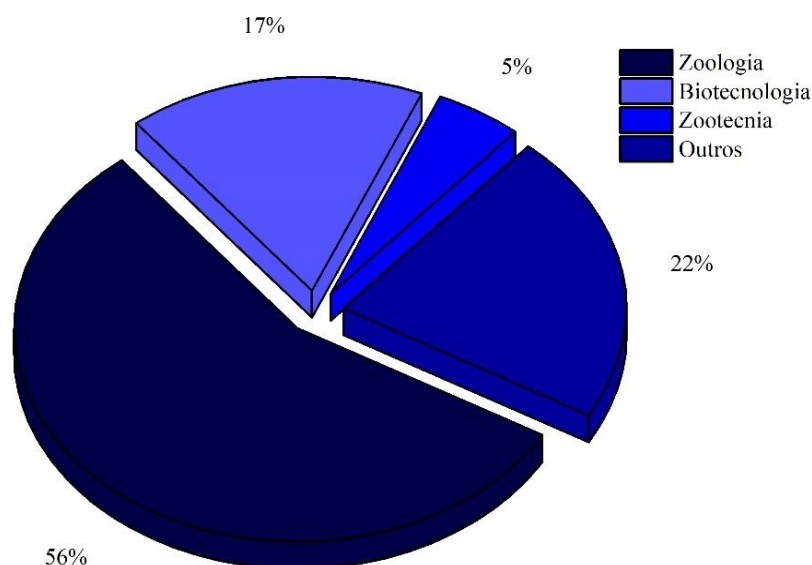


Fonte: Autoria própria (2020)

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

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

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



Fonte: Autoria própria (2020)

5.6 CONCLUSÃO

A análise de documentos de patentes relacionados aos métodos e/ou dispositivos para o controle de insetos-pragas, realizada entre 1994 e 2020, permite inferir que nos últimos cinco anos houve um aumento no interesse de países desenvolvidos como China, Coreia do Sul, Estados Unidos e Japão, dentre outros, em controlar pragas utilizando principalmente feromônios como uma alternativa de substituição de agrotóxicos. Este fato culmina com o anseio da sociedade por tecnologias sustentáveis, limpas e baseadas no uso de substâncias atóxicas.

A China destaca-se mundialmente frente ao depósito de patentes associadas ao controle de pragas via utilização de feromônios, sendo as universidades e institutos chineses os depositantes majoritários, haja vista o incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento no interior das universidades é notavelmente mais enfático quando comparado ao ocorrido nas empresas.

O Brasil, mesmo sendo um país forte na área da agricultura e agropecuária, ainda se aloca em oitava posição no que concerne ao panorama dos principais países depositantes perante o tema em estudo. Este quadro deve-se possivelmente

aos processos falhos de parceria entre as indústrias, institutos e universidades. Deste modo, torna-se primordial o incentivo à prática da inovação e tecnologia, de modo a estimular o desenvolvimento científico em um país rico em biodiversidade.

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

5.7 REFERÊNCIAS

BARRETT, M.P.; BURCHMORE, R.J.S.; STICH, A.; LAZZARI, J.O.; FRASCH, A.C.; CAZZULO, J.J.; KRISHNA, S. The trypanosomiasis. **The Lancet**, v. 362, n. 9394, p. 1469-1480, 2003. Disponível em: [10.1016/S0140-6736\(03\)14694-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(03)14694-6) (DOI). Acesso em: 05 jun. 2020.

BEROZA, M.; BIERL, B.A.; KNIPLING, E.F.; TARDIF, J.G.R. The activity of the gypsy moth sex attractant Disparlure vs. That of the live female moth. **Journal of Economical Entomology**, v. 64, n. 6, p.1527-1530, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jee/64.6.1527>. Acesso em: 20 abr. 2020.

BEROZA, M.; PASZEK, 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ee/4.5.712>. Acesso em: 10 abr. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lista de agrotóxicos**, 2020. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 20 jun. 2020.

CNABRASIL. PIB do agronegócio alcança participação de 26,6% no PIB brasileiro em 2020. 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/boletins/pib-do-agronegocio-alcanca-participacao-de-26-6-no-pib-brasileiro-em-2020>. Acesso em: 20 jul. 2021.

COOK, S.M.; KHAN, Z.R.; PICKETT, J.A. The use of push-pull strategies in integrated pest management. **Annual Review of Entomology**, v. 52, p. 375-400,

2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.52.110405.091407>. Acesso em: 12 mar. 2020.

CORREIA, P.R.C.; RAMOS, I.G.; VIANA, A.C.; MASCARENHAS, A.J.S.; SANT'ANA, A.E.G; DRUZIAN, J.I. Development of composite membrane PBAT: Zeolite Y for application as rhynchophorol release system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 5, p. 1-12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.ento.52.110405.091407>. Acesso em: 15 mar. 2020.

CORREIA, P.R.C.; SANTANA, J.S.; RAMOS, I.G.; SANT'ANA, A.E.G; GOULART, H.F.; DRUZIAN, J.I. Development of membranes composed of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and activated charcoal for use in a controlled release system of pheromone. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p. 1781-1789, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01471-6>. Acesso em: 15 mar. 2020.

ESPAENET [Base de dados – Internet]. European Patent Office; 2020. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com>. Acesso em: 01 abr. 2020.

FERREIRA, J.M.S.; MICHEREFF, F.M.; LINS, P.M.P. **Pragas do coqueiro: características, amostragem, nível de ação e principais métodos de controle.** In: FERREIRA, J.M.S.; MICHEREFF, M. (Ed.). Produção integrada de coco: práticas fitossanitárias. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2002, p.37-57.

HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F.J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J.P.; LOGNAY, G. The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnologie, Agronomie, Société and Environnement**, v. 15, n. 3, p. 459-470, 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222110183>. Acesso em: 18 abr. 2020.

Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI. Perguntas frequentes – Patente. 2020. Disponível em: <http://www.inpi.gov.br/servicos/perguntas-frequentes-paginas-internas/perguntas-frequentes-patente>. Acesso em: 01 abr. 2020.

KIM, J.; PARK, I-K. Female sex pheromone components of the box tree pyralid, *Glyphodes perspectalis*, in Korea: Field test and development of film-type lure. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 16, p. 473-477, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aspen.2013.08.002>. Acesso em: 19 abr. 2020.

KRETER, A.C.; PASTRE, R.; SOUZA JÚNIOR, J.R.C. Agropecuária: comércio exterior do agronegócio. **Carta de Conjuntura (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada-IPEA)**, n. 52, nota 11, 2021. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/conjuntura/210812_cc_52_nota_11_setor_externo_agro.pdf. Acesso em: 10 jul. 2021.

LADEIRA, W.J.; MAEHLER, A.E.; NASCIMENTO, L.F.M. Logística reversa de defensivos agrícolas: fatores que influenciam na consciência ambiental de agricultores gaúchos e mineiros. **Resr**, v. 50, n. 1, p. 157-174, 2012. Disponível em:

https://www.scielo.br/j/resr/a/v5w7rYG59Yz_XQPzSzffGcgL/?format=pdf&lang=pt. Acesso em: 25 mai. 2020.

LEAL, W.S. **Topics in Current Chemistry**; Balzani, V.; HOUK, K. N.; KESSLER, H.; LEHN, J.-M.; LEY, S. V.; MEIJERE, A. DE; SCHREIBER, S. L.; THIEM, J.; TROST, B. M.; VOGEL, P.; VÖGTLE, F.; YAMAMOTO, H., eds.; Springer Berlin: Heidelberg, 2005, cap.1. Disponível em: <https://bityli.com/putDP>. Acesso em: 20 mai. 2020.

MAZZEI, J.R.F. **Biopesticidas baseados em feromônios de atração sexual: estado da arte, perspectivas e mapeamento tecnológico dos métodos de extração**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2016, 130f. Disponível em: <http://www.repositorio.polif.br/dissertacoes/dissertpoli2661.pdf>. Acesso em: 22 mai. 2020.

MCDONOUGH, L.M. Release dynamics of pheromone from a pheromone dispenser. **Journal of Chemical Ecology**, v. 23, n. 5, p. 1211-1216, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1023/B:JOE_C.0000006619.17436.63. Acesso em: 10 mai. 2020.

MICHEREFF FILHO, M.; MICHEREFF, M.F.F. Controle de pragas na agricultura brasileira: estamos no rumo da sustentabilidade? (Texto para discussão) /n: LOPES, C.A.; PEDROSO, M.T.M. **Sustentabilidade e horticultura no Brasil: da retórica à prática**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2017, p. 287-315, 2017. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/162821/1/Sustentabilidade-e-horticultura.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2021.

MUÑOZ-PALLARES, J.; CORMA, A.; PRIMO, J.; PRIMO-YUFERA, E. Zeolites Pheromone Dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49 n. 10, p. 4801-4807, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf010223o>. Acesso em: 19 abr. 2020.

OLIVEIRA, C.M.; AUAD, A.M.; MENDES, S.M.; FRIZZAS, M.R. Crop losses and the economic impact of insect pests on Brazilian agriculture. **Crop Protection**, v. 56, p. 50-54, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2013.10.022>. Acesso em: 20 jun. 2020.

QUINTELLA, C.M.; MEIRA, M.; GUIMARÃES, A.K.; TANAJURA, A.S.; SILVA, H.R.G. Prospecção tecnológica como uma ferramenta aplicada em ciência e tecnologia para se chegar à inovação. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p.406-415, 2011. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/193/203>. Acesso em: 20 mai. 2020.

RAMOS, I.G. **Zeólitos como dispositivo de liberação prolongada de Rincoforol**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2012, 175f. Disponível em: <https://bityli.com/4r49P>. Acesso em: 20 jun. 2020.

SHEM, P.M.; SHIUNDU, P.M.; GIKONYO, N.; ALI, A.H.; SAINI, R.K. Release kinetics of a synthetic tsetse allomone derived from waterbuck odour from a Tygon silicon dispenser under laboratory and semi field conditions. **American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences**, v. 6, n. 6, p. 625-636, 2009. Disponível em: <https://bityli.com/hzbej>. Acesso em: 03 mai. 2020.

STIPANOVIC, A.J.; HENNESSY, P.; WEBSTER, F.X.; TAKAHASHI, Y. Mucroparticle dispensers for the controlled release of insect pheromones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2301-2308, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf0352576>. Acesso em: 19 abr. 2020.

6 CAPÍTULO IV

Artigo 2

PRODUÇÃO DE PASTILHAS DE ZEÓLITOY, AMIDO E CARVÃO ATIVADO PARA LIBERAÇÃO PROLONGADA DE RINCOFOROL NO CONTROLE DO *Rhynchophorus palmarum* L.

Paulo Romano Cruz Correia¹; Jamille Santos Santana²; Marcelo Andres Umsza Guez³; Janice Izabel Druzian⁴

¹Programa de Pós-Graduação de Biotecnologia - RENORBIO, Rua Barão de Geremoabo, s/n - Universidade Federal da Bahia - UFBA Campus Universitário de Ondina, Faculdade de Farmácia, Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada - LAPESCA - Sala 109, Salvador - Ba, CEP: 40.170-110 paulo.romano85@hotmail.com

²Departamento de Alimentos, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Baiano - Campus Senhor do Bonfim, Estrada da Igara, s/n - Zona Rural, Senhor do Bonfim - Ba, CEP: 48970-000 milepct@hotmail.com

³Departamento de Biotecnologia, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências da Saúde, Avenida Reitor Miguel Calmon Canela, Salvador - BA, CEP: 40110-100 marcelo.umsza@ufba.br

⁴Programa de Pós-Graduação Ciência dos Alimentos - PGALI, Rua Barão de Geremoabo, s/n - Universidade Federal da Bahia - UFBA Campus Universitário de Ondina, Faculdade de Farmácia, Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada - LAPESCA - Sala 109, Salvador - Bahia, CEP: 40.170-110 janicedruzian@hotmail.com

6.1 RESUMO

A aplicação biotecnológica de feromônios tem se destacado como uma ferramenta ambientalmente segura no controle de insetos. Contudo, a eficiência do seu uso depende de uma liberação constante e controlada enquanto os insetos adultos estão presentes. Desta forma, o presente estudo dedica-se ao desenvolvimento e avaliação dos parâmetros de liberação de pastilhas de zeólitoY, amido e carvão ativado incorporadas de rincoforol, principal componente do feromônio de agregação do macho do besouro *Rhynchophorus palmarum* L. Os produtos foram preparados a partir de 0,300 g, aproximadamente, de cada constituinte (amido, zeólitoY e carvão ativado), todas com a mesma carga. Em seguida, uma medida de 0,5 mL de rincoforol foi adicionado na composição e por conseguinte, análises cromatográficas e termogravimétricas foram realizadas, a fim de quantificar a taxa de liberação média de feromônio. Os resultados da metodologia analítica demonstraram que a curva de diluição do rincoforol foi diretamente proporcional ($R^2 = 0,9998$) à concentração na amostra, correlacionado-se com a área do cromatograma, refletindo a robustez do método. As taxas de liberação do feromônio rincoforol nas pastilhas variaram de 0,473 a 0,537 % de massa dia, as quais são favoráveis à identificação e atração de *R. palmarum* L. Deste modo, a matriz em estudo pode contribuir para uma difusão controlada de rincoforol, potencializando sua aplicação em campo como sistema liberador eficiente por longo tempo sem provocar danos ambientais.

Palavras-chave: permeabilidade, moléculas, feromônio, liberação controlada, atóxico.

6.2 INTRODUÇÃO

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é considerado uma planta de múltiplas funcionalidades pela gama de produtos que podem ser explorados, sendo reconhecido como um recurso de grande importância econômica, social e ambiental. Encontra-se difundido em praticamente todos os continentes, e em mais de 200

países diferentes (FOALE; HARRIES, 2009), sendo que sua exploração comercial detém-se, de modo expressivo, em aproximadamente 90 países (FAO, 2020).

Segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture-USDA*), a produção mundial total estimada de cocos em 2020 foi de 63,6 milhões de toneladas, um aumento de aproximadamente 4,5% em relação à produção de 2017, concentrando-se majoritariamente na Indonésia (30,1%), Filipinas (24,7%) e Índia (19,0%), representando juntos 73,8% da produção global, alocando o Brasil em quinto lugar, com uma participação de 4,5% do total mundial (USDA, 2020; BRAINER, XIMENES, 2020).

Outro importante cultivar brasileiro, de grande exploração comercial é a palmeira (*Elaeis Guineenses*). Conforme a Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma (ABRAPALMA, 2018), o Brasil vem se destacando na produção de óleo de palma. Em 2016 foram produzidas 346 mil toneladas, já em 2019 a produção nacional superou a marca de meio milhão de toneladas.

Em razão do potencial e recente expansão das culturas citadas, houve um aumento de áreas sob condições inadequadas de manejo fitossanitário. Este é um dos fatos relatados entre os produtores como uma das principais causas do aumento da população do besouro *Rhynchophorus palmarum* L., principal vetor do nematóide *Bursaphelenchus cocophylus*, agente causador da doença do anel vermelho, que tem preocupado os produtores de coco, palma de óleo e outras culturas, atingindo de forma generalizada tanto os estados brasileiros, quanto o continente americano (FALEIRO *et al.*, 2016).

Segundo Navarro *et al.* (2002), um dos métodos mais eficazes no que diz respeito ao controle do besouro é a aplicação eficiente de feromônios, principalmente os denominados sexuais, de trilha, território, alarme, oviposição e de agregação. Os feromônios são sinalizadores químicos que permitem o reconhecimento mútuo e sexual dos indivíduos de uma mesma espécie. Estes semioquímicos são aplicados no monitoramento com armadilhas ou no controle através das técnicas de coleta em massa, atrai-e-mata ou confusão sexual (FARDISI *et al.*, 2013, FALEIRO *et al.*, 2016).

Em detrimento da aplicação de compostos químicos mais agressivos e mais comumente usados como defensivos agrícolas sintéticos, os feromônios não

promovem danos ao meio ambiente e ao homem. Este fato se enquadra perfeitamente no contexto atual, no qual a utilização de substâncias naturais e atóxicas torna-se primordial, buscando formas menos agressivas em todos os setores do mercado produtor (WELTER *et al.*, 2005).

Para o emprego da tecnologia de ferômonios há necessidade de dispositivos que o liberem por longos períodos em uma velocidade adequada. Usualmente são utilizados para essa finalidade dispositivos compostos de materiais plásticos sintéticos, que por não serem biodegradáveis permanecem no campo provocando problemas ambientais (CORK *et al.*, 2008, GOMES JUNIOR *et al.*, 2010, FALEIRO *et al.*, 2016). Em média, são necessários mais de 100 anos para a degradação desses materiais, devido a alta massa molar média e hidrofobicidade, dificultando a ação dos microrganismos e enzimas (TJANDRAATMADJA *et al.*, 2002).

Asadollahi *et al.* (2010) estudaram a aplicação de peneiras moleculares e matrizes porosas como suporte para liberação de semioquímicos. Neste sentido, as cavidades das matrizes porosas, juntamente com os canais da estrutura cristalina ordenada, proporcionaram características como elevada área superficial e capacidade de adsorção. Além destes, os dispositivos de liberação podem ser formatados em septos, cápsulas e sachês de materiais sintéticos, sendo sempre adicionados de agentes reguladores de volatilização (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001, NAVARRO *et al.*, 2002).

Através da identificação e quantificação do feromônio é possível que estes materiais sejam utilizados para adsorção em matrizes com posterior liberação prolongada, possibilitando avaliar sua aplicação como suporte liberador. Através desta técnica, será possível a seleção de matrizes de forma racional, visando sua aplicação no campo para controle dos insetos (HEUSKIN *et al.*, 2011).

Pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado podem ser utilizadas como liberadores, resultando em um sistema matricial como dispensers de feromônio, associado à redução de custos e impactos ambientais. Estas matrizes podem atuar como agentes moduladores da liberação controlada ao longo de um período (MUÑOZ-PALLARES *et al.*, 2001).

Entre as características mais atrativas dessas matrizes estão à funcionalidade química variada, biocompatibilidade e ausência de componentes tóxicos durante os

processos de compostagem (SANTOS et al., 2014, RUJNIĆSOKELE; PILIPOVIĆ, 2017). A utilização de pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado representa uma alternativa viável e segura para a elaboração das iscas de feromônio por possuir porosidade e funcionalidade esperada.

6.3 MATERIAL E MÉTODOS

6.3.1 Material

O amido de mandioca foi adquirido pela Cargill Agrícola S.A, o zeólitoY e o carvão ativado foram adquiridos da Sigma-Aldrich e Synth[®], respectivamente, e o rincoforol (2-metil-5 (E) heptenona-4- ol), com pureza superior a 99%, foi doado pela Interacta Química Ltda (Alagoas, Brasil).

6.3.2 Produção das pastilhas

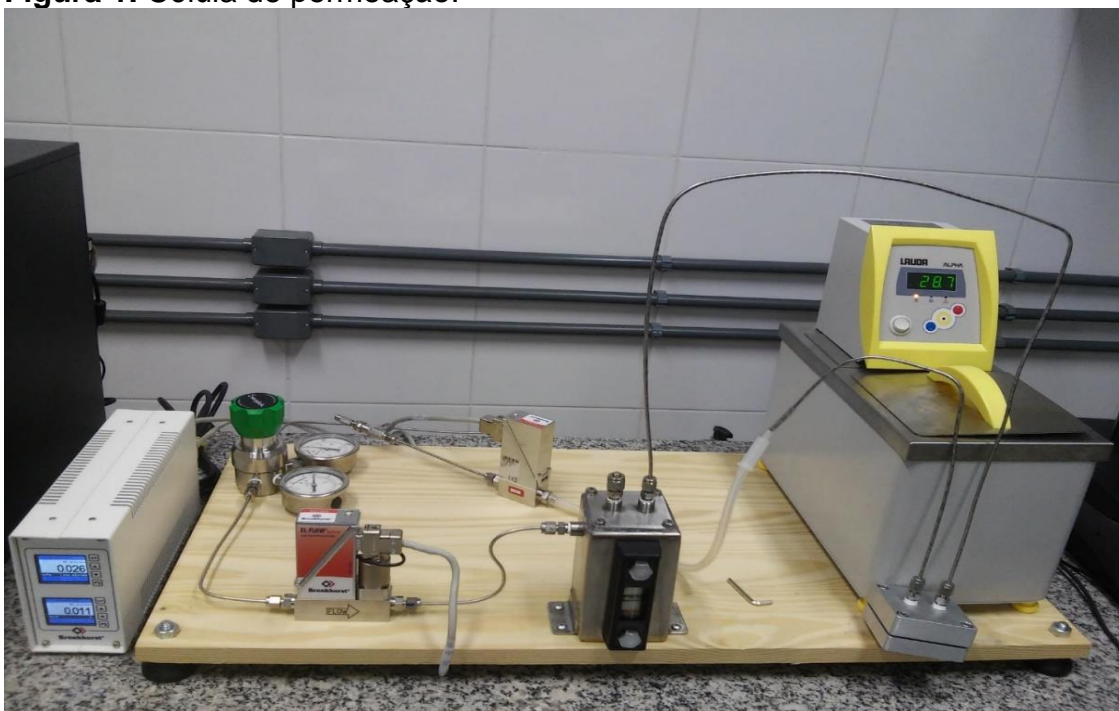
As pastilhas foram preparadas a partir de 0,300 g, aproximadamente, de cada constituinte (amido, zeólitoY e carvão ativado), todas com a mesma carga. Em seguida, uma medida de 0,5 mL de rincoforol foi adicionado na composição, a qual foi reservada por 24h em um tubo hermeticamente fechado para assegurar que o feromônio fosse absorvido por completo pela pastilha. Posteriormente, cada célula de permeação (Figura 1) foi reservada para obter as curvas de liberação e quantificação. Para a extração do rincoforol, utilizou-se 1mL de hexano na extração em fase sólida (SPE) e em seguida retirou-se 1 µL para injeção no cromatógrafo a gás (CG), sendo realizadas três injeções da mesma extração. As coletas das amostras foram feitas a cada 24 horas, por um período de 28 dias para cada amostra.

6.3.3 Célula de permeação

A Figura 1 apresenta o instrumento elaborado para o método em estudo: uma célula de permeação (1) com um controlador (2) e medidores de fluxo de gás (3)

(nitrogênio de 1mL/min) com ajuste de temperatura em um banho termostático (4) a 35 °C. O controle da umidade relativa do ar foi de 65 % com solução saturada de água e nitrato de potássio em um compartimento ligado ao sistema de gases (5), com um SPE (6) carregada com sílica ultra inerte (C18) acoplado para a captação do feromônio.

Figura 1. Célula de permeação.



Fonte: Autoria própria (2020).

6.3.4 Cromatografia a gás (CG)

Para quantificar a liberação do rincoforol nas pastilhas e sua estabilidade, utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado com detector por ionização de chama (FID) (Varian, CP 3800), nas seguintes condições: temperatura do injetor = 250 °C; split de 30; coluna Agilent Technologies cyclodex-B (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm); programação da temperatura da coluna = 60 °C por 10 minutos, seguida de uma rampa de 15 °C min⁻¹ até 300 °C e 300 °C por 10 minutos, totalizando um tempo de corrida de 35 minutos; vazão de N₂ na coluna = 0,82 mL min⁻¹, e temperatura do

detector de ionização de chama (FID) de 300 °C. Volume de injeção de 1 µl, em triplicata.

6.3.5 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das pastilhas de amido, zeólitoY, carvão ativado e do rincofol. Para isso, fez-se uso da termobalança Perkin Elmer, modelo Pyris 1-TGA, previamente calibrada com peso padrão de 100 mg. O termopar também foi calibrado, utilizando a temperatura Curie do níquel e do ferro. Tanto para as amostras (5 mg) quanto para as análises do branco, utilizou-se um fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento = 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, a partir de um cadinho de platina de 45 µL e 2,47 x 10⁻⁵ m² de secção transversal.

6.3.6 Linearidade e especificidade

A linearidade e o intervalo das concentrações foram determinados através da construção de uma curva de calibração na qual foram diluídos 2,0; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,125 µL do feromônio rincoforol em 1mL de hexano. Baseou-se na classificação da categoria II do Guia de Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), destinado a testes quantitativos ou limites para a determinação de impurezas e produtos de degradação em produtos farmacêuticos e matérias-primas.

6.3.7 Análise Estatística

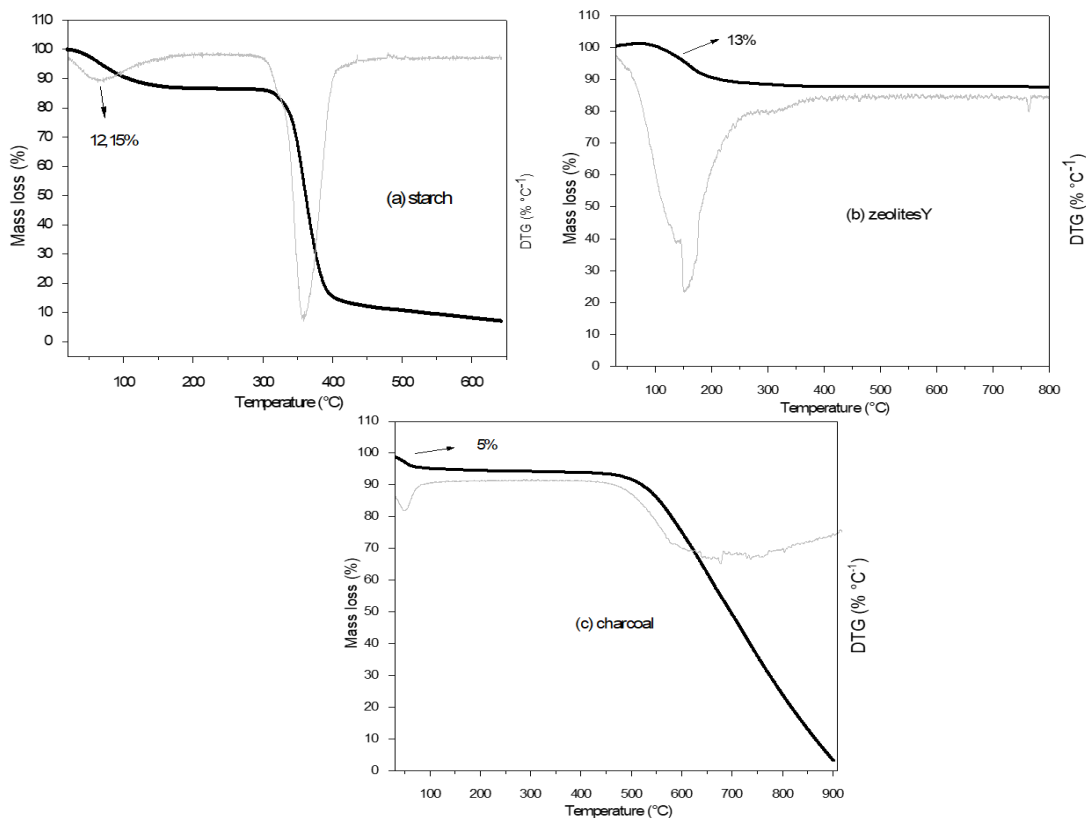
Os resultados foram tratados por análise variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey, a fim de identificar se as mudanças nos parâmetros avaliados foram significativas em um nível de 95%. O software utilizado foi o ASSISTAT, versão 7.7. Os gráficos foram plotados no programa OriginPro 8.1.

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1 Análise termogravimétrica das pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado

A análise termogravimétrica foi utilizada para monitorar a estabilidade térmica das pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado. As curvas TG e dTG das pastilhas estão apresentadas na Figura 2. Analisando as curvas da pastilha de amido (Figura 2a) é possível constatar que essas apresentam dois principais eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorreu próximo a temperatura de 100 °C com uma perda de massa de 12,15%, associado a perda da umidade presente na pastilha.

Figura 2. Curvas TG e dTG das pastilhas de amido (a), zeólitoY (b) e carvão ativado (c).



No segundo estágio, foi observada uma maior decomposição térmica da amostra com uma perda de massa de 80,4% à 307 °C. Este evento é concluído na faixa de temperatura de 419 °C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante e não há uma grande variação de massa. Entretanto, ainda restaram 7,45% de resíduos da amostra que corresponde possivelmente ao conteúdo mineral.

Comparando-se as curvas do zeólitoY, dois eventos térmicos são observados na Figura 2b. O primeiro inicia-se à temperatura de 25 °C e termina próximo à 285 °C. Esse evento é atribuído à desidratação, que representa uma perda de massa de 13%. O segundo evento ocorre entre 285 e 400 °C, representando uma perda de massa de 0,7%, que pode ser atribuída à desidrogenação. Eventos semelhantes também foram observados em estudos com zeólitos realizado por Ramos e colaboradores (2017).

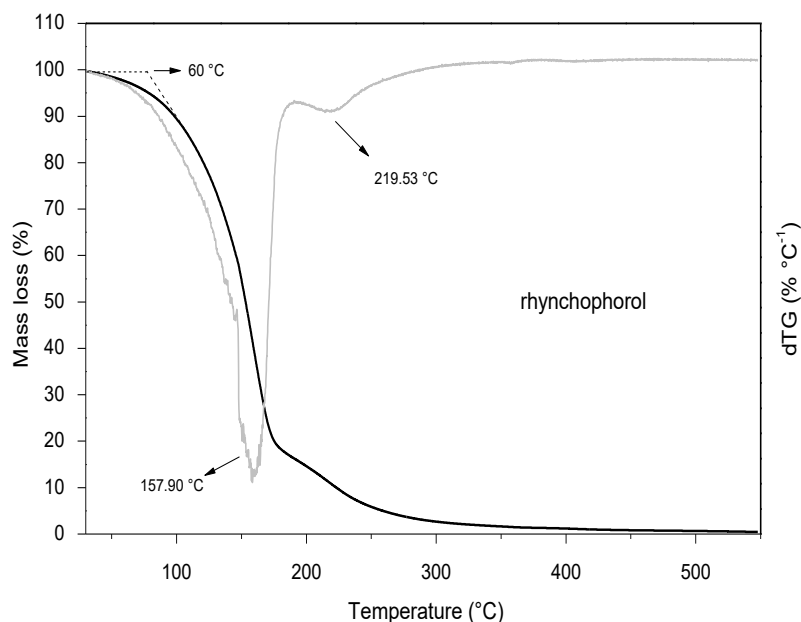
Os eventos das curvas TG e dTG obtidas para o carvão ativado (Figura 2c) também apresentaram dois eventos. O primeiro começa a uma temperatura de 25 °C, caracterizando a perda de umidade terminando próximo a 104 °C. Este evento pode ser atribuído à desidratação, representando uma perda de massa de 5% de carvão ativado. O evento de decomposição começou em 456 °C e foi mantido até a perda da massa total do carvão ativado. Estes efeitos estão relacionados com a queima de materiais carbonados de carvão ativado.

A Figura 3 mostra o perfil da curva TG para o rincoforol puro. Nas condições estudadas foi observado que o rincoforol é estável somente até aproximadamente 69 °C. A partir dessa temperatura a decomposição térmica se inicia e ocorre em três etapas, finalizando em 277 °C com perda de massa total.

O evento ocorrido entre as temperaturas 132,34 e 157,90 °C indica que o rincoforol foi degradado e vaporizado em 85%. À 219,53 °C é possível afirmar que todo o produto foi volatilizado e degradado. Este comportamento térmico também foi observado em estudos realizados por Ramos *et al.* (2017) em amostras de rincoforol.

A análise termogravimétrica permitiu a investigação dos parâmetros que influenciam nas temperaturas de evaporação do rincoforol e ajudou a projetar e avaliar a liberação deste feromônio em um sistema, utilizando como matriz de liberação em pastilhas de amido, zeólitoY e carvão ativado.

Figura 3. Curvas TG e dTG do rincoforol.



A Figura 3 mostra os resultados obtidos nas temperaturas de 30, 32, 35, 38 e 40 °C. Foi observado que a velocidade de evaporação aumentou com o aumento da temperatura. Como a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura, o rincoforol deve evaporar muito mais rapidamente em temperaturas maiores, como esperado.

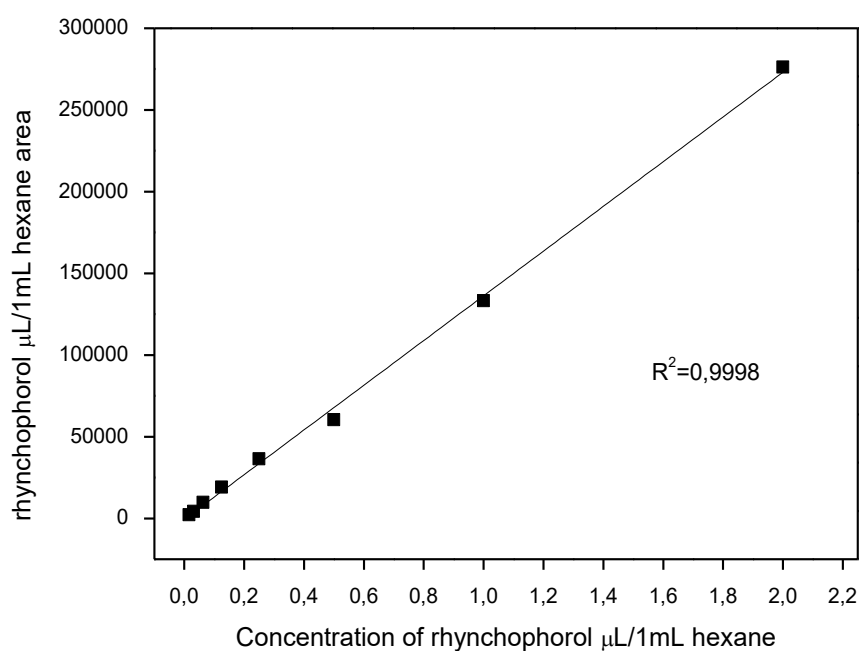
6.4.2 Curvas de diluição do feromônio

Uma curva de diluição foi desenvolvida para avaliar a eficiência do método de quantificação e identificar os limites de detecção e saturação do feromônio na coluna de SPE com C18. Neste sentido, determinou-se a linearidade e os intervalos de concentração de semioquímico, em triplicata, em função das denominadas curvas de calibração. Deste modo, perante a RDC nº 899/2003, a curva obtida demonstrou que os resultados da metodologia analítica são diretamente proporcionais à concentração de feromônio obtida, correlacionando-se a área do cromatograma (Figura 4).

A faixa de trabalho (concentração de rincoforol 0,125 a 2 µL/mL) possibilitou detectar o feromônio dentro dos limites de interesse, e concomitantemente a

resposta do detector FID conservou-se linear. Além disso, o resultado obtido para o coeficiente de correlação foi de $R^2=0,9998$, demonstrando boa linearidade para a curva de calibração. Esse resultado está em conformidade com o valor padrão exigido pela ANVISA, que estabelece linearidade aceitável como um valor R^2 acima de 0,998 e uma curva analítica de $y = 0,1249 + 0,062x$ (Figura 4).

Figura 4. Curvas de diluição do feromônio rinofoforol.



6.4.3 Liberação do feromônio

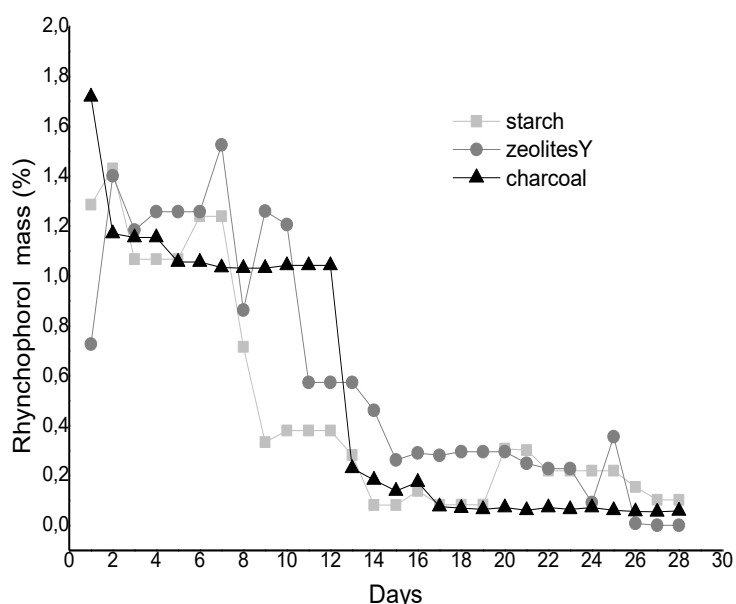
As coletas do feromônio nas pastilhas foram realizadas diariamente por um período de 28 dias, com substituição diária das colunas SPE com C18, com o objetivo de verificar a curva de liberação no estado estacionário para linearidade ao empregar intervalos de tempo altamente diferentes.

A permeação do rinofoforol nas pastilhas pode ser caracterizada por um perfil bifásico, em que ocorre uma liberação rápida inicial (10 dias), e em seguida por uma fase consideravelmente mais lenta, com velocidade de liberação constante (cinética de ordem zero).

A Figura 5 mostra o perfil de permeação nas pastilhas. Uma menor difusão de rinofoforol de 13,29 mg foi observada para a pastilha de amido, seguida da pastilha

de carvão ativado com 17,01 mg, ambas comparadas à pastilha de zeólito Y, a qual apresentou uma massa de 15,05 mg de liberação em 28 dias. As taxas de liberação média do feromônio rincoforol variaram de 0,473 a 0,537% de massa/dia, que são favoráveis à identificação e atração de *R. palmarum* L., mostrando que as três matrizes utilizadas neste estudo têm potencial para aplicação juntamente com armadilhas por períodos de até 180 dias. Muñoz-Pallares *et al.* (2001) e Navarro *et al.* (2002) definiram que a taxa de liberação inicial é uma informação importante para a matriz de liberação controlada em sistemas, já que para esses sistemas é desejável que haja cinética de liberação próxima a ordem zero.

Figura 5. Curvas de liberação do rincoforol nas pastilhas de amido, zeólito Y e carvão ativado.



Eventos similares e quantidades próximas também foram observadas por Stipanovic *et al.* (2004), os quais realizaram testes de liberação controlada no feromônio codlemone adsorvido em derivados de celulose rodeados por uma membrana polimérica, visando sua aplicação no controle de pragas de lepidópteros (mariposas). Eles obtiveram taxas de liberação de cerca de 0,784 mg dia⁻¹. Correia *et al.* (2019), produziram e estudaram taxas de liberação do feromônio rincoforol em membranas de poly(butylene adipato-co-tereftalato) (PBAT). Os mesmos notaram

que taxas mais baixas de liberação podem ser alcançadas quando o feromônio é adsorvido em uma matriz, o que promove sua liberação mais lenta no ambiente por um longo período.

Os resultados encontrados possibilitaram a comparação com outros estudos com rincoforol, que obtiveram taxas de liberação de $4,3 \text{ mg dia}^{-1}$ (DUARTE e LIMA, 2001), 3 mg dia^{-1} (ALPIZAR *et al.*, 2002) e $3,15 \text{ a } 3,48 \text{ mg dia}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ (CORREIA *et al.*, 2019).

Desta forma, pode-se inferir que não houve diferença estatística na quantidade de liberação do rincoforol entre as pastilhas, entretanto os resultados demonstraram uma taxa de liberação semelhante à obtida em liberadores anunciados em outros estudos. Portanto, as matrizes proporcionaram vantagens na proteção dos feromônios contra a fotodegradação e estão envolvidas em uma redução de impactos ambientais, indicando aplicação em potencial como sistemas liberadores de baixo custo para feromônios rincoforol.

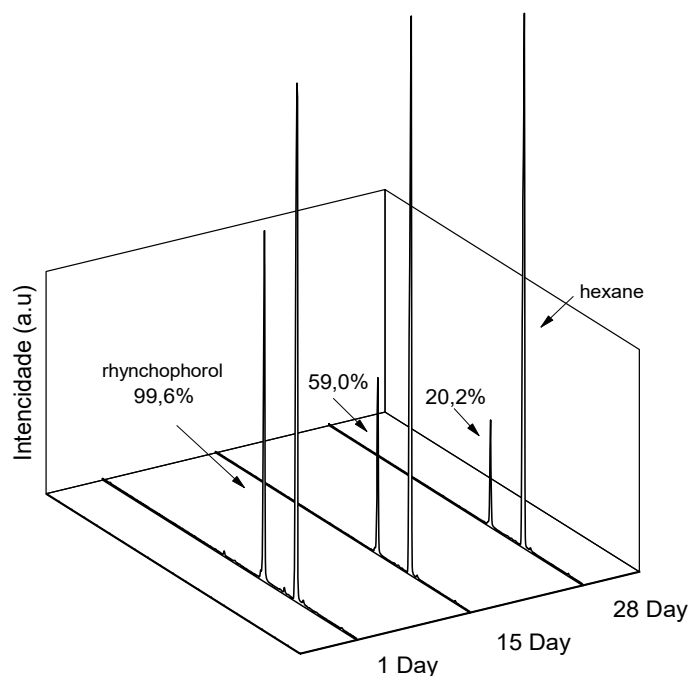
6.4.4 Estabilidade do rincoforol

A estabilidade do rincoforol liberado foi avaliada com a finalidade de verificar o comportamento do feromônio após a adsorção nas pastilhas durante seu armazenamento a longo prazo e a possibilidade de degradação com a formação de novos compostos.

Na Figura 6, comparando-se o cromatograma do rincoforol obtido no primeiro dia com os dias 15 e 28, é possível notar que os picos do rincoforol estão bastante evidentes para o tempo de retenção em 16 min e o pico em 5 min refere-se ao sinal do solvente hexano. Além disso, pode-se observar também que com o decorrer dos dias, o pico do rincoforol decresce em intensidade.

Essas observações indicam que o rincoforol apresentou notável pureza em contato com as matrizes de liberação, e ainda atesta a capacidade das pastilhas em proteger o feromônio contra os fatores climáticos como luz, temperatura, umidade e entre outros.

Figura 6. Cromatograma do rincoforol em 1, 15, 28 dias.



Diante da necessidade de substituição da tradicional e excessiva utilização de defensivos agrícolas (agrotóxicos) por métodos alternativos e sustentáveis, esses resultados apresentam potencial aplicação das matrizes no controle do besouro *R. palmarum* L. com utilização de feromônio rincoforol em mecanismo de liberação controlada, trazendo como perspectivas futuras um estudo em campo para comprovar a real eficiência dos materiais em estudo.

6.5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram potencial aplicabilidade das novas pastilhas de amido, zeólito Y e carvão ativado, revelando-se matrizes importantes na liberação prolongada do rincoforol. Esta afirmativa torna-se coerente em função dos resultados de permeação do rincoforol, os quais atestaram a produção de complexos estáveis quanto a liberação controlada de feromônios, haja vista o método para a quantificação obteve excelente linearidade e robustez e as pastilhas de amido, zeólito Y e carvão ativado. Os resultados de permeação do rincoforol através das matrizes mostraram que é possível obter um complexo estável para a liberação

controlada do feromônio, que pode ser utilizado para o controle de *R. palmarum* L., insetos que podem causar a destruição de culturas como coqueiros e dendezeiros.

6.6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto (processo 403224/2013-6), e à Fapesb pela bolsa de doutorado concedida à Paulo Romano Cruz Correia.

6.7 REFERÊNCIAS

ABRAPALMA. A palma no Brasil e no mundo. 2018. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>. Acesso em: 03 jul. 2020.

ALPIZAR, D.; FALLAS, M.; OEHLSCHLAGER, A.C.; GONZALEZ, L.M.; CHINCHILLA, C.M.; BULGARELLI, J. Pheromone Mass Trapping of the West Indian Sugarcane Weevil and the American Palm Weevil (Coleoptera: Curculionidae) in Palmito Palm. **Florida Entomologist**, v. 85, p. 426-430, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1653/0015-4040\(2002\)085\[0426:PMTOTW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1653/0015-4040(2002)085[0426:PMTOTW]2.0.CO;2). Acesso em: 05 jul. 2020.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; KAZEMIAN, H. Permeation of single gases through TEG liquid membranes modified by Na-Y nano-zeolite particles. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 120-125, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.029>. Acesso em: 20 jul. 2020.

BRAINER, M.S.C.P.; XIMENES, L.F. Produção de coco - soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste. **Caderno Setorial Etene**, v. 5, n. 127, 2020. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482dspace/bitstream/123456789/387/1/2020_CDS_127c.pdf. Acesso em: 30 jul. 2021.

BRASIL. Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Aprova o “**Regulamento sobre a validação de métodos analíticos.**” Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 24 jun. 2020.

CORK, A., SOUZA, K., HALL, D.R., JONES, O.T., CASAGRANDE, E., KRISHNAIAH, K., SYED, Z. Development of PVC-resin-controlled release formulation for pheromones and use in mating disruption of yellow rice stem borer, *Scirpophaga incertulas*. **Crop Protection**, v. 27, n. 2, p. 248-255, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2007.05.011>. Acesso em: 25 jun. 2020.

CORREIA, P.R.C.; RAMOS, I.G.; VIANA, A.C.; MASCARENHAS, A.J.S.; SANT’ANA, A.E.G.; GOULART, H.F.; DRUZIAN, J.I. Development of composite membrane PBAT: Zeolite Y for application as rhynchophorol release system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 135, p. 1-12, 2017. Disponível em: Acesso em: 30 jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.45757>. Acesso em: 05 jul. 2020.

CORREIA, P.R.C.; SANTANA, J.S.; RAMOS, I.G.; SANT’ANA, E.G.; GOULART, H.F.; DRUZIAN, J.I. Development of Membranes Composed of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Activated Charcoal for Use in a Controlled Release System of Pheromone. **Journal of Polymers and the Environment**. 27, 1781-1789, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01471-6>. Acesso em: 05 jul. 2020.

DUARTE, A.G.; LIMA, I.S. Eficiência de diferentes taxas de liberação do feromônio de agregação na captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleóptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, n. 2, p. 217-221, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1519-566X2001000200003>. Acesso em: 04 jul. 2020.

FALEIRO, J.R.; JAQUES, J.A.; CARRILLO, D.; GIBLIN-DAVIS, R.; MANNION, C.M.; PEÑA-ROJAS, E.; PEÑA, J.E. **Integrated pest management (IPM) of palm pests**. In: ABROL, D. P. Integrated pest management in the tropics. New Delhi: New India Publishing Agency, p. 439-497, 2016. Disponível em: <https://bityli.com/dLI3g>. Acesso em: 02 jul. 2020.

FARDISI, M.; MASON, L.; ILELEJI. Influence of temperature, gender, age, and mating status on cigarette beetle (*Lasioderma serricorne* (F.)) (Coleoptera: Anobiidae) flight initiation. **Journal of Stored Products Research**, v 52, p. 74-77, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2012.12.006>. Acesso em: 19 jul. 2020.

FOALE, M.; HARRIES, H. **Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Coconut (Cocos nucifera)**. In: ELEVITCH, C. R. (Ed.). Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry, Holualoa, Hawai'i: Permanent Agriculture Resources (PAR), 2009. Disponível em: <http://agroforestry.net/scps>. Acesso em: 19 jul. 2020. **Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)**. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/>. Acesso em: 19 jul. 2020.

GOMES JUNIOR, R.A.; RAMOS, E.J.A.; LEMOS, W.P.; BOARI, A.J. **Manejo fitossanitário da cultura da palma de óleo**. In: GOMES JUNIOR, R. A. (Ed.). Bases técnicas para a cultura da palma de óleo integrado na unidade produtiva da agricultura familiar. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2010. p. 23-29. Disponível em: Acesso em: 22 jul. 2020. Disponível em: <https://bityli.com/mn7dd>. Acesso em: 20 jul. 2020.

HEUSKIN, S.; VERHEGGEN, F.J.; HAUBRUGE, E.; WATHELET, J.-P.; LOGNAY, G. The use of semiochemical slow-release devices in integrated pest management strategies. **Biotechnologie Agronomie Société et Environnement**, v. 15, n. 3, p. 459-470, 2001. Disponível em: Acesso em: 20 jul. 2020.

MUÑOZ-PALLARES, J.; CORMA, A.; PRIMO, J.; PRIMO-YUFERA, E. Zeolites as pheromone dispensers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4801-4807, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf010223o>. Acesso em: 20 jul. 2020.

NAVARRO, D.M.A.F.; MURTA, M.M.; DUARTE, A.G.; LIMA, I.S.; NASCIMENTO, R.R.; SANT'ANA, A.E.G. Aspectos práticos relacionados ao uso do rincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: curculionidae) no controle de pragas do coqueiro: análise de sua eficiência em campo. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 32-36, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100007>. Acesso em: 20 jul. 2020.

RAMOS, I.G.; VIANA, A.C.; SANTOS, E.L.; MASCARENHAS, A.J.S.; SANT'ANA, A.E.G.; GOULART, H.F.; DRUZIAN, J.I.; ANDRADE, H.M.C. Synthesis, characterization and evaluation of MFI zeolites as matrixes for rhynchophorol prolonged release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 242, p. 99-108, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.034>. Acesso em: 22 jul. 2020.

RUJNIĆ-SOKELE, M.; PILIPOVIĆ, A. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 2, p. 132 - 140, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0734242X16683272>. Acesso em: 26 jul. 2020.

SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, p. 937-942, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140170>. Acesso em: 26 jul. 2020.

STIPANOVIC, A.J.; HENNESSY, P.J.; WEBSTER, F.X.; TAKAHASHI, Y. Microparticle dispensers for the controlled release of insect pheromones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 2301–2308, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf0352576>. Acesso em: 15 jul. 2020.

TJANDRAATMADJA, G.F.; BURN, L.S.; JOLLANDS, M.C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation – the role of humidity in photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 435-448, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00179-9). Acesso em: 20 jul. 2020.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Produção, suprimento e distribuição. PSD. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads?tabName=default>. Acesso em: 12 abr. 2021.

WELTER, S.C.; PICKEL, C.; MILLAR, J.G.; CAVE, F.; STEENWYK, R.A.; DUNLEY, J. Pheromone mating disruption offers selective management options for key pests. **California Agriculture**, v. 59, p. 16-22, 2005. Disponível em: <https://bitly.com/2OEtU>. Acesso em: 22 jul. 2020.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

A tecnologia de liberadores de feromônio constitui um amplo campo ainda pouco explorado. O Brasil não aparece como depositário dessa tecnologia, o que é contraditório, tendo em vista que o país detém uma grande biodiversidade que é utilizada nas indústrias alimentícias. Esse fato provavelmente decorre da falta de parcerias entre indústrias, empresas e universidades, além do baixo investimento em pesquisa, desenvolvimento e inovação.

Através das análises nota-se que membranas de PBAT adicionadas de carvão, produzidas pelo processo de extrusão, são viáveis na elaboração de sistemas liberadores de feromônio. As taxas de liberação das membranas de PBAT adicionadas de carvão produzidas foram similares aos sistemas disponíveis no mercado, mas tem como vantagem a utilização de materiais que não causam impactos ambientais, indicando potencial na aplicação como sistemas de liberação do rincoforol.

Portanto, é possível a elaboração de difusores de feromônio que sejam ambientalmente corretos, contribuam com o aumento da vida útil do rincoforol, permitindo que sua substituição seja realizada em intervalos de tempo maiores e tenham menor custo aos produtores. Por fim, é importante ressaltar a necessidade de estudos posteriores em campo, para avaliar a eficiência das membranas como liberadores na captura do besouro *Rhynchophorus palmarum*.

8 CAPÍTULO V



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019022743-5 A2



(22) Data do Depósito: 30/10/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 04/05/2021

(54) Título: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO

(51) Int. Cl.: C08J 5/18; C08K 13/00; C08K 3/04; B29C 48/08; C08L 67/00.

(71) Depositante(es): SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL.

(72) Inventor(es): BRUNA APARECIDA SOUZA MACHADO; PAULO ROMANO CRUZ CORREIA; JANICE IZABEL DRUZIAN; CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA; MADIAN JOHEL GALO SALGADO; JANAINA DE CARVALHO ALVES; KARINA LIZZETH PEDRAZA GALVÁN.

(57) Resumo: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO TEREFTALATO) PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO A presente de invenção refere-se ao desenvolvimento da elaboração de um filme flexível biodegradável com propriedades ativas através da incorporação do carvão de diferentes fontes naturais em concentrações de (0,1 a 30 % m/m) ao polímero de poli(butileno adipato co-tereftalato) PBAT pelo processo de extrusão. Este filme tem potencial de aplicação no mercado de embalagens ativas, podendo ser utilizado na área de alimentos, indústria de fármacos e no setor agrícola. Pode ser uma boa alternativa para embalagens de alimentos, agindo no controle da senescência de frutas e hortaliças reduzindo perdas pós colheita. Atua na absorção de etileno e nas trocas gasosas, fazendo com que haja controle respiratório da fruta embalada. Pode ainda ser aplicado no setor no agrícola, na liberação controlada de substâncias voláteis (feromônios) e na aplicação de sacos para mudas, ou na cobertura do solo munchkin, e em outros segmentos, como exemplo o farmacêutico.

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO

BREVE APRESENTAÇÃO

[01] A química verde tem como definição o design de produtos e processos químicos de forma a diminuir ou eliminar a utilização e geração de substâncias perigosas. Possibilita a redução do impacto negativo que o homem pode causar no meio ambiente e na sua própria saúde. Para isso, busca tornar os processos mais seguros e encontrar soluções para as mudanças climáticas, para o setor de energia, de produção de alimentos, entre outros. Além disso, pode ser aplicada em todo ciclo de vida de um produto.

[02] O poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT é um polímero de origem fóssil biodegradável e suas condições de processamento e propriedades mecânicas permitem substituir, com sucesso, polímeros convencionais apesar do maior custo comparado aos polímeros não biodegradáveis comerciais. Além disso, possibilita a incorporação de diversos materiais quando moldado na forma de filme por extrusão, tais como o carvão, causando pouca alteração nas condições e parâmetros de processamento, além da redução do custo do filme.

[03] O carvão é um material amplamente disponível devido ao grande volume de materiais de origem de carbono, como cascas de frutas (coco), casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, serragem, sabugo de milho, bambu, entre outros. Seu uso é uma maneira conveniente de reutilizar as toneladas de resíduos destinados a depósitos de descartes e transformá-los em uma fonte de matéria-prima.

[04] Embalagens baseadas no polímero PBAT e carvão podem ser utilizadas para diversos fins. Estes materiais combinam as propriedades de um produto com leveza, flexibilidade e fácil processamento e apresentam variada

funcionalidade química, biocompatibilidade e ausência de componentes tóxicos durante os processos de compostagem.

[05] Trata a presente solicitação de Patente de Invenção (PI) de um processo inédito e produto denominado de **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO**, cuja proposta é revelar de forma detalhada e reivindicar proteção para o desenvolvimento de uma embalagem degradável a partir do polímero PBAT com a incorporação do carvão através do método de fusão pelo processo comercial de extrusão, para aplicação como embalagem para a indústria, entre outros.

[06] Assim, mais especificamente, a presente invenção diz respeito a produção de uma embalagem com propriedades ativas e biodegradáveis com impacto de caráter social, ambiental, tecnológico e econômico. A sua comercialização pode diminuir prejuízos causados pelas perdas pós-colheita de frutas e hortaliças e os danos ao meio ambiente provenientes das embalagens derivadas unicamente de fonte fóssil.

[07] Por fim, para comprovar o mérito da invenção proposta, destaca-se que não há no mercado nacional e internacional filmes flexíveis de PBAT e carvão. Dessa forma, a invenção aqui revelada apresenta caráter inovador e atende aos requisitos de patenteabilidade: novidade, atividade inventiva e aplicação industrial.

CAMPO DE APLICAÇÃO

[08] A presente patente de invenção se insere no campo da produção e aplicação de embalagem ativa e refere-se a um método para a preparação e produção de filmes flexíveis biodegradáveis ativos com poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT e carvão de diversas fontes naturais. Os filmes produzidos por extrusão podem ser usados para aplicações em embalagens nos setores alimentício, agrícola, farmacêutico e entre outros. Destaca-se a utilização do

carvão como material ativo em matrizes poliméricas biodegradáveis, promovendo melhorias significativas, principalmente, nas propriedades de barreira, mesmo quando adicionado em baixas concentrações, além de redução de custo do filme quando a incorporação se torna maior.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[09] O uso de polímeros de origem petroquímica em diversas aplicações nas últimas décadas é objeto de várias discussões, uma vez que esses polímeros são descartados muito rapidamente, gerando um grave impacto ambiental.

[10] Cada vez mais a sociedade vem considerando a preservação do meio ambiente com uma das questões fundamentais. Novos polímeros comerciais baseados em recursos renováveis ou produtos petrolíferos degradáveis estão sendo desenvolvidos com o objetivo de minimizar o impacto do grande volume de plásticos não biodegradáveis descartados na natureza (Luckachan & Pillai, 2011; Ebnesajjad, 2013).

[11] Diversos polímeros biodegradáveis têm sido utilizados como materiais para produção de embalagem. O grupo dos bioplásticos de origem renovável e biodegradáveis engloba polímeros como poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), poli(succinato de butileno) (PBS), compostos de amido, etc. Em outro grupo, encontram-se os compostos por polímeros de origem fóssil e biodegradáveis, como o poli(butileno adipato-tereftalato) (PBAT) e policaprolactona (PCL) (European Bioplastics, 2016).

[12] O mercado de bioplásticos surgiu como uma oportunidade de negócio para indústrias químicas que buscam atender a uma demanda mais sustentável, além de criarem uma alternativa aos recursos fósseis e suas variações nos preços. Nesta linha, a presente invenção propõe a produção de filmes flexíveis ativos biodegradáveis de PBAT e carvão, sendo o carvão obtido de qualquer fonte de carvão vegetal como resíduos da agroindústria.

[13] PBAT é um polímero sintetizado a partir de derivados de petróleo que atende às especificações da ASTM D6400 de plástico compostável e suas condições de processamento e propriedades mecânicas permitem substituir com sucesso polímeros convencionais (Fukushima et al., 2012, Schneider et al., 2016). Além disso, permite a incorporação de diversos materiais, como carvão, causando pouca alteração nas condições de processamento.

[14] Os materiais de carbono possuem alta porosidade, com capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros. Apresentam excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases, sendo também utilizado na elaboração de filtros com aplicação em diversos setores (Dural et al., 2011).

[15] Os poros do carvão ativado podem ser classificados em relação aos tamanhos. A classificação proposta por Dubinin (1979) e atualmente adotada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define três categorias de poros (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação dos poros de um adsorvente (Dubinin, 1979).

Tamanho	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume dos poros (cm ³ .g ⁻¹)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)
Microporo	<2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mesoporo	2-50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macroporo	>50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

[16] Os microporos determinam a capacidade de adsorção de um carvão ativo e representam quase todas as superfícies e volumes do adsorvente (IUPAC). Macroporos e mesoporos constituem vias através dos microporos.

[17] O processo de adsorção é composto das seguintes etapas: macro transporte que é o movimento do material orgânico através do sistema macroporoso do carvão ativado; micro transporte, movimento de material

orgânico através do sistema mesoporoso e microporoso do carvão ativado e o aprisionamento físico do material orgânico na superfície do carvão ativado em mesoporos e microporos (Dubinin 1979, IUPAC, Baccar et al., 2009, Dural et al., 2011).

[18] Embalagens baseadas no polímero PBAT e carvão podem ser utilizadas para diversos fins, por ser degradável devido a mudanças na estrutura química por fatores ambientais ou pela ação de microorganismos. Ao combinar estes dois materiais, obtém-se um novo biomaterial com propriedades de leveza, flexibilidade e fácil processamento. Entre as características mais atraentes dos polímeros biodegradáveis estão a variada funcionalidade química, biocompatibilidade e ausência de componentes tóxicos durante os processos de compostagem (Santos et al., 2014).

[19] Assim, o uso de misturas de PBAT e carvão pode representar uma alternativa viável para a produção de filmes que podem ser utilizados como embalagens ativas, pois possuem porosidade e degradabilidade esperada. Neste contexto, o presente invenção visa viabilizar os processos e caracterizar os filmes flexíveis de PBAT:Carvão produzidas pelo processo de extrusão, convencionalmente utilizado pelas empresas de embalagens convencionais, sem a necessidade de aquisição de equipamentos adicionais.

[20] Os bioplásticos biodegradáveis contribuem para reduzir a quantidade de resíduos, caracterizando também um exemplo de aplicação da química verde. Assim a comercialização dos filmes flexíveis de PBAT:Carvão pode diminuir prejuízos causados pelas perdas pós-colheita de frutas e hortaliças devido absorção de compostos voláteis e no controle do padrão respiratório, além de permitir também a liberação controlada de compostos voláteis na matriz porosa, como no emprego de feromônios.

LITERATURA TÉCNICA ESPECIALIZADA

[21] Os plásticos estão cada vez mais inseridos no cotidiano dos

indivíduos. Observou-se um grande aumento na produção de plásticos nos últimos anos, gerando um total de 322 milhões de toneladas de plásticos em 2015. Além disso, estimativas indicam que essa quantidade poderá quase quadruplicar até 2050 (WORLD ECONOMIC FORUM, 2016). Novos polímeros comerciais à base de recursos renováveis ou derivados de petróleo estão sendo desenvolvidos com o intuito de minimizar o impacto gerado pelo grande volume de plásticos descartado na natureza.

[22] O desenvolvimento de bioplásticos biodegradáveis contribui para reduzir a quantidade de resíduos, caracterizando também um exemplo de aplicação da química verde. Como o PBAT é um polímero sintetizado a partir de derivado de petróleo, além de ser degradável, as suas condições de processamento e propriedades mecânicas permitem substituir com êxito os polímeros convencionais (Schneider et al., 2016).

[23] O carvão é um material de carbono que possui uma porosidade bastante definida, com capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases, sendo também utilizado na elaboração de filtros com aplicação em diversos setores (Dural et al., 2011). Embalagens a base de PBAT e carvão podem ser utilizados em diversos fins, pois são degradáveis por alteração na estrutura química por alterações ambientais ou ação de microrganismos.

[24] Pesquisas tem buscado avaliar o efeito da adição do PBAT na produção de filmes com diversas fontes poliméricas objetivando caracterizá-los e conhecer as propriedades mecânicas e de barreira, além da eficiência da biodegradabilidade. Fukushima et al. (2012) misturam por fusão PBAT com 5 e 10 % em peso de nanopartículas de argila, com o objetivo de tornar o material biologicamente seguro e com melhorias nas propriedades mecânicas, portanto mais atraente para a engenharia de tecidos e aplicações industriais ambientais.

[25] Estudo realizado por Venkatesan & Rajeswari (2016) investigaram a capacidade das cargas de óxido de zinco (ZnO) na estrutura do PBAT e

demostrou que os nanocompósitos apresentaram um aumento significativo na estabilidade mecânica, térmica e atividade antimicrobiana. Weng et al. (2013) observaram que após a biodegradação, os teores de átomos de carbono nas estruturas moleculares das amostras de PBAT e poliácido láctico (PLA) - PBAT:PLA diminuíram, enquanto o teor de átomos de oxigênio aumentaram, indicando que as amostras realmente degradaram.

[26] Santos et al. (2014) prepararam filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca, PBAT e montmorilonita por extrusão por sopro e demonstraram que a adição de Cloisite® 10A resultou em filmes com valores mais baixos de permeabilidade de vapor de água (PVA) e maior estabilidade para adsorção de água em diferentes condições.

[27] Blendas biodegradáveis estão sendo patenteadas nos últimos anos utilizando como matriz polimérica biodegradável o PBAT. Suas características revelam que é um polímero viável para a produção de filmes para liberação controlada de voláteis devido à sua porosidade, propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água.

[28] Destaca-se ainda que foi realizada uma pesquisa na base de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) que compila o acervo de patentes depositadas do Brasil e na base europeia de Patentes (Espacenet) que compila o acervo de patentes depositadas em mais de 90 países. Não foi identificado nenhum documento de patente que faz referência ao dito **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO.**

[29] Dentre os documentos identificados, a patente **CN 101724251** trata do método de preparação de blendas de PBAT e poli(propileno carbonato) (PPC) através do processo de extrusão. Outra invenção, a **CN 101724244**, está relacionada ao método de preparação de uma blenda ternária contendo PBAT:PCC e poli(ε-caprolactona) (PCL), que compreende as seguintes etapas: realização de mistura fria do PBAT:PCL e PPC, o uso de um reagente final de

compatibilização, o agente de lubrificação e o carbonato de cálcio precipitado modificado. A mistura é feita em um agitador de alta velocidade com temperatura não superior a 35 °C, seguida pela extrusão, em que a temperatura de processamento e de granulação não é superior a 170 °C. A invenção revelada difere consideravelmente do que é solicitado proteção neste documento de patente, e, portanto, não pode ser considerado como limitante para a solicitação de exclusividade do que é proposto neste documento de patente.

[30] A invenção **CN 101724249** refere-se ao método de preparação da blenda contendo PBAT:PPC:PCL com poli(succinato de butileno) (PBS) e PLA, com as mesmas etapas de preparação da blenda ternária, anteriormente citada. Todas as patentes mencionadas acima utilizam polímeros biodegradáveis para a preparação das blendas, mas não pode ser considerada como limitante, ou seja, como documento do estado da técnica que interfira no direito de exclusividade do que é solicitado nesta patente.

[31] O documento de patente **BR 1020120145120** refere-se à utilização de blendas poliméricas para a preparação de materiais ambientalmente degradáveis, sendo composta por polímeros como amido de mandioca e/ou amido de outras fontes e PBAT, com a incorporação de um aditivo de reforço como nanocristais/nanowhiskers de celulose. A presente invenção refere-se ainda ao processo de preparação das referidas blendas, na forma de filmes flexíveis produzidos pelo processo de extrusão. Destaca-se que a invenção referida revela escopo de proteção do que está sendo requerido e por isso não pode ser considerada como documento limitante do estado da técnica.

[32] O documento de patente **BR 10201800722** refere-se à produção de biofertilplástico, um material termoplástico moldável a quente para uso em substituição aos plásticos sintéticos convencionais. Entretanto, o documento em questão não fere a novidade do que é reivindicado neste pedido de patente.

[33] A invenção **BR 10201900525** refere-se ao método de preparação de um material termoplástico biodegradável à base de ácido polilático e resíduo

agroindustrial e seu processo de produção. O documento de patente **BR 1020130099210** desenvolveu um processo para a preparação de filmes ativos biodegradáveis plastificados e incorporados com aditivos naturais. Destaca-se que as invenções referidas revelam escopo de proteção que está sendo requerido, por isso, não pode ser considerada como limitante, ou seja, como documento do estado da técnica que interfira no direito de exclusividade do que é solicitado nesta patente.

[34] Assim, como pode ser observado a partir dos documentos do estado da técnica, já existem métodos que são utilizados para a produção de filmes flexíveis biodegradáveis, no entanto, não existe até então, documentos que relatam métodos aplicados para filmes ativos compostos de PBAT e carvão. Portanto, a presente invenção **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO** apresenta todos os requisitos necessários de atividade inventiva, novidade e aplicação industrial, sendo, portanto merecedor do privilégio de Patente de Invenção, onde se enquadra perfeitamente nos critérios exigidos.

VANTAGENS DA INVENÇÃO

[35] Neste tópico são apresentadas as vantagens da dita invenção **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO**.

[36] O filme de PBAT:carvão apresenta menor custo comparado ao de PBAT puro já disponível comercialmente, demonstrando que é competitivo é mais viável produzi-lo.

[37] O filme de PBAT:carvão é produzido pelo processo de fusão por extrusão, equipamento disponível na indústria de embalagem, portanto sem necessidade de aquisição de equipamento suplementar.

[38] O filme de PBAT:carvão pode ser empregado no setor de embalagem de alimentos devido ao poder de absorção de voláteis gerados no amadurecimento e no controle do padrão respiratório, e portanto com capacidade de aumentar a vida útil de frutas e vegetais.

[39] Possui também capacidade de liberação controlada de voláteis, dessa forma pode ser utilizado como *dispenser* liberadores de ferômonios para o controle de pragas na culturas, e outras aplicações no setor agrícola.

[40] Apresenta potencial de emprego como embalagem ativa para diversos outros setores industriais, com propriedades de barreira a gases, luz, umidade e outros parâmetros.

[41] Apresenta funcionalidade química variada, biocompatibilidade e a ausência de componentes tóxicos durante os processos de compostagem.

DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[42] A invenção será, a seguir, explicada em detalhes, sendo que, a título ilustrativo, é apresentada a descrição dos seguintes desenhos:

[43] Figura 1 – Curvas (a) TG e (b) dTG das amostras Carvão, PBAT puro e PBAT:Carvão.

[44] Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura obtida para as amostras: (a) PBAT puro e (b) PBAT:Carvão – Representa de forma ilustrativa, mas não limitante, as etapas para a obtenção.

[45] Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal obtida para as amostras: (a) PBAT puro e (b) PBAT:Carvão – Representa de forma ilustrativa, mas não limitante, as etapas para a obtenção.

[46] Figura 4 – Aplicação dos filmes de (a) PBAT puro e (b) PBAT:Carvão no controle de maturação da banana – Representa de forma ilustrativa, mas não limitante, as etapas para a obtenção.

[47] Figura 5 – Representa a difusão do feromônio através dos filmes de (a) PBAT puro e (b) PBAT:Carvão.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[48] A presente invenção objetiva produzir filmes flexíveis biodegradáveis ativos com o poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT, incorporado com carvão de fontes naturais através do processo de extrusão para aplicação nos setores alimentício e agropecuário, além de outros.

[49] Por meio da invenção apresentada é possível, dentre outros aspectos, resolver os problemas de perdas de frutas e hortaliças por falta de uma embalagem adequada para sua maior conservação. Ressalta-se que a embalagem biodegradável desenvolvida reduz o impacto ambiental causado pelas embalagens convencionais e possibilita a utilização de resíduos do setor de agroindustrial para a produção do carvão como matéria prima.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[50] A patente de invenção se insere no campo da produção de filmes flexíveis ativos biodegradáveis destinados a indústria de embalagens com a utilização do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT e carvão de diversas fontes naturais.

[51] A presente invenção consiste na utilização de diferentes fontes de carvão provenientes de resíduos agroindustriais ou de qualquer outro produto como fonte de carbono natural para a produção de carvão. Tem como etapa inovadora a incorporação deste carvão no polímero biodegradáveis por extrusão, obtendo assim blendas com propriedades ativas e melhoradas.

[52] A extrusão tem como principais finalidades transportar o pó ou grânulos por meio do mecanismo de alimentação e avançar o material pelo sistema, comprimindo-o e promovendo a devolatilização da umidade e de outros gases. Ocorre então, mistura e produção de um material fundido e homogêneo, desenvolvendo a pressão requerida para superar a resistência do fundido durante sua passagem pela abertura da matriz.

[53] A primeira etapa (1) realizada foi a definição dos parâmetros estruturais ligados à mistura das duas matérias-primas que são as responsáveis pela extensão da quebra estrutural do qual depende o comportamento de difusão e viscosidade que determinam o tipo de aplicação do produto extrusado. Deve ser processado com a utilização de uma extrusora, cujo perfil de aquecimento das zonas de alimentação variam de 80 a 160 °C dependendo da zona de aquecimento, respectivamente. A velocidade de rotação das roscas ocorre entre 40-100 rpm.

[54] Na segunda etapa (2) ocorre a preparação das misturas na forma de pellets, na qual o PBAT sólido deve ser misturado a diferentes teores de carvão sólido, que podem variar de 0,1 a 30% m/m, utilizando uma extrusora contendo o cabeçote com o formato de espaguete, para incorporar o carvão a matriz polimérica, resultando um material com adequada morfologia e distribuição do carvão na matriz polimérica.

[55] A terceira etapa (3) é caracterizada pela moldagem da mistura de pellets de PBAT:carvão extrusados para a produção dos filmes flexíveis ativos por extrusão e permite a obtenção de filmes finos e planos. Deve-se utilizar parâmetros similares a extrusão da etapa anterior, contudo, a principal diferença está no tipo de matriz plana da extrusora utilizada. As matrizes planas são destinadas a fabricação de filmes planos.

[56] A quarta etapa (4) compreende os testes que comprovam que estes filmes PBAT:carvão tem potencial de aplicação como embalagens ativas, podendo ser aplicados tanto para área de alimentos como também no setor agrícola, sem excluir outros setores industriais.

[57] Para que a invenção possa ser mais bem compreendida e avaliada, sua descrição detalhada será feita a seguir:

[58] Exemplo 1: Foi determinado como referência demonstrativa e não restritiva pelos resultados experimentais, que a análise termogravimétrica mostrou estabilidade térmica do carvão, do polímero de PBAT e dos filmes de PBAT:Carvão. Para avaliar a influência do carvão no comportamento térmico

dos filmes, foram analisadas as curvas TG e dTG das amostras.

[59] A Figura 1 mostra as curvas TG e dTG obtidas para o carvão puro. Dois eventos térmicos são observados: o primeiro começa a uma temperatura de 25 °C, caracterizando a perda de umidade e gases adsorvidos e terminando próximo a 104 °C. Este evento atribuído à desidratação representa uma perda de massa de 5%. O evento de decomposição começou em 456 °C e foi mantido até a perda da massa total. Este evento está relacionado com a queima de materiais carbonados do carvão.

[60] O filme controle de PBAT apresentou um único evento de decomposição a partir de 328 – 474 °C (Tonset). No filme PBAT:Carvão (80:20 m/m) foram observados dois eventos de decomposição: o primeiro entre 340 – 400 °C característico de PBAT, e o segundo a 465 – 612 °C do carvão, demonstrando que não houve alteração nas temperaturas de degradação dos materiais.

[61] Exemplo 2: Foi determinado como referência demonstrativa e não restritiva pelos resultados experimentais, como na Figura 2, que mostra as morfologias de microscopia eletrônica de varredura dos filmes controle de PBAT e de PBAT:Carvão (80:20 m/m). O filme controle de PBAT (Figura 2-a) foi apresentada como uma matriz compacta, sem poros apreciáveis. O filme de PBAT:Carvão (Figura 2-b) mostra a presença de poros devido presença do carvão.

[62] A microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras mostrou que as partículas de carvão estão uniformemente distribuídas na matriz polimérica, sem sedimentação. A microscopia do filme PBAT:Carvão ilustra esta observação (Figura 3-b). A presença de cavidades também pode ser observada no filme de carvão, fato que pode ter ocorrido devido à expansão do ar poroso do carvão por aquecimento na matriz da extrusora e seu aprisionamento no resfriamento.

[63] Exemplo 3: Como referência demonstrativa e não restritiva pelos resultados experimentais, no filme PBAT:Carvão também foi observado que o

carvão proporcionou maior rugosidade à superfície dos filmes (Figura 3-b). Através da microscopia da seção transversal e das medidas feitas com o micrômetro, foi possível observar que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) nas espessuras entre os filmes de PBAT e PBAT:Carvão indicando um processo de produção estável. Os resultados das propriedades mecânicas dos filmes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de espessura, módulo de Young (E), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento até ruptura (ϵ) dos filmes de PBAT puro e PBAT:Carvão.

Filmes	Espessura (mm)	E (MPa)	LRT (MPa)	E (%)
PBAT	$0,091 \pm 0,003^a$	$44,3 \pm 1,2^b$	$9,8 \pm 0,5^b$	$421,3 \pm 2,11^a$
PBAT:Carvão	$0,094 \pm 0,004^a$	$60,1 \pm 2,2^a$	$14,3 \pm 1,3^a$	$334,7 \pm 3,76^b$

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

[64] O módulo de Young (E) corresponde à relação entre a tensão de tração e a deformação correspondente, determina a rigidez dos polímeros desenvolvidos, sendo a medida mais utilizada para a seleção de materiais com propriedades mecânicas superiores. A adição de carvão ao PBAT causou um aumento na rigidez do filme, resultando em uma mudança significativa ($p < 0,05$) no módulo Young (E) (Tabela 2). Isto implicou um aumento de aproximadamente 35,6% neste parâmetro do filme PBAT:Carvão (80:20 m/m), comparando ao controle de PBAT puro.

[65] Alterações significativas também foram observadas no limite de resistência à tração, com aumento de 45,3% no filme de PBAT:Carvão em função da incorporação do carvão.

[66] O alongamento na ruptura é uma medida de flexibilidade que é definida como a capacidade do filme de se deformar antes de quebrar. A

redução no alongamento até a ruptura (ϵ) do filme PBAT:Carvão foi de 20,55%. Essa redução pode ser devido à presença de aglomerados de carvão.

[67] Exemplo 4: Como referência demonstrativa e não restritiva pelos resultados experimentais, o filme de PBAT apresentou menor opacidade (Tabela 3) em relação ao de PBAT:Carvão. Esse fato já era esperado porque o carvão tem uma cor escura e capacidade de pigmento. Isto provoca um aumento na opacidade, ou seja, tem a capacidade de impedir a transmissão da luz através dos filmes na qual o carvão está dispersos.

[68] A rugosidade é outro parâmetro que deve ser considerado em relação à opacidade, pois pode desviar a luz emitida pelos filmes. A análise morfológica (Figura 2) revelou um aumento da rugosidade superficial do filme em função da adição de carvão, o que contribuiu para o aumento da opacidade.

[69] Em geral, a opacidade oferece uma fotoatividade como uma proteção eficiente ao sistema, capaz de absorver grande parte da radiação incidente, incluindo UV. Opacidade é uma propriedade importante para os filmes que serão usadas em revestimentos ou embalagens que podem proteger contra a fotodegradação, aumentando a estabilidade do produto.

[70] Os valores de umidade atingiram um máximo de 1,49% para o filme de PBAT:Carvão (Figura 1). Esse aumento no teor de umidade do filme de PBAT:Carvão pode ser explicada pela presença de canais causados pela presença do carvão e cavidades que podem alojar moléculas de água, deixando-as quimicamente ligadas.

Tabela 3 - Opacidade, Umidade, Atividade de água (a_w) e permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes PBAT puro e PBAT:Carvão.

Filmes	Opacidade (%)	Umidade (%)	a_w	WVP (g.mm/h*m ²)
PBAT	0,55 ± 0,002 ^a	1,02 ± 0,3 ^a	0,547 ± 0,01 ^a	0,35 ± 2,76x10 ^{-10b}
PBAT:Carvão	8,83 ± 0,005 ^b	1,49 ± 0,5 ^a	0,484 ± 0,02 ^a	7,79 ± 4,35x10 ^{-10a}

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

[71] Apesar do pequeno aumento observado na umidade em função da adição de carvão, a atividade da água tendeu a diminuir, indicando que a água adsorvida permanece imobilizada nos poros do carvão, não estando disponível para reações químicas. A importância de reduzir ou remover a umidade dos filmes de PBAT:Carvão é que as moléculas de água que ocupam a superfície ativa do carvão reduzem a atividade das reações da embalagem ou do produto embalado.

[72] A permeabilidade ao vapor de água aumentou com a adição do carvão ao filme de PBAT. O aumento da permeabilidade no filme PBAT:Carvão pode ser devida à presença das cavidades e os aglomerados. As moléculas de água têm maior fluxo através dos canais de maior diâmetro. Isto demonstra que os filmes de PBAT:Carvão possuem propriedades adequadas para serem utilizados como embalagens de uma diversidade de produtos, como alimentos, produtos agrícolas, além de fármacos, cosméticos, entre outros.

[73] Como exemplo aplicativo mas não restritivo, os filmes de PBAT e PBAT:Carvão foram usados para simular uma embalagem durante estocagem de bananas por 16 dias (Figura 4). As bananas armazenadas em vidraria sem filmes iniciaram o processo de alteração da cor da casca (amadurecimento) depois de 7 a 8 dias. As frutas mantidas com filme de PBAT puro (fechamento branco) prolongaram o amadurecimento para 9 a 10 dias. Por outro lado, o filme de PBAT:Carvão (fechamento preto) impediu o amadurecimento das frutas por até 14 dias, dobrando seu tempo de vida útil quando comparado as frutas mantidas sem o filme.

[74] Posteriormente, o fruto continuava com aspecto verde, entretanto apresentou o desenvolvimento de fungos, o que compromete o consumo. Vale salientar que o desenvolvimento de fungos aconteceu neste mesmo período também nos outros dois armazenamentos.

[75] A medida que as frutas e os vegetais amadurecem liberam etileno, um hormônio volátil de formação natural. Portanto, a inserção do carvão no

filme permitiu a absorção de etileno liberado pelas bananas e o controle do padrão respiratório, que está envolvido no processo de amadurecimento das frutas. Para ser rentável e atender às demandas, as empresas comerciais de frutos frescos precisam retardar o processo de amadurecimento de forma uniforme e previsível, o que é alcançado pela retirada do etileno em um ambiente controlado, normalmente em estufas.

[76] O controle da concentração de etileno é dificultado quando o fruto é distribuído ao consumo. Portanto uma embalagem que apresente esta função pode ser destinada a esta etapa de distribuição do fruto, prolongando a vida de prateleira, e reduzindo o desperdício.

[77] Como exemplo aplicativo mas não restritivo, os filmes foram também usados como *dispenser* em teste de difusão do feromônio rinoforol (Figura 5) para controle de *Rhynchophorus*, besouro que ataca várias espécies de palmeiras e causa grandes perdas. A aplicação de feromônios para o manejo de pragas requer uma liberação constante do ativo durante o período de captura dos insetos. Além disso, para uso eficiente, o feromônio deve ser protegido da degradação por fatores climáticos, como temperatura, umidade e luz.

[78] Os teste de permeação do rinoforol através dos filmes resultaram em um perfil bifásico, no qual ocorre uma rápida liberação inicial (7 dias), devido ao alcance do equilíbrio termodinâmico entre as fases de vapor líquido; seguido por uma fase consideravelmente mais lenta, com taxa de permeação constante (cinética de ordem zero). Na amostra controle também é verificada uma volatilização bifásica.

[79] No entanto, o passo mais lento é observado apenas a partir do 18º dia. Verificou-se que a massa de rinoforol difundida através dos filmes de PBAT puro e PBAT:Carvão não diferem estatisticamente ao longo do tempo, e que 100% da massa de rinoforol foi volatilizada em 24 dias a partir do tubo de vidro sem filme (amostra controle e forma utilizada atualmente em campo). No entanto, após 65 dias, apenas 45% do rinoforol foi volatilizado através dos

filmes de PBAT puro e PBAT:Carvão, com taxas médias de liberação maiores de $3,0 \text{ mg dia}^{-1} \text{ mm}^{-2}$, o que garante a identificação do ferormônio pelos insetos.

[80] Os filmes protegem o feromônio da fotodegradação e a redução dos impactos ambientais, indicando potencial aplicação. O filme PBAT:Carvão tem um custo menor e garante a mesma eficiência do PBAT puro.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO, CARACTERIZADO POR obter um filme flexível ativo

biodegradável por extrusão utilizando o poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT como matriz polimérica e incorporadas com carvão de diferentes fontes naturais.

2. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 1 **CARACTERIZADO**

POR obter o dito filme flexível ativo biodegradável em quatro etapas: (1) ser processado com a utilização de uma extrusora, cujo perfil de aquecimento das zonas de alimentação devem variar de de 80 a 160°C dependendo da zona de aquecimento, respectivamente, (2) preparação das misturas na forma de pellets, na qual o PBAT sólido deve ser misturado a diferentes teores de carvão sólido, que podem variar de 0,1 a 30% m/m, utilizando uma extrusora contendo o cabeçote com o formato de espaguete, para incorporar o carvão a matriz polimérica, resultando um material com adequada morfologia e distribuição do carvão na matriz polimérica, (3) moldagem da mistura de pellets de PBAT:carvão extrusados para a produção dos filmes flexíveis ativos por extrusão e permite a obtenção de filmes finos e planos, e, (4) testes que comprovam que estes filmes PBAT:carvão tem potencial de aplicação como

embalagens ativas, podendo ser aplicados tanto para área de alimentos como também no setor agrícola, sem excluir outros setores industriais.

3. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO**

POR a formulação das concentrações do carvão de diferentes fontes naturais variar de 0,1 a 30 % m/m para serem incorporadas ao polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT - para a produção da mistura por fusão.

4. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3

CARACTERIZADO POR utilizar o método para a fusão da mistura das diferentes concentrações de carvão com poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT - em extrusora, cujo perfil de aquecimento das zonas de alimentação que variaram de 80 a 160 °C, e velocidade rotação das roscas entre 40-100 rpm.

5. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4

CARACTERIZADO POR permitir a aplicação dos filmes flexíveis ativos biodegradáveis como embalagens ativas nas áreas de alimentos e fármacos, sendo também possível no setor agrícola, entre outras aplicações.

RESUMO

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) – PBAT:CARVÃO E PRODUTO OBTIDO

A presente de invenção refere-se ao desenvolvimento da elaboração de um filme flexível biodegradável com propriedades ativas através da incorporação do carvão de diferentes fontes naturais em concentrações de (0,1 a 30 % m/m) ao polímero de poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT pelo processo de extrusão. Este filme tem potencial de aplicação no mercado de embalagens ativas, podendo ser utilizado na área de alimentos, indústria de fármacos e no setor agrícola. Pode ser uma boa alternativa para embalagens de alimentos, agindo no controle da senescência de frutas e hortaliças reduzindo perdas pós colheita. Atua na absorção de etileno e nas trocas gasosas, fazendo com que haja controle respiratório da fruta embalada. Pode ainda ser aplicado no setor agrícola, na liberação controlada de substâncias voláteis (feromônios) e na aplicação de sacos para mudas, ou na cobertura do solo munchkin, e em outros segmentos, como exemplo o farmacêutico.

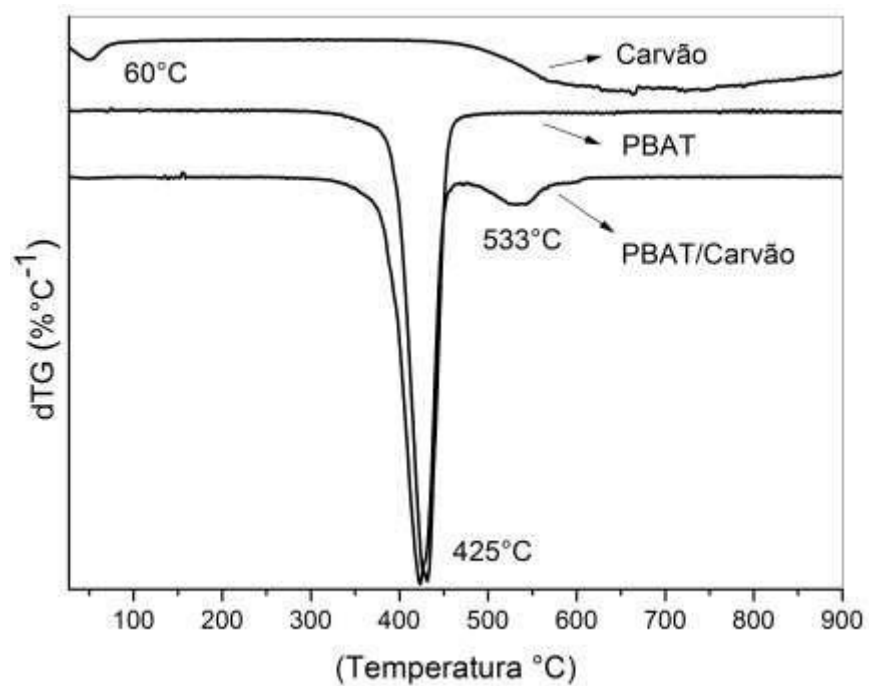
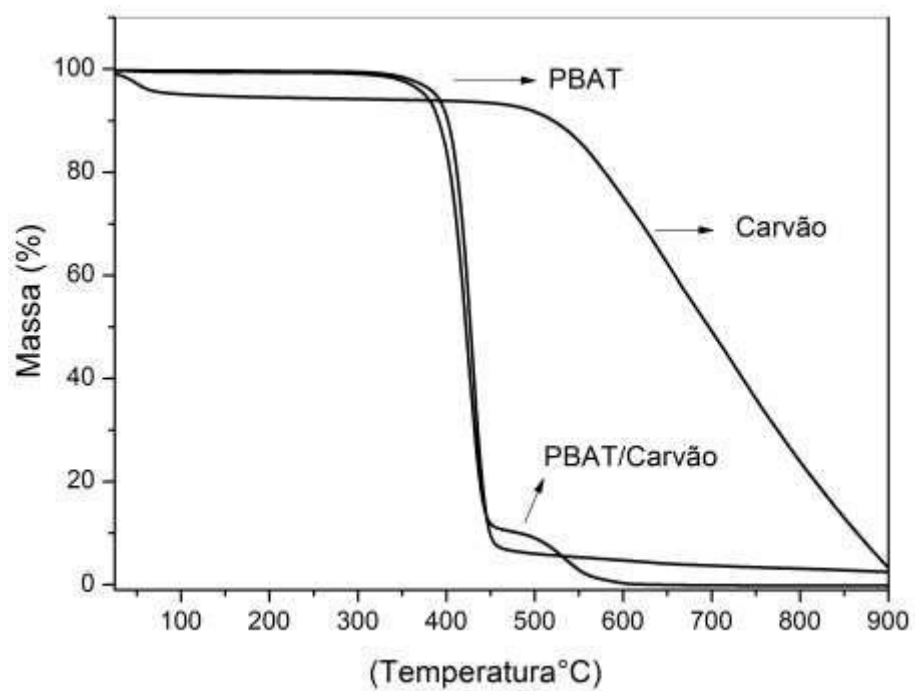


Figura 1

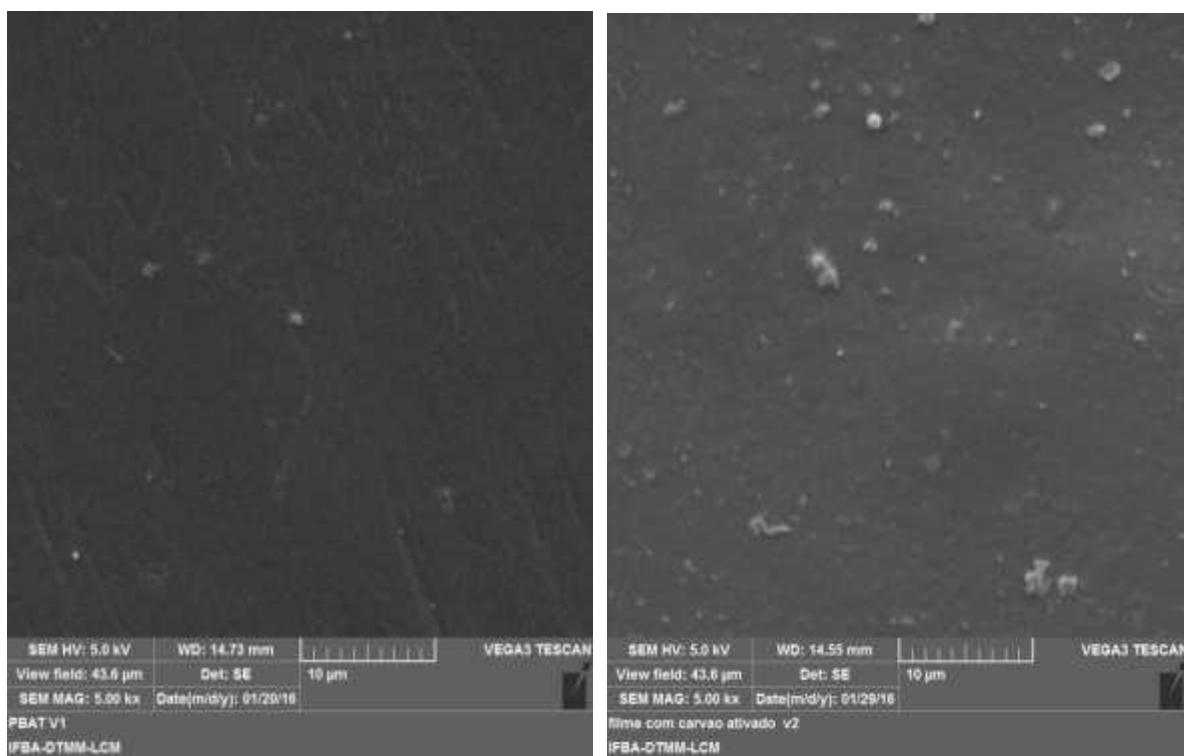


Figura 2

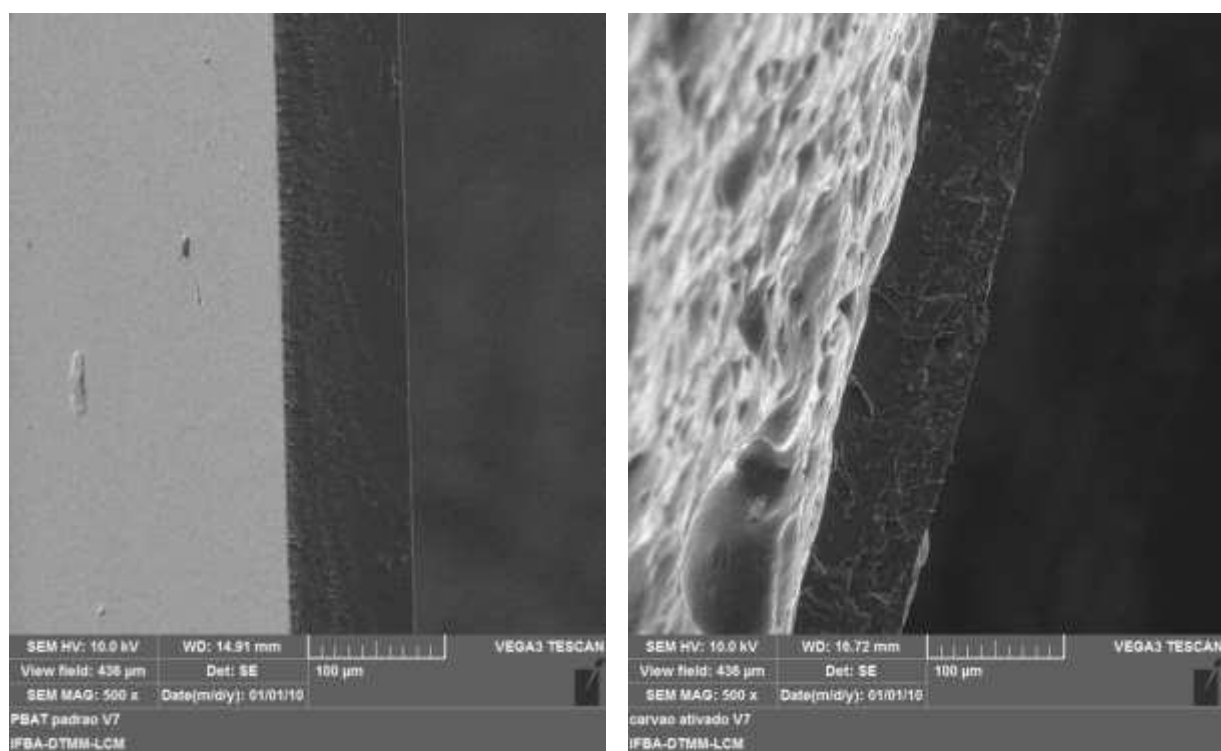


Figura 3



Figura 4

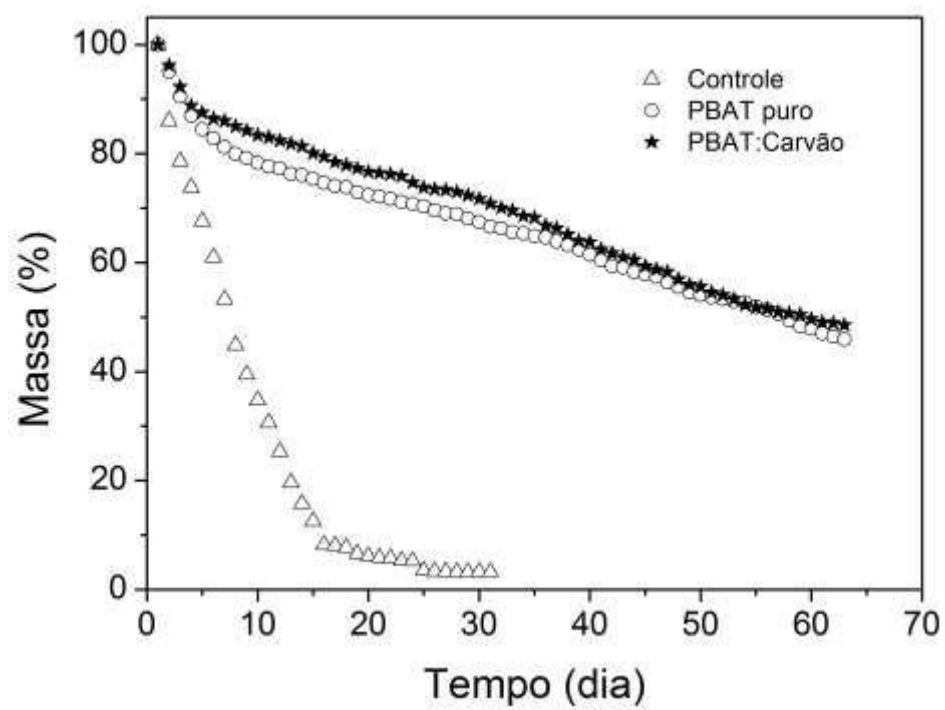


Figura 5