

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
– PPGCEM

ÉLTON TORRES ZANONI

AVALIAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE SÍLICA NA
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FEROMÔNIOS
REPELENTE DE ABELHA

CRICIÚMA
2018

ÉLTON TORRES ZANONI

**AVALIAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE SÍLICA NA
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FEROMÔNIOS
REPELENTES DE ABELHA**

Dissertação de Mestrado, DM,
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense, UNESC, para a
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elídio
Angioletto.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Marilena
Valadares Folgueiras.

**CRICIÚMA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Z33a Zanoni, Élton Torres.
Avaliação de nanoestruturas de sílica na liberação
controlada de feromônios repelentes de abelha / Élton Torres
Zanoni. - 2018.
88 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul
Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais, Criciúma, 2018.

Orientação: Elídio Angioletto.

Coorientação: Marilena Valadares Folgueiras.

1. Nanopartículas de sílica. 2. Nanotecnologia. 3. Materiais
nanoestruturados. 4. Acetato de octila. 5. 2-heptanona. 6.
Feromônios. I. Título.

CDD 23. ed. 620.5

Elton Torres Zanoni

Avaliação de nanoestruturas de sílica na liberação controlada de feromônios repelentes de abelha.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 23 de fevereiro de 2018.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Dedico aos buscadores da verdade
e àqueles que ousam procurar saber
o que há debaixo da saia de Deus.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Elidio Angioletto por se dispor nesta empreitada de dois anos e por disponibilizar recursos para enfrentar este desafio que nos tornou amigos e parceiros de trabalho. A coorientadora Dr. Prof^a. Marilena Folgueiras Valadares por se dispor e oferecer toda ajuda solicitada para que este estudo pudesse ser realizado.

Aos colegas do grupo de pesquisa LADEBIMA, William, Geovana, Bianca, Silvia, Hyan, Hilária pelos momentos de descontração e auxílios necessários, em especial a Daniele pela ajuda prestada e parceria de guerra contra o Tempo.

A CAPES pelo fomento junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais que possibilitou a realização desse mestrado. Ao corpo docente do programa pelo ensino prestado, aos momentos de conversa e debates e em especial a Vivian por ser sempre solícita aos trâmites burocráticos do PPGCEM.

Finalmente, ao TODO e Suprema Consciência Universal, aos meus pais Antônio e Maria Lúcia e ainda, qualquer coisa que esteja envolvida de forma direta ou indireta que tornou possível realizar mais uma Vontade e satisfazer minhas curiosidades sobre o Cosmo em especial na área de nanotecnologia.

FNORD.

Tudo é verdadeiro em algum sentido, falso em outro sentido, irrelevante em outro sentido, verdadeiro e falso em algum sentido, verdadeiro e irrelevante em algum sentido, falso e irrelevante em outro sentido e verdadeiro, falso e irrelevante em algum outro sentido.

Principia Discordia

RESUMO

Nanomateriais têm sido empregados em diversas funções nas mais variadas áreas do conhecimento. Um campo de aplicação que ganha espaço nos últimos anos é o uso da nanotecnologia na agricultura, visando amenizar os impactos do avanço populacional e a escassez dos recursos naturais atuando no controle de pragas e gerenciamento de agroquímicos. Neste estudo foram avaliadas duas nanoestruturas para o carregamento de feromônios repelente de abelhas, sendo essas nanoestruturas nanopartículas de sílica mesoporosas e do tipo Stöber. Os nanomateriais foram sintetizados via método Sol-Gel e caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e método BET. As nanopartículas mesoporosas apresentaram-se com área superficial quase 5 vezes maior que a do tipo Stöber. A nanoestrutura mesoporosa apresentou a função desejada para a proposta do trabalho se tornando o principal alvo do estudo para os testes cinéticos dos feromônios acetato de octila e 2-heptanona. Os feromônios foram encapsulados nos percentuais de 10, 20 e 40% e os ensaios cinéticos ocorreram por dois métodos apresentando diferenças nas características de liberação para os feromônios. As nanopartículas influenciaram de forma significativa na cinética de liberação dos feromônios retardando a taxa de liberação dependendo também das características moleculares dos feromônios, como tamanho de cadeia e polaridade. O acetato de octila demonstrou ser mais eficiente em seu encapsulamento na nanoestrutura, devido a sua polaridade que favorece a interação com grupos silanóis encontrados na superfície da nanopartícula. Dos testes cinéticos concluiu-se que as nanopartículas mesoporosas prolongaram a atividade de liberação dos feromônios permanecendo essa função por vários dias.

Palavras-Chaves: nanopartículas de sílica, mesoporosas, feromônio, liberação controlada, acetato de octila, 2-heptanona.

ABSTRACT

Nanomaterials have been employed in several functions in the most variable areas of knowledge. An area of application that has gained ground in recent years is the use of nanotechnology in agriculture, aiming to decrease the impacts of population advancement and the scarcity of natural resources acting in pest control and agrochemical management. In this study two nanostructures were evaluated for the loading of bee repellent pheromones, these nanostructures being mesoporous and Stöber silica nanoparticles. The nanomaterials were synthesized by Sol-Gel method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and BET method. The nanoparticles had sizes smaller than 100nm, spherical geometry and the mesoporous ones presented a surface area almost 5 times larger than the Stöber type. The mesoporous nanostructure presented the desired function for the work proposal becoming the main target of the study for the kinetic tests of octyl acetate and 2-heptanone pheromones. The pheromones were loaded in percentages of 10, 20 and 40% and the kinetic tests occurred by two methods showing differences in the release characteristics for the pheromones. Nanoparticles significantly influenced the release kinetics of pheromones by retarding the rate of release depending also on the molecular characteristics of pheromones, such as chain size and polarity. Octyl acetate has been shown to be more efficient in loading into the nanostructure because of its polarity that favors interaction with silanols groups found on the surface of the nanoparticle. From the kinetic tests it was concluded that the mesoporous nanoparticles prolonged the activity of releasing the pheromones having their function for several days.

Keywords: silica nanoparticles, mesoporous, pheromone, controlled release, octyl acetate, 2-heptanone.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Relação entre percentual de átomos na superfície e diâmetro de um aglomerado de paládio.....	32
Figura 2 - Exemplos de nanopartículas orgânicas e inorgânicas	32
Figura 3 - Estruturas mesoporosas de sílica comuns a)MCM-41 b)MCM-48 c)MCM-50	34
Figura 4 - Mecanismo do processo Sol-Gel na formação de nanopartículas de sílica	36
Figura 5 - Hidrolização e condensação do TEOS.....	37
Figura 6 - Representação esquemática das aplicações da nanotecnologia na agricultura.....	38
Figura 7 - Estrutura molecular dos feromônios (A) acetato de octila e (B) 2-heptanona.....	42
Figura 8 - Ilustração do sistema de síntese para a nanopartícula de sílica do tipo Stöber.	46
Figura 9 - Ilustração do sistema de síntese montada.	47
Figura 10 - Imagem do carregamento dos feromônios simultaneamente nas nanopartículas de sílica.	49
Figura 11 - Balança de ultra-micro precisão utilizada no ensaio de volatilização e liberação dos feromônios.....	50
Figura 12 - Espectro de infravermelho dos feromônios 2-heptanona (esquerda) e acetato de octila (direita).....	51
Figura 13 - Representação esquemática da formação dos diferentes tipos de nanoestruturas de sílica.....	53
Figura 14 - Imagens de TEM (A e B) para MSN e MEV (C) para a nanoestrutura do tipo Stöber.....	54
Figura 15 - Difração de Raios-X para nanoestrutura de sílica do tipo MSN e Stöber.	55
Figura 16 - Difração de Raios-X com baixo ângulo em destaque.	56
Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho, usando pastilhas de KBr, das nanopartículas de sílica MSN e Stöber.	57
Figura 18 - Grupos diferentes de grupos silanóis.	58
Figura 19 - Termogravimetria das nanoestruturas antes e após o encapsulamento do feromônio.....	59
Figura 20 - Isoterma de adsorção de nitrogênio para amostra MSN.	60

Figura 21 - Espectros de Infravermelho sobrepostos das MSN incorporadas com acetato de octila.....	61
Figura 22 - Espectros de Infravermelho sobrepostos das MSN incorporadas com 2-heptanona.....	62
Figura 23 - TGA para amostras de MSN incorporadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de acetato de octila.	63
Figura 24 - TGA para amostras de MSN incorporadas nos percentuais de 10, 20 e 40% 2-heptanona.	64
Figura 25 - Representação esquemática da difusão do feromônio na nanoestrutura.	65
Figura 26 - DSC para amostras de MSN carregadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de acetato de octila	66
Figura 27 - DSC para amostras de MSN carregadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de 2-heptanona.	67
Figura 28 - Volatilização dos feromônios em meio gasoso.	68
Figura 29 – Comparação da liberação do feromônio 2-heptanona puro e carregado na nanoestrutura mesoporosa. Em A) a cinética de liberação do feromônio carregada em MSN, B) comparação do feromônio puro e carregada em MSN e C) diferença na taxa de liberação inicial do feromônio puro e carregada em MSN.	69
Figura 30 - Liberação do feromônio ao longo do tempo para a amostra MSN/acetato de octila.	70
Figura 31 - Comportamento da perda de massa de MSN carregadas com feromônios, nas condições ambientes por um período de 7 dias.....	71
Figura 32 - Cinética de liberação comparativa no período de 120 minutos entre os três percentuais de carregamento do 2-heptanona em MSN.	72
Figura 33 - Liberação do feromônio 2-heptanona puro e na presença da nanopartícula.	73
Figura 34 - Regressão linear comparativa da taxa do feromônio puro e com nanopartícula para a alíquota de 20 μ L.	74
Figura 35 - Regressão linear comparativa da taxa do feromônio puro e com nanopartícula para alíquota de 50 μ L.	74
Figura 36 - DRX da amostra de MSN antes do ciclo térmico.	88
Figura 37 - DRX da amostra de MSN após o ciclo térmico.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Bandas de vibração no espectro de Infravermelho identificadas para os feromônios 2-heptanona e acetato de octila.....	52
Tabela 2 - Bandas de vibração no espectro de Infravermelho identificadas nas nanopartículas de sílica MSN e do tipo Stöber.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Teoria de Adsorção Multimolecular de Brunauer, Emmet, Teller
CTAB – Brometo de cetilrimetilamonio
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MSN – Nanopartícula de Sílica Mesoporosa
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
TEOS – Ortossilicato de tetraetila.
TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3 RERENCIAL TEÓRICO	31
3.1 NANOTECNOLOGIA	31
3.1.1 Nanopartículas de sílica	33
3.2 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	34
3.2.1 Top-Down	34
3.2.2 Bottom-Up	35
3.2.2.1 Sol-Gel	35
3.2.2.2 Método Stöber	37
3.3 NANOTECNOLOGIA APLICADA NA AGRICULTURA	38
3.4 ABELHAS: ORIGEM, MALEFÍCIOS E MEIOS DE REPELÊNCIA	40
3.5 FEROMÔNIOS	42
4 METODOLOGIA	45
4.1 MATERIAIS	45
4.2 ETAPA I	45
4.2.1 Síntese das nanopartículas de sílica	45
4.2.1.1 Tipo Stöber	46
4.2.1.2 Mesoporosa	47
4.3 ETAPA II	48
4.3.1 Encapsulamento dos feromônios na nanoestrutura	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO	49
4.5 TESTE DE LIBERAÇÃO DOS FEROMÔNIOS	50
4.5.1 Modo 1	50
4.5.2 Modo 2	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FEROMÔNIOS	51
5.2 ETAPA I	52
5.2.1 Formação das nanopartículas de sílica	52
5.2.2 Caracterização das nanoestruturas	53
5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	53
5.2.2.2 Difração de Raios-X	55
5.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho	56
5.2.2.4 Análise TGA	58
5.2.2.5 Análise de BET e isoterma de adsorção	59
5.3 ETAPA II	60

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho	61
5.3.2 Análises Térmicas.....	62
5.3.3 Dessorção e cinética de liberação	67
5.3.4 Ensaio de liberação Modo 2.....	72
6 CONCLUSÃO	75
7 SUGESTÕES FUTURAS	77
8 BIBLIOGRAFIA	79
9 ANEXO	87
9.1 MÉTODO.....	87
9.2 CARACTERIZAÇÃO.....	87
9.3 RESULTADOS	87

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem chamando a atenção no mundo todo pelas suas aplicações que variam desde aplicações farmacêuticas (CARDOSO et al., 2014; DOHNERT et al., 2014), catálise e geração de energia (GROUP, 2003; PARK et al., 2004; YAN et al., 2013; JIA et al., 2016; KILIC et al., 2014; SOLIMAN et al., 2016), semicondutores para circuitos eletrônicos em miniatura, biosensores (ANSARI et al., 2016; BAGHERYAN et al., 2016), entre tantas outras aplicações.

Com os recursos escassos e o aumento populacional, com expectativas de 9 bilhões de pessoas em 2050 (SEKHON, 2014), é importante o melhor aproveitamento nas atividades de produção e cultivo de alimentos. É cada vez mais recorrente o uso da nanotecnologia na área agrícola, atuando como nano fertilizantes e nano herbicidas diminuindo a porção de agentes químicos causadores de danos ao meio ambiente (ALI et al., 2014).

Nanomateriais funcionalizados também são utilizados no combate às pragas, que destroem lavouras causando impactos econômicos e sociais (PARISI; VIGANI; RODRÍGUEZ-CEREZO, 2015), atuando como inseticidas e/ou pesticidas (DEBNATH et al., 2012; GUL et al., 2014; KAH; HOFMANN, 2014; LI et al., 2006b; PARK et al., 2006).

A literatura apresenta diversos casos usando a nanotecnologia no combate aos mosquitos (BAE et al., 2009; BARIK; KAMARAJU; GOWSWAMI, 2012; MARIMUTHU et al., 2011; SANTHOSHKUMAR et al., 2011), porém a respeito de repelentes para abelhas é muito escassa, podendo ser uma área de oportunidades.

Em alguns cultivos, como o do maracujá e da uva, as abelhas são consideradas por agricultores uma espécie de praga, pois nesses cultivos há uma destruição parcial ou total do fruto. Para evitar com que haja dano no cultivo, frequentemente os agricultores aplicam pesticida, que em decorrência de sua atividade, ocasionam morte de abelhas (MALERBO-SOUZA; NOGUEIRA-COUTO, 2004; SANFORD, 2011; SOUZA et al., 2003).

Outra vertente considerada de importância é o mal estar que as abelhas impõem quando invadem ambientes públicos (cantinas, parques, etc) ou locais privados (companhias, residências, etc) colocando em risco a saúde pública principalmente em casos de pessoas alérgicas.

Os nanomateriais vêm com o intuito de melhorar a eficácia na aplicação. Repelentes para abelhas têm sido registrados em patentes e descritos na literatura, porém com o uso da nanotecnologia, os princípios ativos repelentes podem ter seu tempo de efeito prolongado e um uso menor de sua porção, sendo constatado que o tamanho nanométrico da partícula possui forte influência na potencialização do efeito (KAH; HOFMANN, 2014).

O aumento da eficiência nas propriedades decorre das características de adsorção química e física que os nanomateriais apresentam. Superfícies de nanomateriais modificados, por exemplo, são capazes de controlar a liberação de agentes ou biomoléculas. O atual trabalho teve como proposta sintetizar e caracterizar duas nanoestruturas de sílica com alta área de superfície e carregar com princípios ativos com ação repelente de abelhas e avaliar sua aplicação atuando como carreadora na liberação controlada feromônios.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanoestruturas de sílica de alta área superficial com capacidade de armazenar os feromônios, repelentes de abelhas, acetato de octila e 2-heptanona.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar duas nanopartículas de sílica, uma do tipo Stöber e outra mesoporosa.

Avaliar o encapsulamento de feromônio armazenada na nanopartícula e as características de cada feromônio.

Realizar ensaios de liberação e avaliar o desempenho da nanopartícula no controle de liberação dos feromônios.

Determinar a taxa de liberação dos feromônios na nanopartícula.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

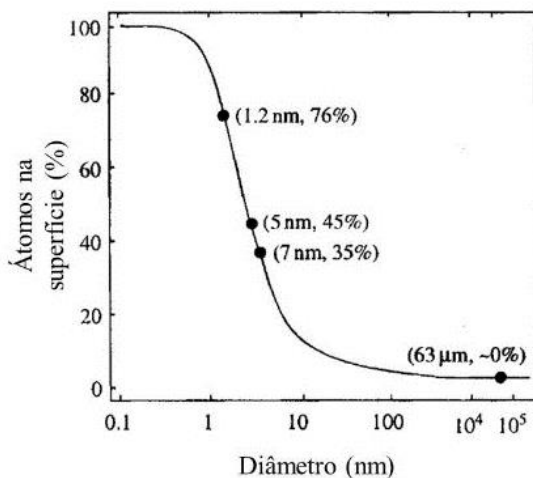
3.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia lida com estruturas na escala nanométrica, variando de elementos pouco acima do subatômico até de algumas centenas de nanômetros. Compreende-se por nanotecnologia o projeto de fabricação e aplicação de nanoestruturas ou nanomateriais e o entendimento fundamental das relações entre propriedades físicas dos fenômenos e a dimensão dos materiais. (CAO, 2004).

Um nanometro possui 10^{-3} micrometros ou 10^{-9} metros sendo que um nanomaterial têm pelo menos em uma de suas dimensões um tamanho que pode variar de 1nm à 100nm (COMISSÃO EUROPÉIA, 2011). Nessa escala os materiais adquirem novas propriedades físicas e químicas, tendo diversas aplicações devido ao seu caráter nano.

Tais propriedades são oriundas do alto número de átomos presentes em sua superfície, que aumenta de forma significativa nessa escala. Esse efeito é ilustrado na Figura 1 que mostra a relação entre o percentual de átomos e tamanho de partícula para aglomerados de paládio. Verifica-se um grande aumento no percentual de átomos na superfície de partículas de paládio quando o diâmetro diminui. Átomos e moléculas em uma superfície possuem número de coordenação menores, apresentando ligações pendentes ou insatisfeitas (CAO, 2004). Muitos átomos estão alocados na superfície permitindo interações átomo a átomo que não é observado em materiais de escala macro. Alguns materiais nanoparticulados, como os metais, apresentam o fenômeno de ressonância plasmônica devido à nuvem eletrônica localizada na superfície da nanopartícula, implicando em propriedades ópticas possibilitando aplicações em sensores (EUSTIS; EL-SAYED, 2006). Isso é um fenômeno de efeito quântico, assim como também encontrado nos *quantum dot* que tem sua coloração modificada pelo tamanho da partícula.

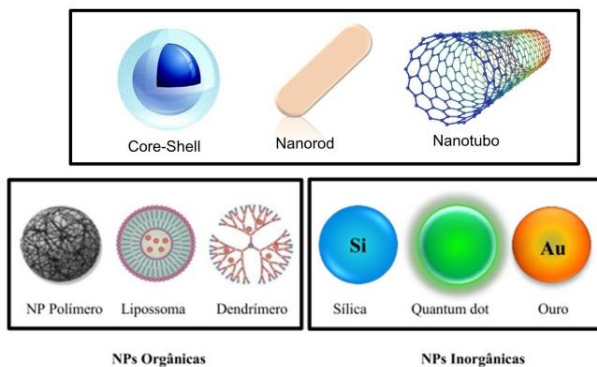
Figura 1- Relação entre percentual de átomos na superfície e diâmetro de um aglomerado de paládio



Fonte: Adaptado de (CAO,2004).

Nanomateriais apresentam diversas morfologias que podem ser de natureza orgânica ou inorgânica ilustrada na Figura 2. Dentre essas morfologias pode-se citar os nanotubos, nanorods, core-shells e nanopartículas esféricas. A morfologia esférica é termodinamicamente a forma mais estável.

Figura 2 - Exemplos de nanopartículas orgânicas e inorgânicas



Fonte: Adaptado de (COUTINHO, 2014)

3.1.1 Nanopartículas de sílica

Nanopartículas de sílica são materiais inorgânicos robustos de alta área superficial que podem conter estruturas tridimensionais com espaços abertos entre si possuindo altas concentrações de grupos silanóis (Si-OH) que auxiliam na funcionalização e na adsorção de espécies químicas. São biocompatíveis, não tóxicas, estáveis termicamente, possuem elevado potencial de adsorção, são eletroinativos em meio aquoso entre outras propriedades que as tornam excelente substrato para as mais diversas aplicações (ESCOTO-VIVERO, 2012).

Nanopartículas de sílica podem ser nanomateriais sólidos ou porosas. No primeiro caso não apresentam porosidade. Quando porosa são classificadas em três categorias segundo a IUPAC (CIESLA; SCHÜTH, 1999):

Microporosa: com poros menores do que 2nm;

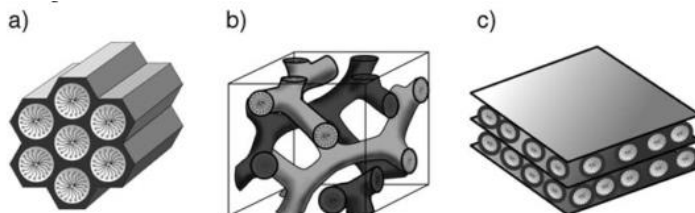
Mesoporosa: com poros de 2 a 50nm;

Macroporosa: com poros maiores do que 50nm.

Dependendo do tamanho e da geometria da nanoestrutura porosa é possível ser seletivo frente à hospedagem de moléculas (JUNBAI LI, 2010). Nanoestruturas de sílica são amplamente aplicadas como carreadoras de biomoléculas, em especial as do tipo mesoporosa (FUERTES; VALLE-VIGÓN; SEVILLA, 2010; LU et al., 2007; SUMMERLIN et al., 2016; TANG; CHENG, 2013).

A sílica mesoporosa possui flexibilidade na adsorção de moléculas com variados tamanhos, como também na sua geometria. A Figura 3 ilustra três tipos de nanopartículas de sílica mesoporosa de acordo com sua geometria e forma, da família M41S desenvolvida pela Mobil Oil Corporation (HOFFMANN et al., 2006). Em a) os mesoporos adquirem uma geometria organizada em hexagonal, em b) uma nanoestrutura do tipo cúbico com poros interconectados e em c) uma forma lamelar.

Figura 3 - Estruturas mesoporosas de sílica comuns a)MCM-41 b)MCM-48 c)MCM-50



Fonte: (HOFFMANN et al., 2006)

As do tipo MCM-41 são as mais comuns, sintetizadas em meados de 1992 pela Mobil Oil Corporation, sendo das primeiras sílicas mesoporosas a serem usadas. Posteriormente as MCM-48 começaram a ganhar espaço pelas suas propriedades de adsorção e de difusão que são superiores quando comparadas com a do tipo MCM-41. Isso se dá pelos poros que estão interconectados, aumentando a taxa de carregamento e de liberação dos princípios ativos incorporados nas nanoestruturas, porém para a síntese dessa nanoestrutura requer surfactantes específicos, em geral um co-polímero tribloco, dessa forma o MCM-41 acaba sendo ainda uma alternativa mais fácil e barata (WANG et al., 2015).

3.2 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

A obtenção de nanopartículas se faz por dois modos: (1) Top-Down ou (2) Bottom-Up.

3.2.1 Top-Down

O Top-Down é a aproximação à escala nano indo no sentido do maior ao menor tamanho. São usados diversos tipos de processos que podem ser mecânico, térmico ou químico. Esse tipo de processo induz defeitos na superfície da nanopartícula limitando assim a aplicação da mesma, pois depende fortemente das condições da superfície da nanopartícula (MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013). Outro ponto negativo gerado por este tipo de processo são os danos à estrutura cristalina do material, o que interfere no comportamento físico. Num exemplo típico, uma superfície danificada pode reduzir a condutividade térmica, devido à inelasticidade superficial, ocasionando um

superaquecimento, dificultando muito o desenvolvimento no projeto de fabricação de dispositivos (CAO, 2004). Em alguns casos esses pontos negativos tiveram melhorias devido aos desenvolvimentos de novos processos, como é o caso da nanolitografia, que possui tecnologia para desempenhar precisão na construção de circuitos eletrônicos e ranhuras superficiais na ordem de nanômetros.

3.2.2 Bottom-Up

Método de obtenção de nanopartículas por meio da construção átomo a átomo no sentido de partes menores para partes maiores. O controle é maior permitindo obter diversos tamanhos e geometrias de nanopartículas, rápido e energeticamente mais eficiente, além de muitos pesquisadores estarem trabalhando no aperfeiçoamento de técnicas do tipo Bottom-Up (SINGH et al., 2014). Os processos usados que encaixam nesta categoria são em geral deposição física/química de vapor, eletrodeposição, processo de aerossol e via reação química (MITTAL; CHISTI; BANERJEE, 2013).

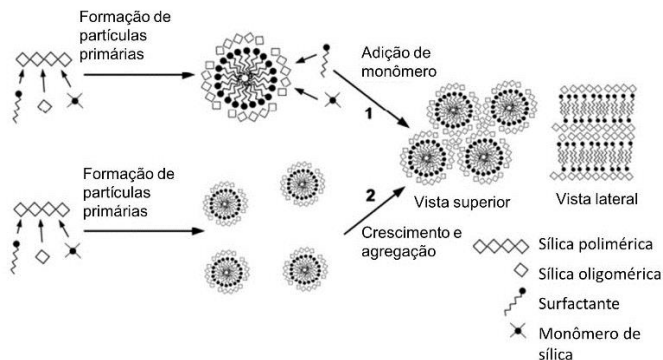
Para nanopartículas metálicas, é muito comum o uso de agentes redutores, como o borohidreto de sódio, borohidreto de potássio, citrato de sódio, hidrogênio (PARK et al., 2004; YAN et al., 2013), levando íons metálicos em solução para estados de valência zero. Processo Sol-Gel é usado frequentemente para sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos, principalmente síntese de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) (SINGH et al., 2014).

3.2.2.1 Sol-Gel

Sol Gel é um processo químico muito usado em síntese de nanopartículas de óxidos metálicos devido ao fácil controle, pureza e por não requerer altas temperaturas, sendo possível a síntese em temperaturas quase ambiente, tornando-a viável (OWENS et al., 2016). As etapas do processo, ilustrados na Figura 4, consistem na hidrolização, condensação, crescimento e agregação do precursor que pode ser tanto inorgânico (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) como orgânicos (alcóxidos). Na etapa de hidrolização, causada em presença de água catalisada por um meio básico ou ácido (o pH depende do óxido metálico a ser sintetizado, no caso de SiO_2 a hidrolização é favorecida em um meio alcalino (SINGH et al., 2014)), formando grupos silanois (R-Si-OH) e posteriormente a condensação (eliminação de água). Nesta

etapa há a formação de um polímero inorgânico $[\text{RO}]_3\text{-Si-O-Si-[RO]}_3$ em uma rede tridimensional. Na policondensação a fase líquida (Sol) passa para uma fase sólida (Gel) (CORRIU; LECLERCQ, 1996).

Figura 4 - Mecanismo do processo Sol-Gel na formação de nanopartículas de sílica



Fonte: Adaptado de (SINGH et al., 2014)

Na formação de partículas de SiO_2 pelo método sol-gel, pode-se usar dois tipos de precursores:

- 1 – Inorgânicos (cabendo aqui os cloretos, nitratos e sulfatos)
- 2 – Orgânicos (os alcóxidos incluindo o ortossilicato de tetraetilo - TEOS).

Alcóxidos de silício, como o TEOS, é comumente usado em rotas sintéticas na fabricação de nanopartículas de sílica (ESCOTO-VIVERO, 2012). O processo Sol-Gel possibilita a síntese em baixas temperaturas e a eficiência que esse tipo de precursor apresenta se dá pela sua decomposição em presença de água, iniciando uma hidrolização, etapa inicial da policondensação formando a fase gel.

Na Figura 5 está esquematizado o mecanismo do processo químico. Em (a) a introdução de água no TEOS, causando a hidrolização formando um substrato hipervalente (b). Posteriormente a transferência de próton (c) iniciando a etapa de condensação, da qual finaliza com uma desalcoolização (OWENS et al., 2016).

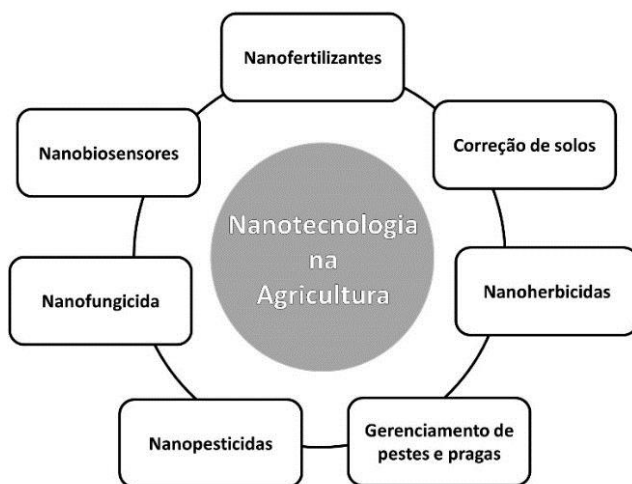
policondensação. Observa-se também que com decorrer do tempo o crescimento das partículas aumenta linearmente (ZHANG et al., 2016).

Para obtenção de nanopartículas de sílica porosas, utiliza-se o método Stöber com algumas modificações. Surfactantes são utilizados para que formem micelas, que servirão de moldes no momento da nucleação e crescimento da sílica. Após a síntese procedimentos para remoção do tensoativo são necessários e assim se obtém estruturas porosas.

3.3 NANOTECNOLOGIA APLICADA NA AGRICULTURA

Nanotecnologia tem sido usada em muitas áreas da ciência como a química, física, farmacêutica, ciência dos materiais e medicina. Um novo campo de atuação que a nanotecnologia vem abrindo portas é no campo da agricultura, que propõe a precisão e redução na aplicação de agentes agroquímicos influenciando de forma positiva a produtividade em cultivos do campo. Um esquema das muitas aplicações de nanotecnologia na agricultura está disponível na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática das aplicações da nanotecnologia na agricultura



Fonte: Adaptada de (DUHAN et al., 2017).

Estima-se que em 2050 a população mundial estará por volta de 9,8 bilhões (DIVISION, 2017) gerando uma preocupação em relação à

produção de alimentos. Os nanomateriais podem ser aplicados na proteção de plantas, nutrição e gerenciamento de práticas de agricultura minimizando os insumos e aumentando a produção devido às propriedades que esses nanomateriais apresentam nessa escala.

Nanomaterias possuem efeito na germinação de sementes, como as nano TiO_2 testados em espinafre. Os pesquisadores concluíram que as nanopartículas de TiO_2 aceleraram o tempo de germinação de espinafre, enquanto que TiO_2 não nanoparticulados apresentaram resultados insignificantes (ZHENG et al., 2005).

Fungos patogênicos são também problemas na agricultura necessitando aplicações de fungicidas. Nanopartículas de ZnO tem sido avaliadas contra *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger* demonstrando serem eficazes como fungicidas (RAJIV; RAJESHWARI; VENCKATESH, 2013). Outro nanomaterial muito estudado como fungicida é a nanoprata, que possui alta atividade antimicrobiana e antifúngica (DUHAN et al., 2017).

Outra aplicação de nanotecnologia no conceito de Agricultura de Precisão é como nanobiosensores, nanoherbicidas, nanofertilizantes e nanopesticidas. Nanobiosensores são frequentemente utilizados para monitorar as condições de solos avaliando nutrientes (ureia, glicose, pesticidas) e metabolismo (RAI; ACHARYA; DEY, 2012), controle de pragas, detecção de vírus e bactérias e outros microrganismos.

Herbicidas são meios de controlar proliferação de ervas daninhas. Esse tipo de ervas causa o empobrecimento de solos retirando nutrientes importantes para o cultivo. Entre os nanomateriais utilizadas com esse propósito estão o ZnO , Ag, Cu e CuO (DUHAN et al., 2017) .

Nanofertilizantes refere-se a um produto que carrega nutrientes no plantio de três formas distintas:

- 1) O nutriente pode ser encapsulado dentro de nanomateriais como nanotubos ou nanomateriais porosos.
- 2) Encapadas com filme fino de polímero; ou
- 3) Carreadas como partículas ou emulsão de dimensão nanométrica (DEROSA et al., 2010).

A nanotecnologia pode providenciar dispositivos e mecanismos para sincronizar liberação de nitrogênio a partir de fertilizantes. Nanofertilizantes devem liberar os nutrientes sob demanda, impedindo-os de converterem prematuramente em formas químicas / gasosas que não podem ser absorvidas pelas plantas.

A liberação de nitrogênio advinda da hidrólise da ureia pode ser controlada através da inserção de enzimas em nanopartículas de sílica porosas.

Os nanopesticidas são uma das formas de aplicação da nanotecnologia na agricultura. Tem como objetivo diminuir a porção de pesticidas tóxicos aplicados em lavouras e também aumentar a eficiência de aplicação, que vem sendo reportada por diversos estudos nos últimos anos (KAH et al., 2013; KAH; HOFMANN, 2014; SARLAK; TAHERIFAR; SALEHI, 2014). Verificou-se em um estudo que o pesticida *chlorfenapyr* quando incorporado em nanopartículas de sílica, possui duas vezes mais eficiência do que quando associados em micro ou macro partículas (SONG et al., 2012).

Superfície de nanopartículas de sílica modificadas com 3-Mercaptopropil trietoxissilano e com hexametildissilazano também se mostrou efetiva contra *Spodoptera litura* (lagarta do cartucho), sendo uma nova alternativa para substituir pesticidas que causam sérios danos ao meio ambiente (DEBNATH et al., 2012).

Além de pesticidas e fertilizantes as nanopartículas de sílica também podem ser aplicados como inseticidas contra mosquitos que podem transmitir doenças. Pouco tem sido retratado sobre aplicação de nanopartículas de sílica com esse aspecto e estudos demonstram a potencialidade desse material contra larvas e insetos (BARIK; KAMARAJU; GOWSWAMI, 2012).

Diversos estudos recentemente apontam pesquisas e desenvolvimento de repelentes contra insetos enfatizando o bem estar social, principalmente devido aos surtos de doenças que podem ocasionar (MAIA et al., 2015; PAVELA; BENELLI, 2016).

O uso de repelentes possui diversas aplicações não se restringindo apenas ao combate da proliferação de doenças em humanos, mas também na agricultura, repelindo pragas e pestes, como é o exemplo das abelhas em alguns cultivos (NAIK et al., 2014).

3.4 ABELHAS: ORIGEM, MALEFÍCIOS E MEIOS DE REPELÊNCIA

Abelhas são insetos da Ordem dos *Hymenoptera*, da qual se enquadram também as formigas e as vespas. As primeiras abelhas na América Central vieram da Espanha e de Portugal no século XVIII. No Brasil as abelhas europeias (*Apis Mellifera* e *Apis Mellifera Carnica*)

foram introduzidas pelo padre Manoel Severino por volta de 1838 (BOLLIVIÁN, 2008).

Na década de 1950 abelhas da África foram trazidas ao Brasil com fins científicos e acabaram miscigenando com abelhas europeias e espalhando-se pela América (DINIZ et al., 2003; HALL; ZETTEL-NALEN; ELLIS, 2014).

No Brasil as abelhas ficaram conhecidas como abelhas africanizadas e nos Estados Unidos pelo nome de *killer-bee*, por serem agressivas. Essas abelhas são responsáveis por grande parte dos acidentes e mortes decorrentes de ataques sendo reportados em diversas mídias locais.

Em épocas escassas de néctar, as abelhas invadem espaços particulares como residências, companhias e também ambientes públicos, como confeitaria, cantinas e parques. No meio rural são ameaças a animais, como cavalos e gados. Em plantações por vezes são consideradas pragas, como é o caso do cultivo da uva e do maracujá (SOUZA et al., 2003).

Em decorrência disso nas áreas urbanas e rurais começou-se a tomar uso de inseticidas e pesticidas contra abelhas a fim de evitar tais inconvenientes. Uma mistura constituída por óleo da árvore do chá, benzaldeído e álcool foi usado e testado como repelente de abelhas, sendo posteriormente patenteada (M. SACKING; FISHMAN, 1998). Carbosulfan, um inseticida usado contra pragas, também teve seu efeito em abelhas investigado (THAKUR; KARNATAK; KARNATAKA, 2007) sendo seu uso proibido na Europa em 2007 (KYPRIANOU, 2007).

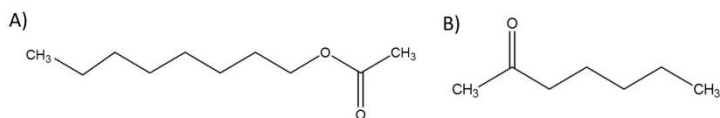
Para ambientes tratados com agrotóxicos e com a intenção de manter as abelhas a salvo de ambientes prejudiciais, essência de óleo da flor *Swertia densifolia* foi estudada como potencial agente repelente de abelhas (NAIK et al., 2014).

As abelhas operárias são as primeiras a sofrerem pela ação dos pesticidas (SANFORD, 2011). É importante que as abelhas não morram devido ao seu importante papel na polinização. Dessa maneira há um esforço para que o composto repelente não seja nocivo às abelhas, atuando apenas na repelência local das mesmas. Outro aspecto importante do composto é que ele não seja tóxico. Repelentes de insetos não tóxicos, como é o caso do N,N-dimetil-meta-toluamida, mais conhecido como DEET, são empregados no meio comercial atualmente. Com o mesmo intuito, composições não tóxicas foram desenvolvidas

para atuar como repelentes de abelhas (M. SACKING; FISHMAN, 1998).

Para abelhas o n-acetato de octila e o 2-heptanona, Figura 7 respectivamente, possuem ação repelente (MALERBO-SOUZA; NOGUEIRA-COUTO, 2004; RIETH; WILSON; LEVIN, 1986). Por se tratar de substâncias feromônias, ou seja, produzidas pelos próprios insetos, atuam no comportamento desses alertando-os em situações de perigo podendo dessa forma serem usados sem que causem danos aos insetos (BLUM et al., 1978; FREE, J., FERGUSON, A., SIMPKINS, J., AL-SA'AD, 1983; FREE, 1961; MALERBO-SOUZA; NOGUEIRA-COUTO, 1998).

Figura 7 - Estrutura molecular dos feromônios (A) acetato de octila e (B) 2-heptanona



Fonte: Autor, 2018

Essas duas moléculas se caracterizam por terem grupos funcionais distintos classificando o acetato de octila como um éster que possui um forte odor utilizado na indústria de alimentos como aroma artificial de laranja. O 2-heptanona é uma cetona sendo encontradas em alimentos como é o caso de alguns laticínios.

3.5 FEROMÔNIOS

O primeiro feromônio descoberto foi o bombicol em 1959. O termo “feromônio” foi proposto por Karlson e Lüscher e é derivado do grego, *pherin* (transferir) e *hormon* (excitar) que significa “substâncias na qual são secretadas para fora por um indivíduo e recebido por outro causando uma reação específica”.

Os feromônios podem agir como atrativo assim como também de forma repelente. Os atrativos são em geral aquelas substâncias usadas pelas fêmeas para atrair o macho em época de acasalamento.

Feromônios alarmantes servem para espantar e repelir, sendo liberadas em situações de perigo alertando as demais da mesma espécie que aquele local é uma área de ameaça. Dependendo da combinação dos

feromônios pode resultar em recrutamento e agressividade. Um feromônio muito bem estudado é o isopentil acetato, liberado por abelhas em situações de estresse. É uma substância que possui odor semelhante ao de banana, tal como o acetato de octila que possui odor semelhante ao de laranja. Já o 2-heptanona possui uma característica de gerar um comportamento mais agressivo nas abelhas incitando em um ataque numa situação de perigo (YEW; CHUNG, 2015).

4 METODOLOGIA

O estudo consistiu em duas etapas, primeiramente na fabricação de uma nanoestrutura de sílica que fosse capaz de armazenar grandes quantidades de feromônio, sendo avaliadas nesta etapa duas nanoestruturas distintas: (1) uma nanopartícula de sílica sólida sem porosidade denominada *Stöber* e (2) uma nanopartícula de sílica mesoporosa (MSN). Posteriormente a estrutura mais eficiente aplicou-se na segunda etapa o carregamento dos feromônios nas concentrações de 10, 20 e 40%. Por último, os nanorepelentes foram avaliados em liberação controlada observando a taxa de perda da massa decorrente do feromônio volatilizado.

4.1 MATERIAIS

Para a síntese de nanopartículas de sílica foram utilizadas o Ortosilicato de tetraetila (TEOS) da Sigma Aldrich (St. Louis, Estados Unidos), etanol absoluto fornecida pela Synth (São Paulo, Brasil), hidróxido de amônia fornecido pela Química Moderna (São Paulo, Brasil) e o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) foi adquirido da J.T Baker (Center Valley, Estados Unidos). Os feromônios acetato de octila e o 2-heptanona foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, Estados Unidos).

4.2 ETAPA I

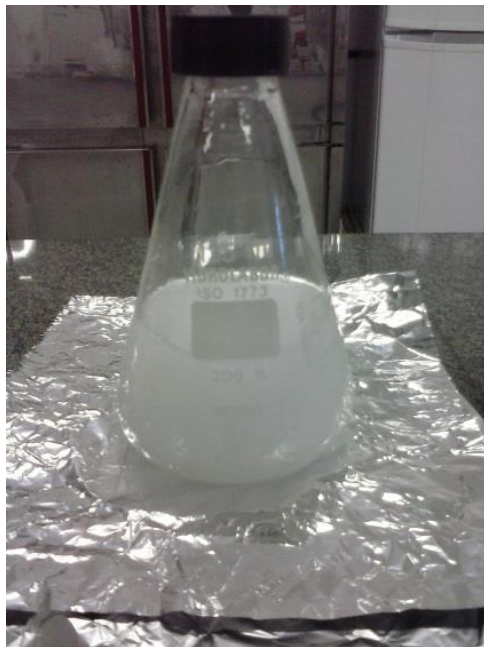
4.2.1 Síntese das nanopartículas de sílica

Foram primeiramente avaliadas dois tipos de nanopartícula de sílica no encapsulamento dos feromônios. A nanopartícula de sílica mais comum é aquela sólida sem porosidade, denominada tipo *Stöber*. A mesoporosa é outro tipo de nanopartícula que apresenta poros na ordem de 2nm à 50nm, muito utilizadas no encapsulamento de fármacos. Para averiguar e atestar o desempenho das duas nanopartículas no papel de carreador e liberação controlada de feromônio, foram sintetizadas, encapsuladas e caracterizadas conforme descrito nas seções subsequentes.

4.2.1.1 Tipo Stöber

Foram sintetizadas seguindo o método de Stöber (STÖBER; FINK; BOHN, 1968), hidrolizando o TEOS catalisado por uma base adaptada por Bae e colaboradores (BAE et al., 2009). Duas soluções foram nomeadas de A e B. Em A foi misturado 0,039mol de TEOS com 0,235mol de etanol absoluto e então colocado em um erlenmeyer com agitação magnética para completa homogeneização. A solução B foi preparada misturando 0,235mol de etanol absoluto, 0,294mol de água destilada e 0,005mol de hidróxido de amônia. Em seguida foi adicionada gota-a-gota na solução A no erlenmeyer. A mistura permaneceu sob agitação magnética vigorosa em temperatura ambiente por 24 h. O material foi então centrifugado e lavado com água e etanol por três vezes e seco em estufa a 100°C. O sistema montado para esta síntese está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração do sistema de síntese para a nanopartícula de sílica do tipo Stöber.



Fonte: Autor, 2018.

4.2.1.2 Mesoporosa

As nanopartículas MSN foram preparadas por método Sol-Gel consistindo na hidrolização do TEOS catalisada por uma base forte. Em 293,5ml de uma solução 0,5M de NH_4OH foi dissolvido 1,46 mmol de CTAB, sob agitação magnética com aquecimento até 50°C . Em seguida na mistura foi adicionado gota-a-gota 12,5ml de uma solução 0,2M de TEOS em etanol absoluto. Logo em seguida foi adicionado um volume de 48,5ml de etanol absoluto. A mistura permaneceu sob agitação magnética a 50°C por 5h e então foi adicionado mais 12,5ml da solução de TEOS e 48,5ml de etanol absoluto. O sistema permaneceu em agitação a 50°C por mais 1h. Após esse período, o material foi centrifugado e lavado com água e etanol diversas vezes e seco na estufa numa temperatura média de 80°C . Para a remoção do surfactante foi utilizada uma solução 0,1M de HCl em etanol, e o nanomaterial foi dispersado permanecendo em agitação magnética numa temperatura de 40°C por 2h. Após essa etapa o nanomaterial foi lavado diversas vezes com etanol e seco na estufa (COUTINHO, 2014). O sistema dessa síntese montada está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Ilustração do sistema de síntese montada.



Fonte: Autor, 2018

Com as nanoestruturas sintetizadas, ambas foram simultaneamente carregadas com feromônio dispersando 250mg do nanomaterial em uma solução 10% em volume de acetato de octila em etanol absoluto. As nanoestruturas permaneceram em agitação por 24h na temperatura de 60°C. Em seguida a mistura foi centrifugada e lavada uma vez com etanol para remover excesso de feromônio no nanomaterial e então levados para secar em estufa numa temperatura de 50°C por 3h. Quando secos, os nanomateriais foram armazenados em baixas temperaturas para evitar a liberação prematura.

A avaliação da eficiência de armazenamento das nanoestruturas foram realizadas com termogravimetria num equipamento TA modelo Q600 na faixa de temperatura de 25-300°C com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.3 ETAPA II

4.3.1 Encapsulamento dos feromônios na nanoestrutura

O encapsulamento inicial consistiu na dispersão de 250mg do nanomaterial sintetizado em 25ml de uma solução 10%, 20% e 40% em volume dos respectivos repelentes em etanol. As amostras foram identificadas como MSN/<respectivo feromônio> <respectivo % de encapsulado>, sendo assim para amostra de MSN encapsulada na solução 10% de acetato de octila o nome MSN/acetato de octila 10. A mistura permaneceu em agitação magnética a 60°C por 24h (Figura 10). Após este período o material foi centrifugado e seco em baixa temperatura para eliminação do solvente remanescente. Quando seco, o material foi armazenado em baixa temperatura para evitar a liberação prematura do feromônio.

Figura 10 - Imagem do carregamento dos feromônios simultaneamente nas nanopartículas de sílica.



Fonte: Autor, 2018.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 (radiação Cu K α λ = 0,15405 nm) equipado com filtro de Ni e uma taxa de varredura de 2° por minuto, a fim de avaliar a cristalinidade das partículas. Na espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) os materiais foram analisados usando pastilhas de KBr (proporção 1:100 massa/massa do material em relação ao KBr) com auxílio de um equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige, objetivando a avaliação da formação de grupos SiO₂ e a confirmação da presença dos princípios ativos adsorvidos na matriz de sílica.

A morfologia das nanopartículas foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a área de superfície foi determinada por método Brunauer–Emmett–Teller (BET) num equipamento Quantachrome modelo NOVA-1200e. Para investigar o comportamento térmico e percentual de carregamento foi utilizada a termogravimetria (TGA) com acoplamento de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) num equipamento TA modelo Q600 na faixa de temperatura de 25-600°C com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera e nitrogênio.

4.5 TESTE DE LIBERAÇÃO DOS FEROMÔNIOS

A avaliação da liberação e volatilização dos feromônios foram realizadas de duas formas:

4.5.1 Modo 1

Para a avaliação da liberação neste método foi utilizado uma ultra micro-balança analítica (resolução de $0,1\mu\text{g}$) ilustrada na Figura 11, em temperatura ambiente controlada em $22,0^{\circ}\text{C}$ com variação máxima de $\pm 0,9^{\circ}\text{C}$. Neste ensaio a quantidade do material carregada com 10% foi monitorada ao longo de uma semana e para as demais amostras carregadas com 20 e 40% foi realizado avaliação em um período de tempo menor para efeitos de comparação cinético na liberação inicial.

Figura 11 - Balança de ultra-micro precisão utilizada no ensaio de volatilização e liberação dos feromônios.



Fonte: Autor, 2018.

4.5.2 Modo 2

Neste método uma quantidade fixa de 20mg do nanomaterial foi colocada em um recipiente de polímero revestido com papel alumínio para evitar absorção do feromônio nos poros do polímero. Uma alíquota equivalente à 20 e $50\mu\text{L}$ de 2-heptanona foi depositada nessa massa de nanomaterial separadamente e então monitorada a perda de massa em uma balança analítica marca Bioprecisa modelo FA-2104N com resolução de $0,1\text{mg}$ em temperatura ambiente de 22°C .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FEROMÔNIOS

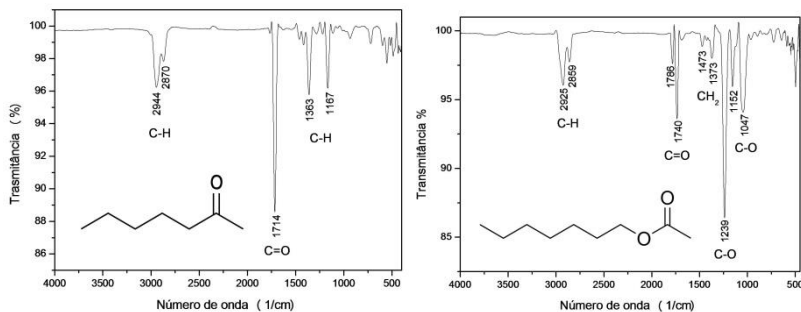
Os feromônios são substâncias líquidas e voláteis com forte odor. Essas substâncias foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho para identificar as características moleculares para posteriormente poder ser identificadas na matriz de sílica.

O 2-heptanona (Figura 12 à esquerda) é uma cetona ($R'-CO-R'$) possuindo uma carbonila identificável no espectro em 1720cm^{-1} . Em 2930cm^{-1} a vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H da cadeia alquílica e em 1363cm^{-1} e 1167cm^{-1} , vibrações de estiramento simétricas de C-H da metila.

Na Figura 12 à direita está o espectro de infravermelho do acetato de octila, caracterizada por ser um éster ($R'-COO-R'$). Em 2930cm^{-1} bandas de vibração de estiramento assimétrico do C-H da cadeia alquílica, em 1730cm^{-1} da carbonila (C=O) do grupo éster e 1239cm^{-1} , 1047cm^{-1} vibração de estiramento de ligação C-O. A vibração associada ao CH_2 foi identificada nas bandas 1152cm^{-1} da deformação angular assimétrica fora do plano (*wag*) e $1473\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ da deformação angular simétrica fora do plano (*scissor*).

As bandas de vibração identificadas nos espectros da Figura 12 estão dispostas na Tabela 1.

Figura 12 - Espectro de infravermelho dos feromônios 2-heptanona (esquerda) e acetato de octila (direita).



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 1- Bandas de vibração no espectro de Infravermelho identificadas para os feromônios 2-heptanona e acetato de octila.

2-heptanona	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
	2944 - 2870	ν C-H alifático
	1714	ν C=O
	1363 - 1167	δ C-H
Acetato de octila	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
	2925 – 2959	ν C-H alifático
	1788 – 1740	ν C=O
	1473 – 1373	δ CH ₂
	1152	δ CH ₂
	1047	ν C-O

ν = estiramento ; δ = deformação angular

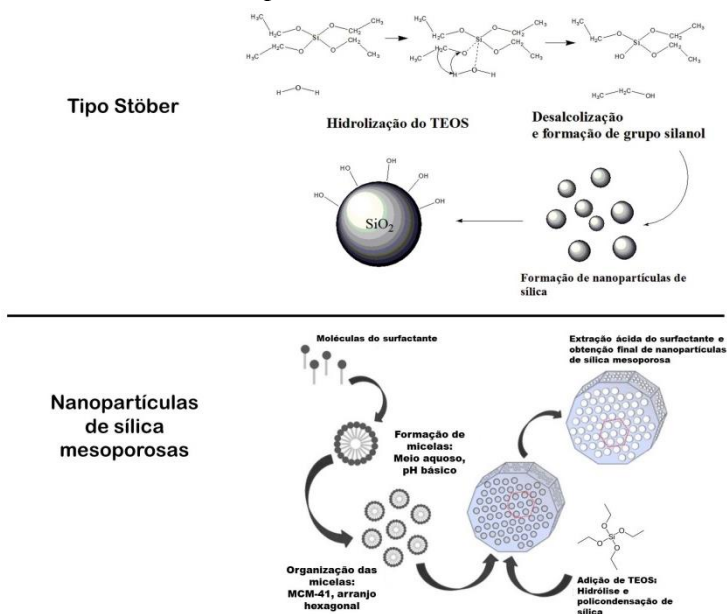
Fonte: Autor. 2018

5.2 ETAPA I

5.2.1 Formação das nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica tipo Stöber e Mesoporosa foram sintetizadas pelo mecanismo Sol-Gel, que consiste na hidrólização de um alcóxido de silício em um meio aquoso básico. As etapas do mecanismo da síntese estão ilustradas de forma esquemática na Figura 13. A formação das nanopartículas de sílica mesoporosa ocorre de forma similar ao método Stöber, exceto pelo surfactante adicional que serve para a formação dos mesoporos. As moléculas do CTAB formam micelas, superfície onde a policondensação de sílica corre durante a hidrólise do TEOS, formando a nanoestrutura mesoporosa da nanopartícula de sílica. O tipo de surfactante altera o formato dos mesoporos, neste estudo o CTAB forma um tipo específico de MSN chamada de MCM-41.

Figura 13 - Representação esquemática da formação dos diferentes tipos de nanoestruturas de sílica.



Fonte: Autor, 2018.

5.2.2 Caracterização das nanoestruturas

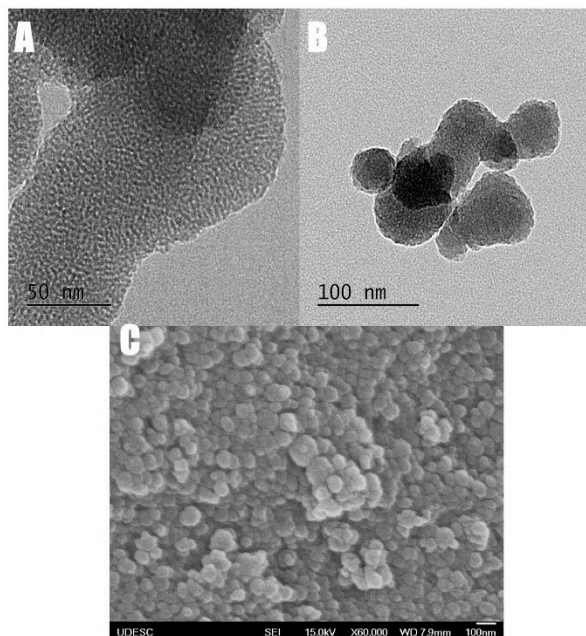
Os materiais aqui desenvolvidos foram caracterizados por MET, MEV, DRX, FT-IR e DSC/TGA para avaliar características físicas e químicas.

5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

As nanoestruturas sintetizadas apresentaram-se com tamanho inferior a 100nm, confirmando a natureza nanométrica dos materiais aqui sintetizados. As nanopartículas de sílica mesoporosas (MSN) estão ilustradas na Figura 14 A e B, onde pode ser observada e confirmada a sua natureza mesoporosa como pequenas cavidades através da matriz de sílica, por meio da microscopia eletrônica de transmissão. Para o tipo Stöber, na Figura 14 C, constatou-se sua morfologia esférica e sólida,

conforme descrito neste estudo, foi analisada com microscopia eletrônica de varredura.

Figura 14 - Imagens de TEM (A e B) para MSN e MEV (C) para a nanoestrutura do tipo Stöber.



Fonte: Autor, 2018.

As nanopartículas do tipo Stöber apresentaram aglomerações e suas características morfológicas estão de acordo com a literatura (BAE et al., 2009; IBRAHIM; ZIKRY; SHARAF, 2010).

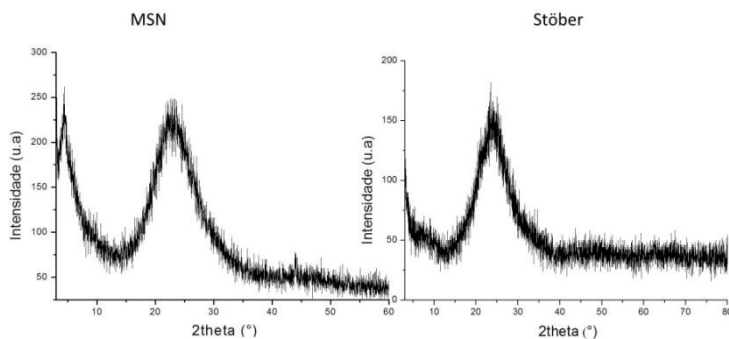
As nanopartículas mesoporosas são do tipo MCM-41 sendo nanomateriais não esféricos, possuem formato lamelar em forma de disco devido ao método de síntese em que utiliza o CTAB como surfactante e apresentaram boa dispersão como observado no MET. Os poros não apresentaram uniformidade em sua distribuição apresentando parcialmente organização hexagonal característico de MCM-41 e parcialmente um arranjo do tipo *wormhole* (buraco de minhoca) encontradas em alguns tipos de materiais mesoporosos (MÖLLER; KOBLER; BEIN, 2007; SI-HAN WU, 2013; TREWYN et al., 2007).

5.2.2.2 Difração de Raios-X

Na Figura 15 os difratogramas das nanoestruturas mostram a característica amorfa das nanoestruturas, caracterizadas pelo halo amorfo entre 15° e 35° . A nanoestrutura mesoporosa apresentou difração em baixo ângulo caracterizado pela organização hexagonal dos mesoporos (CIESLA; SCHÜTH, 1999; DOADRIO et al., 2017).

Quando os mesoporos estão bem organizados na forma hexagonal é possível observar difrações em ângulos entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° associados a planos (100), (110) e (210) (LI et al., 2006a; MELO et al., 1999; SCHWANKE; LOPES; PERGHER, 2013). Algumas variações podem ser encontradas na literatura, como ângulos $2\theta > 1^\circ$ indicando uma estrutura de camada formadas por lâminas mesoporosas com espessura na ordem de nanômetros (NAIK et al., 2004). Algumas mesoestruturas apresentam apenas uma difração próxima de $2\theta = 4^\circ$ que é observado como formação de mesoporos sem uma organização definida (HADIZADE; BINAELIAN; EMAMI, 2017).

Figura 15 - Difração de Raios-X para nanoestrutura de sílica do tipo MSN e Stöber.

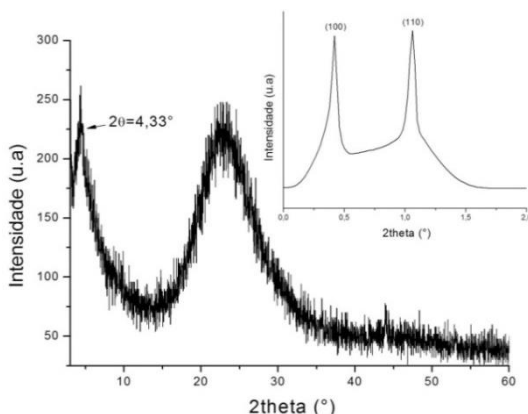


Fonte: Autor, 2018.

A MSN sintetizada neste estudo é do tipo MCM-41 e foi identificada a presença de um pico de difração próximo a $4,33^\circ$ podendo ser associado ao plano (110) de estrutura mesoporosa organizada em

hexagonal na nanopartícula (LARA et al., 2018). Na faixa de 0 à 2° foram identificados 2 picos 2θ em 0,7° e 1,4° (Figura 16) podendo ser ocasionada pela formação de nanoestruturas em forma lamelar, como é encontrado por Naik e colaboradores (NAIK et al., 2004).

Figura 16 - Difração de Raios-X com baixo ângulo em destaque.



Fonte: Autor, 2018.

5.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

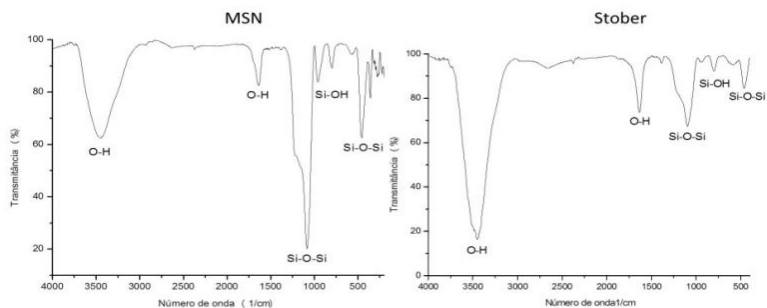
Nos espectros de Infravermelho da Figura 17 foi confirmada a formação da matriz de sílica nas duas nanoestruturas sintetizadas, pela presença das bandas vibracionais das principais regiões que são em 3500cm^{-1} associada a banda de estiramento do grupo —OH que também é associada ao grupo silanol (Si—OH); 1640cm^{-1} associada a vibração de deformação angular de H—OH ; 1100cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico de Si—O—Si (ZULFIQAR; SUBHANI; WILAYAT HUSAIN, 2016); $960 - 790\text{ cm}^{-1}$ das vibrações de estiramento da ligação Si—OH (TAO et al., 2014) e 450cm^{-1} associado a deformação angular de Si—O—Si fora do plano (SHOKRI; FIROUZJAH; HOSSEINI, 2009) .

Embora ambos os tipos de nanopartícula tenham apresentado vibrações nas mesmas regiões, houve pequenas diferenças entre os espectros que estão dispostos na Tabela 2. Na nanopartícula de sílica mesoporosa (MSN), a região de 3500cm^{-1} relacionada a banda de estiramento do grupo —OH , a transmitância foi menor que a do tipo

Stöber, num número de onda de 3451cm^{-1} para MSN e 3493cm^{-1} para o tipo Stöber.

Na região de $960\text{-}790\text{cm}^{-1}$ a MSN apresentou as bandas de forma mais intensa, concordando com a literatura onde se relata que as nanopartículas de sílica mesoporosa possuem uma concentração maior de grupo silanol na superfície que as do tipo Stöber.

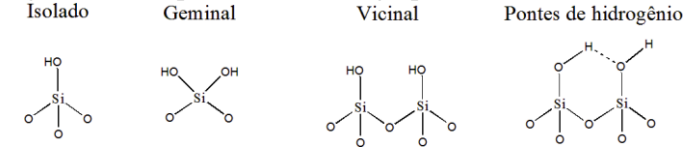
Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho, usando pastilhas de KBr, das nanopartículas de sílica MSN e Stöber.



Fonte: Autor, 2018.

A principal diferença nos espectros é que a MSN apresenta a banda de 1100cm^{-1} mais forte e intensa, provavelmente devido à grande área de superfície. Outra hipótese que pode explicar essa discrepância na intensidade da banda é referente à natureza do tipo de grupo silanol que pode ser encontrada na superfície da nanopartícula de sílica. A Figura 18 ilustra os diferentes tipos e a forte banda de vibração pode indicar alta concentração de grupo silanol do tipo vicinal e ligadas por pontes de hidrogênio que contém a ligação Si-O-Si associada às hidroxilas (CIESLA; SCHÜTH, 1999).

Figura 18 - Grupos diferentes de grupos silanóis.



Fonte: Adaptado de (SEKI; IKARIYA, 2009)

Tabela 2 - Bandas de vibração no espectro de Infravermelho identificadas nas nanopartículas de sílica MSN e do tipo Stöber.

Atribuição	MSN Banda (cm ⁻¹)	Stöber Banda (cm ⁻¹)
ν -OH de grupo Si-OH e hidroxilas associadas	3451	3443
δ de H-OH	1639	1637
ν Si-O-Si	1089	1100
δ Si-OH	956	956
δ Si-OH	792	794
δ Si-O-Si	454	448
ν = estiramento; δ = deformação angular		

Fonte: Autor, 2018

5.2.2.4 Análise TGA

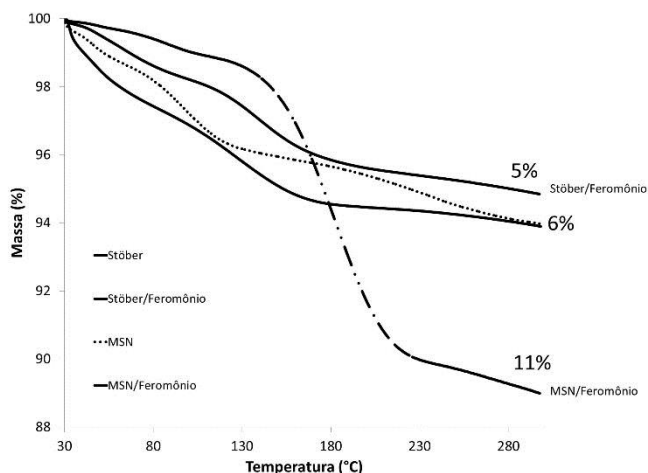
Após o carregamento com o feromônio, que para a Etapa I foi o acetato de octila, foi efetuada análise termogravimétrica para avaliar a nanoestrutura que melhor se adequasse ao estudo proposto, ou seja, aquela que possuísse maior capacidade e eficiência de armazenamento do princípio ativo.

Na Figura 19 estão dispostos os termogramas sobrepostos, onde pode ser observada que a MSN teve maior capacidade de armazenamento atingindo o valor de 11%. A nanopartícula de sílica do tipo Stöber não apresentou armazenamento satisfatório do feromônio, uma vez que a amostra antes do encapsulamento apresentou maior perda de massa, possivelmente proveniente da adsorção de umidade.

A presença do feromônio é evidenciada na perda significativa que ocorre aproximadamente na faixa de 120°C até 225°C. Embora o feromônio seja um composto volátil, na condição de adsorção, a molécula possui uma forte interação com grupo silanol (Si-OH) e sua localização na cavidade interna da nanopartícula, necessitando dessa

maneira uma elevada quantidade de energia para ser liberada, como será discutida mais adiante com os resultados do DSC.

Figura 19 - Termogravimetria das nanoestruturas antes e após o encapsulamento do feromônio.

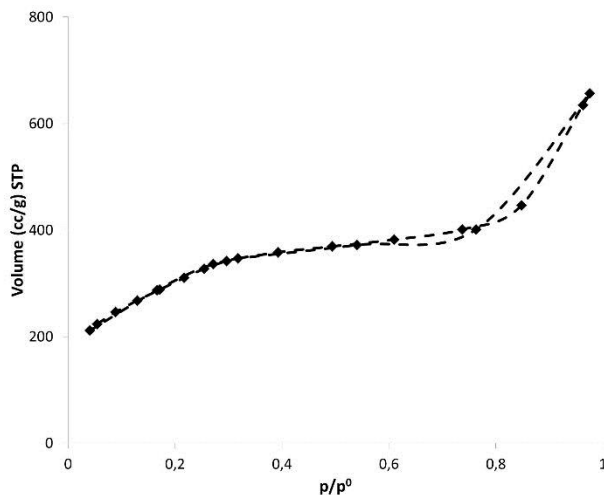


Fonte: Autor, 2018.

5.2.2.5 Análise de BET e isoterma de adsorção

As nanopartículas mesoporosas apresentaram maior adsorção justamente por sua porosidade a nível nanométrico, adquirindo grande área de superfície e cavidade interna para armazenagem, ao contrário da do tipo Stöber que apenas em sua superfície se dispõe de sítios ativos para a adsorção. Análises de BET confirmam tal observação resultando uma área de superfície igual a $1084 \text{ m}^2/\text{g}$ para MSN e $230 \text{ m}^2/\text{g}$ para as do tipo Stöber. A isoterma da MSN está apresentada na Figura 20 que apresenta um perfil do tipo IV característico para materiais mesoporos, porém não foi observado com nitidez o fenômeno capilar que se apresenta na isoterma com uma histerese.

Figura 20 - Isoterma de adsorção de nitrogênio para amostra MSN.



Fonte: Autor, 2018.

Nanopartículas do tipo Stöber são convencionalmente usadas em funcionalização, na qual consiste na mudança química de superfície, com diversas aplicações. As mesoporosas são convencionalmente usadas como recipientes para carregamento de biomoléculas. Dessa forma, com a avaliação da Etapa I, optou-se para prosseguir para a Etapa II usando as nanopartículas de sílica mesoporosas, as MSN.

5.3 ETAPA II

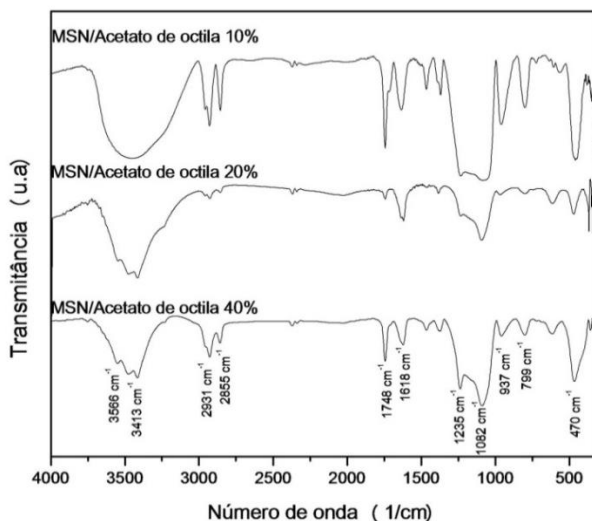
Essa seção destina-se a discutir os resultados obtidos com o encapsulamento de 10, 20 e 40% dos feromônios na nanoestrutura de sílica mesoporosa e a cinética de liberação nos dois métodos propostos na seção da Metodologia.

A avaliação do encapsulamento dos feromônios na nanoestrutura foi mediante TGA/DSC e espectroscopia no infravermelho, para determinar a quantidade de feromônio na nanoestrutura e para confirmar a presença das moléculas carregadas na matriz de sílica mesoporosa.

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 21 mostra os espectros sobrepostos do acetato de octila, das nanopartículas de sílica mesoporosa (MSN) nos diferentes percentuais em massa do feromônio carregadas na nanopartícula. O acetato de octila possui bandas de vibração características na região de 2931cm^{-1} associadas à ligação C-H da cadeia alquílica, em 1748cm^{-1} vibração de estiramento da ligação C=O e em 1235cm^{-1} do C-O do grupo éster. No espectro da MSN/Acetato de octila aparece tanto as bandas características da sílica como também do feromônio, confirmando o carregamento. Com o aumento do percentual, a característica da vibração da região de 3500cm^{-1} alterou, apresentando bandas definidas em 3566cm^{-1} e 3413cm^{-1} . Essa alteração pode ser ocasionada pela interação da hidroxila presente no grupo silanol (Si-OH) com a molécula de feromônio adsorvida na superfície da nanopartícula.

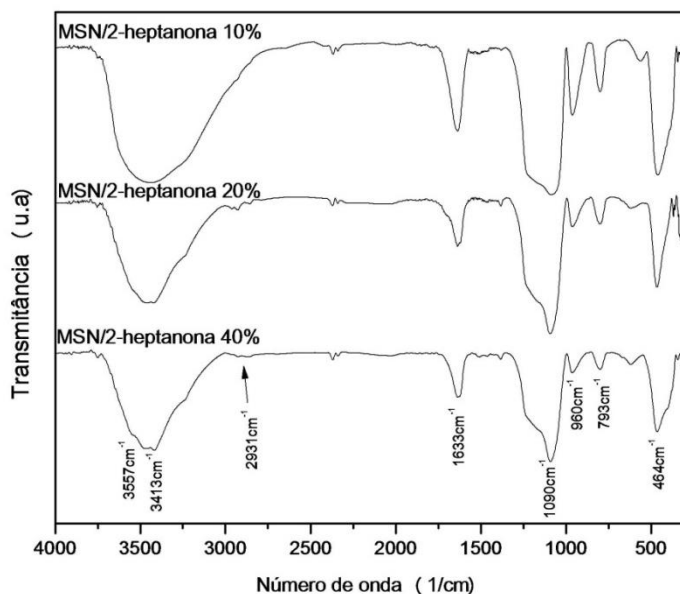
Figura 21 - Espectros de Infravermelho sobrepostos das MSN incorporadas com acetato de octila.



Fonte: Autor, 2018.

Para as incorporações de 2-heptanona, o espectro da Figura 22 evidencia a presença pelas vibrações na região 2931cm^{-1} e na mudança da característica da vibração em 3500cm^{-1} que apresenta 2 bandas de vibração definidas em 3557cm^{-1} e em 3413cm^{-1} em alto percentual de carregamento. Isso pode ser causado pela interação da hidroxila presente no grupo silanol (Si-OH) com o feromônio adsorvido na superfície da nanoestrutura, como também é observado com o acetato de octila.

Figura 22 - Espectros de Infravermelho sobrepostos das MSN incorporadas com 2-heptanona.



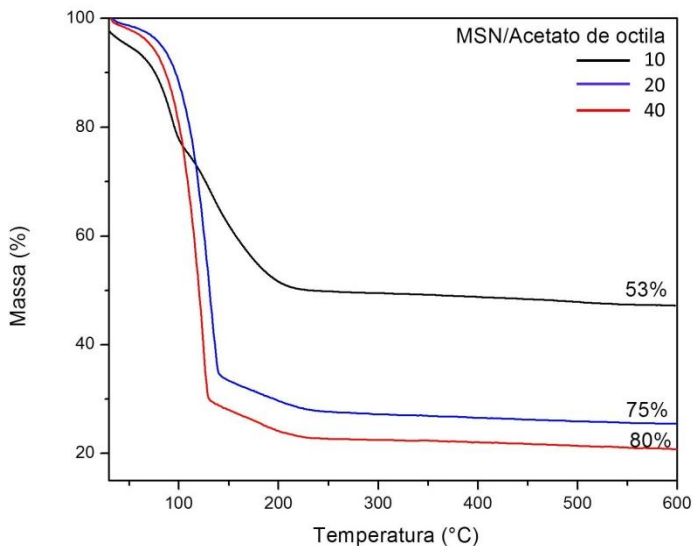
Fonte: Autor, 2018.

5.3.2 Análises Térmicas

A termogravimetria das amostras de MSN com diferentes percentuais de acetato de octila (Figura 23) apresentaram diferentes percentuais de massa adsorvida, obedecendo à ordem crescente, porém a quantidade de massa adsorvida não foi proporcional ao fator de carregamento, ou seja, fatores externos influenciaram na quantidade de feromônio armazenada em sua nanoestrutura. A amostra incorporada

com solução 10% de acetato de octila é identificada como 10, para a amostra carregada com 20% nomeada de 20 e a de 40% de 40. A amostra 10 teve percentual de massa armazenada de 53%, para a de 20 foi 75% e para 40 o valor de 80%.

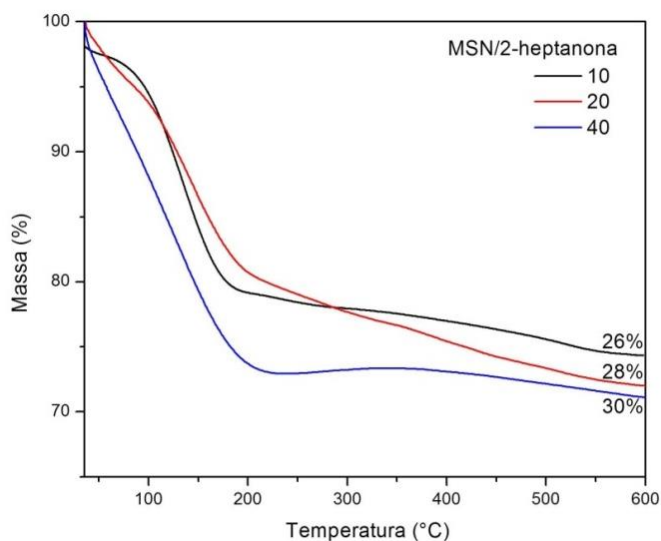
Figura 23 - TGA para amostras de MSN incorporadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de acetato de octila.



Fonte: Autor, 2018.

As nanoestruturas incorporadas com o feromônio 2-heptanona (Figura 24) tiveram os menores percentuais de armazenamento, tendo o máximo de 30% para a condição de carregamento com solução 40% do feromônio. A grande volatilidade do 2-heptanona proporciona uma perda parcial e prematura durante as etapas de preparação da amostra, fazendo com que tenha na análise menor percentual quando comparada com o acetato de octila.

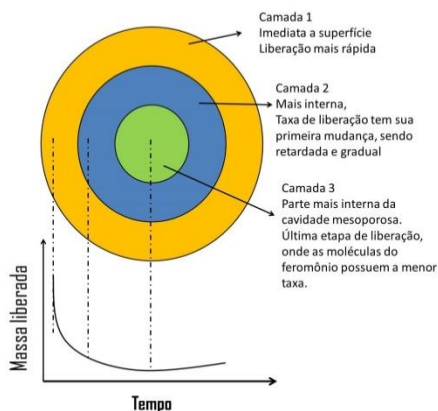
Figura 24 - TGA para amostras de MSN incorporadas nos percentuais de 10, 20 e 40% 2-heptanona.



Fonte: Autor, 2018

No DSC das amostras de MSN carregadas com acetato de octila, apresentado na Figura 26, foi possível identificar um pico endotérmico em 46°C referente à liberação de umidade na nanopartícula e picos endotérmicos nas temperaturas próximas de 130°C, 194°C e 247°C referente à liberação do acetato de octila adsorvida na nanoestrutura. Isso dá indícios de adsorção em multicamadas, sendo liberações em três fases de acordo com a sua localização na nanoestrutura (ilustrado na Figura 25).

Figura 25 - Representação esquemática da difusão do feromônio na nanoestrutura.

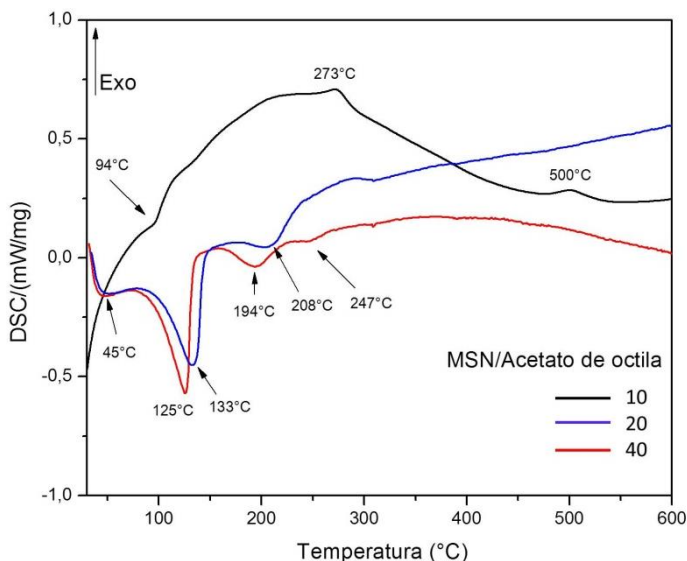


Fonte: Autor, 2018.

As moléculas mais próximas à superfície possuem uma cinética mais rápida de liberação, necessitando pouca energia térmica para poder ser liberada e em decorrência da difusão apresentam maior dificuldade para sair da nanoestrutura quando localizadas mais no interior, necessitando uma temperatura maior para sua liberação. A área dos picos são relacionadas à energia total das moléculas desorvidas, portanto a primeira carga de liberação possui uma maior quantidade de feromônio liberada e para moléculas mais internas na nanoestrutura necessitam de uma temperatura maior para liberação. Como já observado no TGA, a maior perda ocorre em 125°C, isso explica o primeiro pico endotérmico ser mais acentuado.

No DSC da amostra carregada com 10%, os picos exotérmicos em 273°C e 500°C podem ser associados à reorganização dos mesoporos por uma reação térmica, adquirindo maior cristalinidade dos hexágonos formados pelos mesoporos. Essa característica pode ser confirmada com as difrações de raios-X em baixo ângulo da nanoestrutura antes e depois de um processo térmico assim como a sua área de superfície. Esses resultados adicionais estão descritos no Anexo deste estudo.

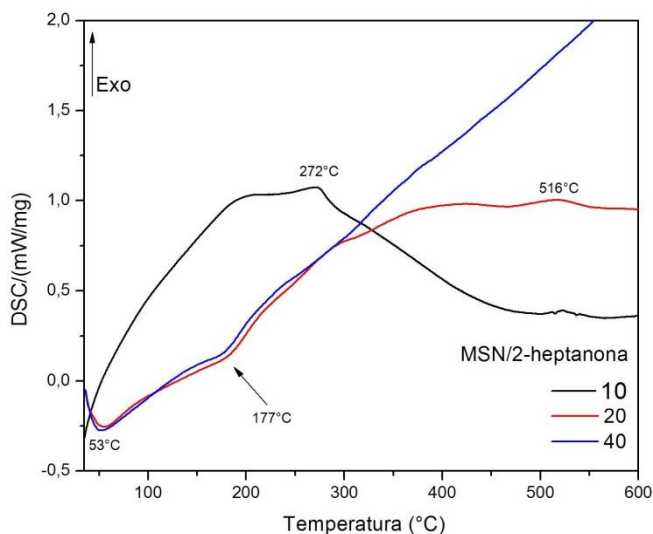
Figura 26 - DSC para amostras de MSN carregadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de acetato de octila



Fonte: Autor, 2018

As amostras de MSN carregadas com 2-heptanona não apresentaram picos endotérmicos definidos (Figura 27), porém pode ser identificada na temperatura de 177°C uma saliência associada à liberação das moléculas do feromônio da nanoestrutura. Em decorrência de sua alta volatilidade e pico pouco definido, indica que para a liberação do 2-heptanona é necessária pouca energia para liberação quando comparada com o acetato de octila. Na amostra com menor percentual de carregamento, aparece dois picos exotérmicos, os mesmos já discutidos no DSC do MSN/acetato de octila.

Figura 27 - DSC para amostras de MSN carregadas nos percentuais de 10, 20 e 40% de 2-heptanona.



Fonte: Autor, 2018

5.3.3 Dessorção e cinética de liberação

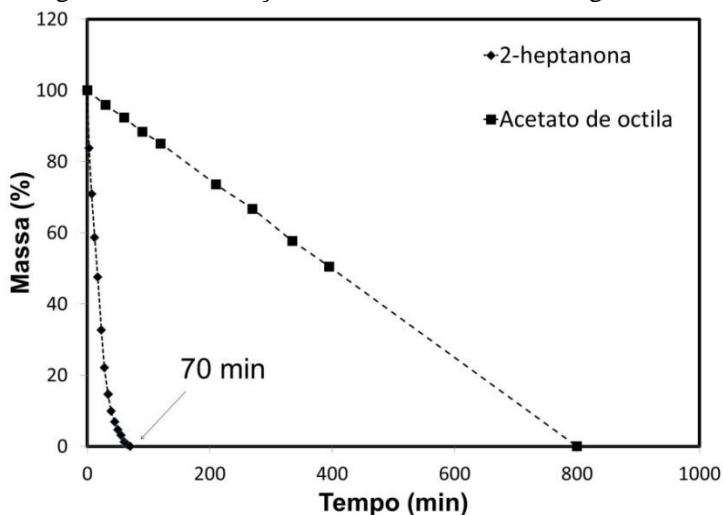
No ensaio de liberação, a volatilização dos feromônios puros foi monitorada, e o comportamento está representado na Figura 28. Os feromônios apresentaram-se muito voláteis, indicando uma alta difusão na atmosfera e de forma linear. O 2-heptanona possuiu a taxa de evaporação maior que o acetato de octila, em decorrência das suas características químicas de tamanho da molécula e por ter uma polaridade menor. O tempo necessário para difundir todo o acetato de octila foi de ~800 minutos, enquanto que o 2-heptanona difundiu totalmente em apenas 70 minutos.

A taxa de evaporação para o acetato neste ensaio foi de 672µg/h e para o 2-heptanona uma taxa de 17490µg/h. A taxa de evaporação dos feromônios tem papel fundamental no tempo de ação repelente, sendo que uma das principais limitações de aplicação é a curta duração. Este ensaio está de acordo com análise de DSC onde prediz que o acetato de octila necessitará de mais energia para liberação e desprendimento das

moléculas, dificultando a difusividade da substância para o meio gasoso quando comparado com o 2-heptanona.

Com o carregamento dos feromônios na nanopartícula de sílica mesoporosa, essa difusão para o meio gasoso foi retardada e por consequência necessitará de um período mais prolongado para a liberação, demonstrado na Figura 30.

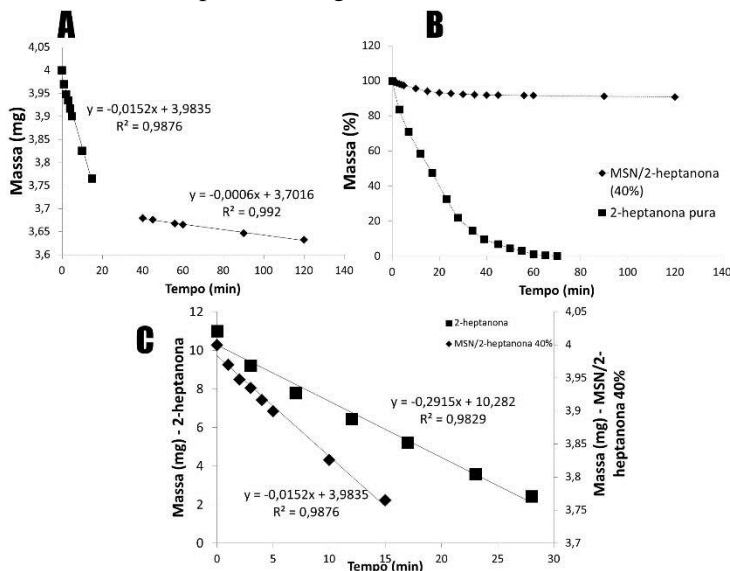
Figura 28 - Volatização dos feromônios em meio gasoso.



Fonte: Autor, 2018.

O comportamento da MSN carregada com o maior percentual de acetato de octila foi monitorado e está apresentada na Figura 29. Na Figura 29A está plotada a liberação do feromônio, contida na nanoestrutura durante 120 minutos e observou-se que há uma liberação rápida nos primeiros minutos mudando o perfil de dessorção após 40 minutos, adotando uma cinética mais lenta. Na primeira curva, de 0-20 min a taxa de liberação constatada foi de 912 $\mu\text{g/h}$, associado às moléculas que se encontram na região imediatas à superfície da nanopartícula. Após 40min a taxa muda para 36 $\mu\text{g/h}$, associada às moléculas que se encontram localizadas nas cavidades mais internas da nanopartícula. Mesmo que a velocidade de liberação do feromônio na nanoestrutura mude nos minutos iniciais, a taxa inicial é menor quando comparada com a volatilidade natural do feromônio, ilustrado na Figura 29 B e Figura 29 C.

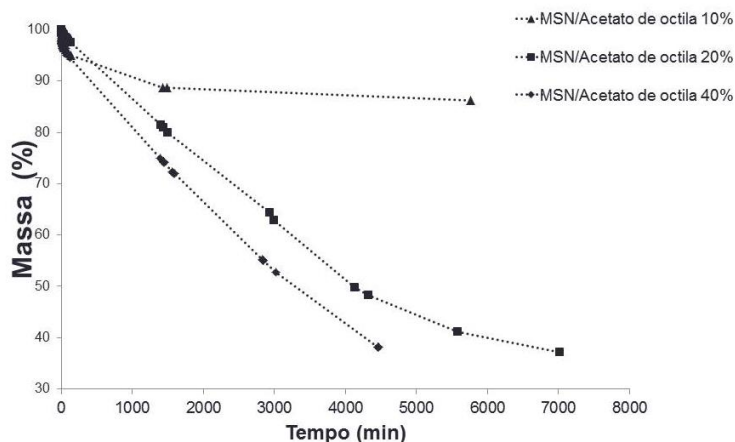
Figura 29 – Comparação da liberação do feromônio 2-heptanona puro e carregado na nanoestrutura mesoporosa. Em A) a cinética de liberação do feromônio carregada em MSN, B) comparação do feromônio puro e carregada em MSN e C) diferença na taxa de liberação inicial do feromônio puro e carregada em MSN.



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 30 está apresentado o comportamento cinético de liberação da amostra de MSN/acetato de octila nos três percentuais de encapsulamento, onde mostra que quanto maior o percentual de feromônio incorporado na nanoestrutura, maior é a taxa. As duas amostras com maior percentual do feromônio tiveram uma perda de 60% em até 7000min, isso equivale a 290h. De acordo com os termogramas, o percentual total de feromônio que a nanoestrutura possui foi de 80%, portanto pode-se supor que o nanomaterial continuaria a liberar por mais um período de tempo até sua total eliminação de acordo com as condições de experimentos.

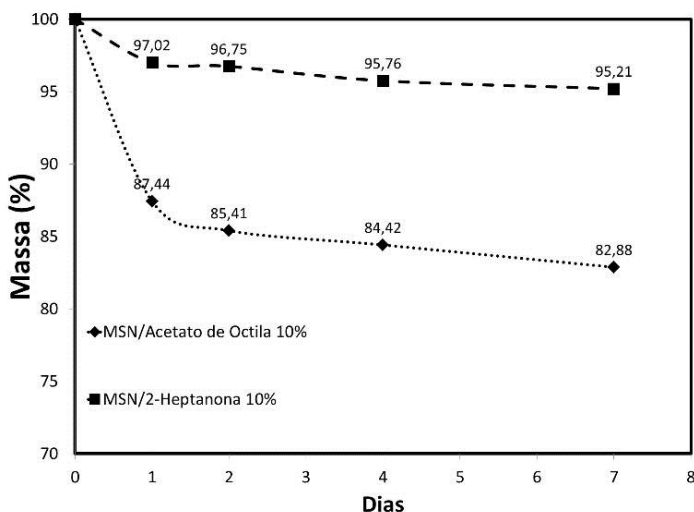
Figura 30 - Liberação do feromônio ao longo do tempo para a amostra MSN/acetato de octila.



Fonte: Autor, 2018.

Para efeito de comparação entre os diferentes feromônios carregadas nas nanoestruturas, as amostras carregadas com 10% tiveram a perda de massa avaliada ao longo de 7 dias que é mostrado na Figura 31. O 2-heptanona na nanoestrutura apresentou uma menor perda possivelmente por uma liberação parcial e prematura durante as etapas de preparação de amostra tendo em consequência um menor carregamento quando comparado ao acetato de octila. Para o acetato de octila, a liberação é maior pela condição de ter um percentual maior de feromônio armazenada na nanoestrutura, favorecendo a taxa de liberação que muda de acordo com a quantidade do volátil na matriz mesoporosa. Isso ocorre pela maior disposição de moléculas adsorvidas em multicamadas. Para essas condições, os termogramas apontam armazenamento total de feromônio nos valores de 53% para o acetato de octila e de 26% para o 2-heptanona. Pode ser observado que no primeiro ponto a perda é maior em relação aos demais pontos. Isso indica a diferença de difusão devido ao gradiente de armazenamento e efeito de multicamada como mostrado e comentado na Figura 26, sendo a segunda etapa uma liberação retardada e linear até a última etapa de liberação responsável pelas moléculas mais internas da nanoestrutura.

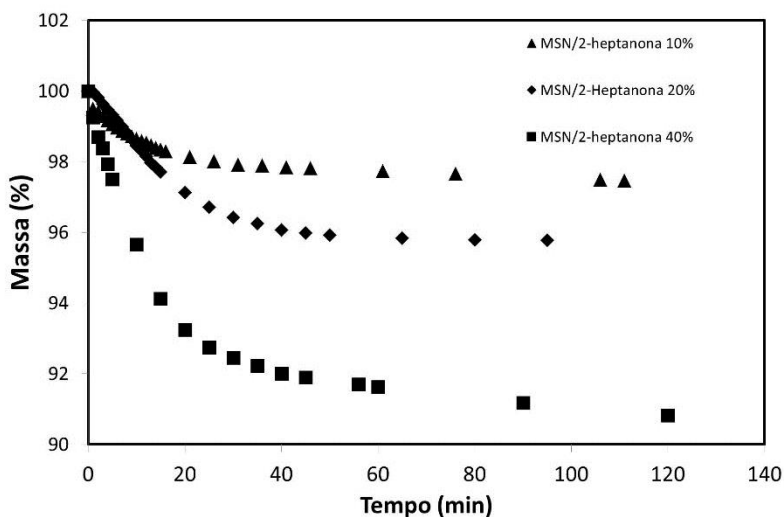
Figura 31 - Comportamento da perda de massa de MSN carregadas com feromônios, nas condições ambientes por um período de 7 dias.



Fonte: Auto, 2018.

A cinética de liberação do feromônio é sensível às características e à quantidade da substância, sendo que, quanto maior o percentual de feromônio na nanoestrutura mesoporosa maior é a cinética de liberação nos primeiros minutos. Esse efeito pode ser analisado na Figura 32 onde as amostras carregadas com 10%, 20% e 40% de 2-heptanona obedeceram à ordem crescente na cinética de liberação, obtendo estabilização posteriormente. Foi utilizado o 2-heptanona como modelo para avaliar esse efeito justamente pela sua característica de alta volatilidade, permitindo observar isso em um curto espaço de tempo. A amostra carregada com 10% teve uma perda durante esse período de 2,6%, a amostra 20% uma perda de 4,3% e a de 40% perda de 9,2%.

Figura 32 - Cinética de liberação comparativa no período de 120 minutos entre os três percentuais de carregamento do 2-heptanona em MSN.



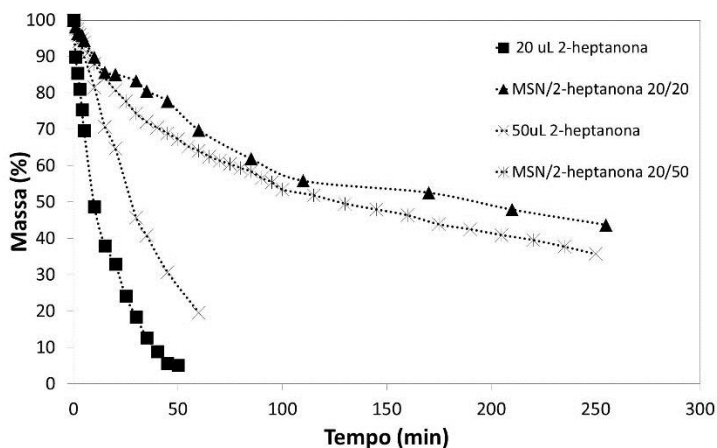
Fonte: Autor, 2018.

5.3.4 Ensaio de liberação Modo 2

Nesse tipo de ensaio foi mantida uma massa fixa de 20mg de MSN e então adicionada sobre o material volumes de 20 (identificada como “20/20”) e 50 μ L (identificada como “50/50”) de feromônio. Foi utilizado o 2-heptanona como modelo desse ensaio pela sua característica de alta volatilidade permitindo a avaliação em um período de tempo relativamente curto. O comportamento de volatilização do feromônio sem e com presença de nanopartícula está apresentado na Figura 33.

Em ambas as situações sem nanopartículas, o feromônio apresentou volatilidade elevada como o esperado e na presença de nanopartícula o efeito de difusão foi diminuído, retardando a liberação para o meio gasoso.

Figura 33 - Liberação do feromônio 2-heptanona puro e na presença da nanopartícula.

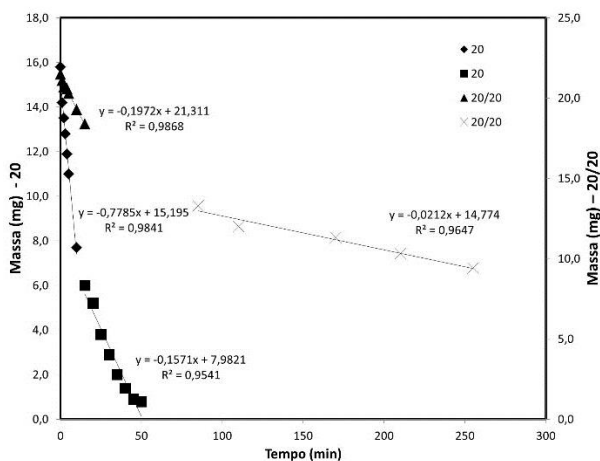


Fonte: Autor, 2018.

Nas Figuras 34 e 35 está disposta a regressão linear de cada condição para discutir as taxas de liberação do feromônio puro e depositada na nanopartícula. Na Figura 35 a taxa do feromônio puro na quantidade de 20 μ L inicialmente foi de 0,778mg/min e depois de alguns minutos mudou para 0,157mg/min. Com a nanopartícula, inicialmente a taxa foi 0,197mg/min, tendo a mudança da taxa depois de 85min para 0,021mg/min. Comparativamente, as nanopartículas retardaram a taxa nos primeiros 5 minutos em 4 vezes e 7,5 vezes para a segunda etapa da liberação.

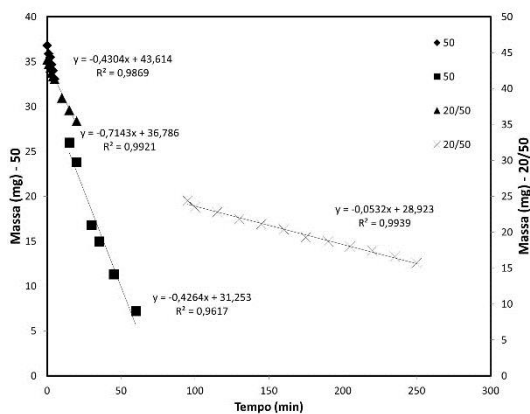
Para a amostra com 50 μ L de feromônio a taxa inicial sem a nanopartícula foi de 0,714mg/min e de 0,426mg/min depois de 15 minutos. Os 50 μ L do feromônio depositado no nanomaterial teve nos primeiros 15 minutos uma taxa de liberação de 0,430 mg/min e após 95 minutos uma taxa de 0,053mg/min. As diferenças do estágio inicial e final foram respectivamente 1,6 vezes e 8,0 vezes. Isso demonstra que a taxa de liberação depende da carga de feromônio que é depositada na nanoestrutura e que as nanopartículas mesoporosas atuam de forma significativa na cinética de difusão do feromônio, podendo chegar à um valor de até 8 vezes menor.

Figura 34 - Regressão linear comparativa da taxa do feromônio puro e com nanopartícula para a alíquota de 20 μ L.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 35 - Regressão linear comparativa da taxa do feromônio puro e com nanopartícula para alíquota de 50 μ L.



Fonte: Autor, 2018.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste estudo dizem respeito a um sistema de liberação controlada de dois feromônios repelente de abelhas, aplicando nanotecnologia e princípios de nanocarreadores. Foi realizado a síntese de duas nanopartículas distintas de sílica caracterizadas por diversas técnicas que demonstraram que uma é mesoporosa e a outra ficou evidente que é do tipo Stöber. Ambas se apresentaram amorfas e a mesoporosa teve área de superfície 5 vezes maior que a o tipo Stöber.

Neste estudo conclui-se que das distintas nanoestruturas de sílica sintetizadas neste trabalho, a mesoporosa é a mais adequada justamente pela sua característica de mesoporosidade, enquanto que as nanopartículas de sílica do tipo Stöber não são adequadas neste sistema de carregamento, uma vez que apenas a sua superfície externa possui sítios ativos para adsorver as moléculas de feromônio e pelas forças de atração envolvidas no mecanismo de adsorção serem muito fracas, não corresponde ao perfil de carregamento e liberação desejado.

O encapsulamento dos feromônios varia com as características do feromônio, onde se obteve valores melhores com o acetato de octila que por ser uma molécula mais polarizada que o 2-heptanona, tornando mais favorável a interação com os grupos silanol presentes na superfície da nanopartícula mesoporosa.

A liberação dos feromônios é sensível às características de volatilidade do feromônio e à carga contida na nanoestrutura, sendo que o perfil de liberação possui estágios indicando adsorção das moléculas em multicamadas. A cinética de liberação avaliadas na nanoestrutura confirma que há um retardo significativo podendo diminuir a taxa de liberação em até 8 vezes fazendo com que o sistema de liberação possa durar por dias dependendo da carga aplicada no nanomaterial.

7 SUGESTÕES FUTURAS

Das nanoestruturas estudadas neste trabalho a mesoporosa foi o alvo da função de liberação controlada. Embora tenha desempenhado a função, esse tipo de nanomaterial possui o inconveniente de perda imediata e contínua do feromônio. Essa seção se propõe em sugerir alternativas e estudos futuros.

Uma alternativa para trabalhos futuros é o emprego de nanopartículas encapsuladas, neste tipo de nanomaterial geralmente emprega-se um polímero que encapsula o princípio ativo e a sua liberação é efetuada mediante a estímulo externo.

Outra proposta é encapsular as MSN com um filme fino de polímero por meio de emulsão, fazendo dessa forma uma proteção para que não haja perda prematura do feromônio antes da aplicação. Isso evitará o armazenamento em baixas temperaturas.

Estudos de toxicidades podem ser realizadas no nanorepelente desenvolvido neste estudo e avaliar possível aplicação em cremes, direcionando um produto para alérgicos a abelhas.

Embora os testes cinéticos realizados confirmam a aplicabilidade do nanorepelente no controle de liberação dos feromônios, poder-se-á realizar testes em campo para atestar a aplicação do nanomaterial desenvolvido.

8 BIBLIOGRAFIA

ALI, M. A. et al. Nanotechnology: A new frontier in Agriculture. **Advancements in Life Science**, v. 1, n. 3, p. 129–138, 2014.

ANSARI, M. I. H. et al. Microfluidic-integrated DNA nanobiosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 85, p. 247–260, 2016.

BAE, G. Y. et al. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 1, p. 170–175, 1 set. 2009.

BAGHERYAN, Z. et al. Preparation of a new nanobiosensor for the determination of some biogenic polyamines and investigation of their interaction with DNA. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 77, p. 767–773, 2016.

BARIK, T. K.; KAMARAJU, R.; GOWSWAMI, A. Silica nanoparticle: A potential new insecticide for mosquito vector control. **Parasitology Research**, v. 111, n. 3, p. 1075–1083, 2012.

BLUM, M. S. et al. Chemistry of the Sting Apparatus of the Worker Honeybee. <http://Dx.Doi.Org/10.1080/00218839.1978.11099929>, v. 8839, n. 7, p. 218–221, 1978.

BOLLIVIÁN, J. M. P. P. **Abelhas Nativas sem ferrao**. São Leopoldo: Instituto Sinodal de Assistência Educação e Cultura - ISAEC, 2008.

CAO, G. **Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications**. Londres: Imperial College Press, 2004. v. 2

CARDOSO, E. et al. Acute and chronic administration of gold nanoparticles cause DNA damage in the cerebral cortex of adult rats. **Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 766–767, p. 25–30, 2014.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Micro. Meso. Mat.**, v. 27, p. 131–149, 1999.

COMISSÃO EUROPÉIA. Recomendações - definição nanomateriais. **Jornal Oficial da União Européia**, 2011.

CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 35, n. 13–14, p. 1420–1436, 1996.

COUTINHO, E. C. **Nanopartículas híbridas de sílica mesoporosas**. [s.l.] Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2014.

DEBNATH, N. et al. Synthesis of surface functionalized silica nanoparticles and their use as entomotoxic nanocides. **Powder Technology**, v. 221, p. 252–256, 2012.

DEROSA, M. C. et al. Nanotechnology in fertilizers. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 91–91, fev. 2010.

DINIZ, N. M. et al. Genetic structure of honeybee populations from southern Brazil and Uruguay. **Genetic and Molecular Biology**, v. 26, n. 1, p. 47–52, 2003.

DIVISION, U. N. D. OF E. AND S. A. **World Population Prospect**. Nova York: [s.n.]. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf>. Acesso em: 30 out. 2017.

DOADRIO, A. L. et al. Mesoporous silica nanoparticles as a new carrier methodology in the controlled release of the active components in a polypill. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, p. 1–8, jan. 2017.

DOHNERT, M. B. et al. Inflammatory Cytokines Content in Achilles Tendinopathy after Phonophoresis Treatment Combined with Gold Nanoparticles and Diclofenac Diethylammonium in Rats. **Inflammation**, v. 38, n. 3, p. 1044–1049, 2014.

DUHAN, J. S. et al. Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture. **Biotechnology Reports**, v. 15, p. 11–23, set. 2017.

ESCOTO-VIVERO, J. **Silica Nanoparticles: Preparation, Properties and Uses**. New York: Nova Science Publisher, 2012.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006.

FREE, J., FERGUSON, A., SIMPKINS, J., AL-SA'AD, B. Effect of honeybee nasonov and alarm pheromone components on behaviour at the nest entrance. **Journal of Apicultural Research**, v. 22(4), n. July, p. 214–223, 1983.

FREE, J. B. The stimuli releasing the stinging response of honeybees. **Animal Behaviour**, v. 9, n. 3, p. 193–196, 1961.

FUERTES, A. B.; VALLE-VIGÓN, P.; SEVILLA, M. Synthesis of colloidal silica nanoparticles of a tunable mesopore size and their application to the adsorption of biomolecules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 173–180, 2010.

GROUP, F. Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. **Focus on Catalysts**, v. 2004, n. 1, p. 8, jan. 2004.

GUL, H. T. et al. Potential of Nanotechnology in Agriculture and Crop Protection : A Review. **Applied Sciences and Business Economics**, v. 1, n. 2, p. 23–28, 2014.

HADIZADE, G.; BINAELIAN, E.; EMAMI, M. R. S. Preparation and

characterization of hexagonal mesoporous silica/polyacrylamide nanocomposite capsule (PAM-HMS) for dye removal from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 499–507, jul. 2017.

HALL, H. G.; ZETTEL-NALEN, C.; ELLIS, J. D. **African Honey Bee: What You Need to Know** Florida University of Florida, , 2014. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/FILES/MG/MG11300.pdf>>. Acesso em: 1 ago. 2016

HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 12 maio 2006.

IBRAHIM, I. A. M.; ZIKRY, A. A. F.; SHARAF, M. A. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica. **Journal of American Science**, v. 6, n. 11, p. 985–989, 2010.

JIA, H. et al. Platinum nanoparticles decorated dendrite-like gold nanostructure on glassy carbon electrodes for enhancing electrocatalysis performance to glucose oxidation. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 58–64, 2016.

JUNBAI LI. **Nanostructured Biomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 7

KAH, M. et al. Nanopesticides: State of Knowledge, Environmental Fate, and Exposure Modeling. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 16, p. 1823–1867, 2013.

KAH, M.; HOFMANN, T. Nanopesticide research: Current trends and future priorities. **Environment International**, v. 63, p. 224–235, fev. 2014.

KILIC, M. S. et al. Development and operation of gold and cobalt oxide nanoparticles containing polypropylene based enzymatic fuel cell for renewable fuels. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 500–505, 2014.

KYPRIANOU, M. concerning the non-inclusion of carbosulfan in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing that substance. **European Union**, v. 4, n. 6, p. 267–268, 2007.

LARA, G. G. et al. Response of Fibroblasts MRC-5 to Flufenamic Acid-Grafted MCM-41 Nanoparticles. **Bioengineering**, v. 5, n. 1, p. 4, 9 jan. 2018.

LI, D. et al. Photophysical properties of coumarin derivatives incorporated in MCM-41. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 1, p. 33–37, 2006a.

LI, Z.-Z. et al. Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles: Influence of shell thickness on loading efficiency, UV-shielding property and release. **Journal of Controlled Release**, v. 111, n. 1, p. 81–88, 2006b.

LU, J. et al. Mesoporous silica nanoparticles as a delivery system for hydrophobic anticancer drugs. **Small**, v. 3, n. 8, p. 1341–1346, 2007.

M. SACKING, B.; FISHMAN, Y. **Honey bee repellent composition comprising tea tree oil** Estados Unidos, 1998.

MAIA, M. F. et al. Mosquito repellents for malaria prevention. In: MAIA, M. F. (Ed.). **Cochrane Database of Systematic Reviews**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015.

MALERBO-SOUZA, D. T.; NOGUEIRA-COUTO, R. H. Efeitos de atrativos e repelentes sobre o comportamento da abelha (*Apis mellifera*, L.). **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 1–7, 1998.

MALERBO-SOUZA, D. T.; NOGUEIRA-COUTO, R. H. Efficiency of n-octyl-acetate, 2-heptanone and citronellal in repelling bees from basil (*Ocimum sellowii* - Labiatae). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 1, p. 121–125, mar. 2004.

MARIMUTHU, S. et al. Evaluation of green synthesized silver nanoparticles against parasites. **Parasitology Research**, v. 108, n. 6, p. 1541–1549, 2011.

MELO, R. A. A. et al. MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization. **Materials Research**, v. 2, n. 3, p. 173–179, jul. 1999.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 2, p. 346–356, mar. 2013.

MÖLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 605–612, 2007.

NAIK, D. G. et al. Potential use of an essential oil from the flower of *Swertia densifolia* as a repellent for *Apis florea* (Hymenoptera: Apidae). **Annals of the Entomological Society of America**, v. 108, n. 1, p. 18–25, 2014.

NAIK, S. P. et al. Studies on mesoporous silica films synthesized using F127, a triblock co-polymer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, n. 1–2, p. 51–59, out. 2004.

OWENS, G. J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1–79, 2016.

PARISI, C.; VIGANI, M.; RODRÍGUEZ-CEREZO, E. ScienceDirect Agricultural Nanotechnologies: What are the current possibilities? **Nano Today**, v. 10, p. 124–127, 2015.

PARK, H. J. et al. **A new composition of nanosized silica-silver for control of various plant diseases** *Plant Pathology Journal*, 2006.

PARK, K. W. et al. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for

methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 236–242, 2004.

PAVELA, R.; BENELLI, G. Ethnobotanical knowledge on botanical repellents employed in the African region against mosquito vectors – A review. **Experimental Parasitology**, v. 167, p. 103–108, ago. 2016.

RAI, V.; ACHARYA, S.; DEY, N. Implications of Nanobiosensors in Agriculture. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 3, n. 2, p. 315–324, 2012.

RAJIV, P.; RAJESHWARI, S.; VENCKATESH, R. Bio-Fabrication of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *Parthenium hysterophorus* L. and its size-dependent antifungal activity against plant fungal pathogens. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 112, p. 384–387, ago. 2013.

RIETH, J. P.; WILSON, W. T.; LEVIN, M. D. Repelling honeybees from insecticide-treated flowers with 2-heptanone. **Journal of Apicultural Research**, v. 25, n. 2, p. 78–84, 1986.

SANFORD, M. T. **Protecting Honey Bees From Pesticides** Florida University of Florida, , 2011.

SANTHOSHKUMAR, T. et al. Synthesis of silver nanoparticles using *Nelumbo nucifera* leaf extract and its larvicidal activity against malaria and filariasis vectors. **Parasitology Research**, v. 108, n. 3, p. 693–702, 2011.

SARLAK, N.; TAHERIFAR, A.; SALEHI, F. Synthesis of nanopesticides by encapsulating pesticide nanoparticles using functionalized carbon nanotubes and application of new nanocomposite for plant disease treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 4833–4838, 2014.

SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of Mesoporous Material from Chrysotile-Derived Silica. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, n. 8, p. 68–72, 2013.

SEKHON, B. Nanotechnology in agri-food production: an overview. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 7, p. 31, maio 2014.

SEKI, T.; IKARIYA, T. In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of MCM-41 mesoporous silica: mechanistic consideration on the chemical fixation of CO₂ with N,N'-dimethylethylenediamine to 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 43, p. 10073, 2009.

SHOKRI, B.; FIROUZJAH, M. A.; HOSSEINI, S. I. FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD. **Proceedings of 19th International Plasma Chemistry Society**, p. 1–4, 2009.

SI-HAN WU, A C.-Y. M. AND H.-P. L. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 9, p. 3862, 2013.

SINGH, L. P. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17–37, 2014.

SOLIMAN, A. B. et al. High performance nano-Ni/Graphite electrode for electro-oxidation in direct alkaline ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 653–663, 2016.

SONG, M.-R. et al. Dispersible silica nanoparticles as carrier for enhanced bioactivity of chlorfenapyr. **Journal of Pesticide Science**, v. 37, n. 3, p. 258–260, 2012.

SOUZA, D. T. M. et al. Métodos para atrair e repelir a abelha *Apis mellifera* (L.) em cultura de maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa* Deg.). **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 25, n. 1, p. 1–8, 2003.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

SUMMERLIN, N. et al. Colloidal mesoporous silica nanoparticles enhance the biological activity of resveratrol. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 144, p. 1–7, 2016.

TANG, L.; CHENG, J. Nonporous silica nanoparticles for nanomedicine application. **Nano Today**, v. 8, n. 3, p. 290–312, jun. 2013.

TAO, C. et al. Mesoporous silica nanoparticles for enhancing the delivery efficiency of immunostimulatory DNA drugs. **Dalton Trans.**, v. 43, n. 13, p. 5142–5150, 2014.

THAKUR, S. S.; KARNATAK, A. K.; KARNATAKA, D. C. Effect of a carbamate insecticide, carbosulfan on the foraging behaviour of *Apis mellifera* L. foragers. **Pantnagar Journal of Research**, v. 5, n. 1, p. 24–26, 2007.

TREWYN, B. G. et al. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 846–853, set. 2007.

WANG, X. D. et al. Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 23–29, 2010.

WANG, Y. et al. Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 11, n. 2, p. 313–327, 2015.

YAN, S. et al. Synthesis of Au/C catalyst with high electrooxidation

activity. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 159–164, 2013.

YEW, J. Y.; CHUNG, H. Insect pheromones: An overview of function, form, and discovery. **Progress in Lipid Research**, v. 59, p. 88–105, jul. 2015.

ZHANG, Y. et al. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 504–513, 2016.

ZHENG, L. et al. Effect of Nano-TiO₂ on Strength of Naturally Aged Seeds and Growth of Spinach. **Biological Trace Element Research**, v. 104, n. 1, p. 083–092, 2005.

ZULFIQAR, U.; SUBHANI, T.; WILAYAT HUSAIN, S. Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, n. 3, p. 753–758, 2016.

9 ANEXO

9.1 MÉTODO

Uma amostra de MSN foi tratada termicamente com a finalidade de avaliar mudanças de propriedades e características. Uma massa de 0,5g de MSN foi colocada em um forno mufla para um ciclo térmico numa temperatura de 400°C por 3 horas com taxa de aquecimento igual a 10°/min. O resfriamento ocorreu de forma natural dentro do forno mufla até atingir temperatura ambiente. Após o ciclo térmico o material foi caracterizado por DRX e por BET e comparado com a amostra antes do ciclo térmico.

9.2 CARACTERIZAÇÃO

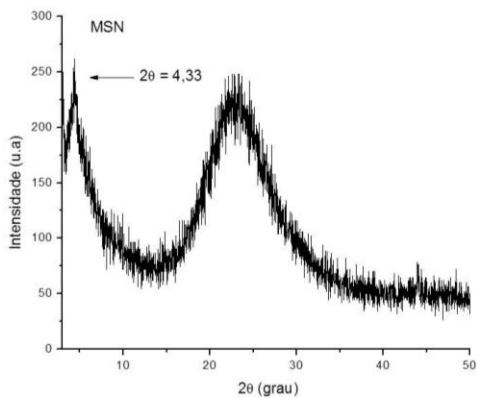
Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 (radiação Cu K α λ = 0,15405 nm) equipado com filtro de Ni e uma taxa de varredura de 2° por minuto, a fim de avaliar a cristalinidade das partículas. A área de superfície foi determinada por método Brunauer–Emmett–Teller (BET) num equipamento Quantachrome modelo NOVA-1200e.

9.3 RESULTADOS

As Figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas da amostra antes e depois do ciclo térmico. A difração em baixo ângulo em $2\theta = 4,33^\circ$ associada à organização hexagonal dos mesoporos teve um aumento na sua intensidade depois do ciclo térmico e a área de superfície inicialmente era 997.632 m²/g e após o tratamento térmico atingiu um valor de 1874.421 m²/g aumentando consideravelmente o seu valor.

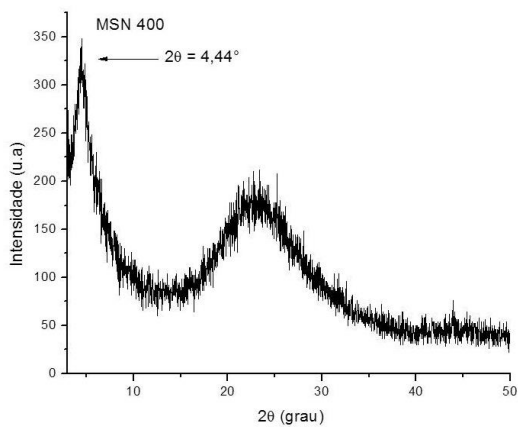
Isso dá indícios de que as características das nanopartículas mesoporosas podem ser melhoradas com um tratamento térmico posterior a síntese, podendo ter uma capacidade maior de adsorção e controle na liberação de feromônios.

Figura 36 - DRX da amostra de MSN antes do ciclo térmico.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 37 - DRX da amostra de MSN após o ciclo térmico.



Fonte: Autor, 2018.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Versão 5.4

Data de revisão 13.03.2015

Data de impressão 01.03.2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA**1.1 Identificadores do produto**

Nome do produto : Octyl acetate

Referência do Produto : O5500

Marca : Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Acetic acid octyl ester

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Só para utilização R&D. Não para utilização farmacêutica, doméstica ou outras utilizações.

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurançaCompanhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Rua Torre Eiffel, 100, galpão 2 Parque Rincão
06705-481 COTIA - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 3732 3100

Número de Fax : +55 11 5522 9895

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-720-8000

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS**2.1 Classificação GHS**

Líquidos inflamáveis (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 5)

2.2 Elementos da Etiqueta GHS, incluindo declarações de prevenção

Pictograma : nenhum(a)

Palavra de advertência : Atenção

Frases de Perigo

H227

Líquido combustível.

H303

Pode ser perigoso por ingestão.

Frases de Prevenção

Prevenção

P210

Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/ superfícies quentes. -
Não fumar.

P280

Usar luvas de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.

Resposta

P312

Caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO
ANTIVENENOS ou um médico.

P370 + P378

Em caso de incêndio: para extinguir utilizar areia seca, um produto
químico seco ou espuma resistente ao álcool.

Armazenagem
P403 + P235

Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

Destruição
P501

Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

3.1 Substâncias

Sinónimos : Acetic acid octyl ester

Formula : $C_{10}H_{20}O_2$

Peso molecular : 172.26 g/mol

Componente		Concentração
n-Octyl acetate		
No. CAS	112-14-1	<= 100 %
No. CE	203-939-6	

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Em caso de inalação

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

Em caso de contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

Se entrar em contacto com os olhos

Lavar os olhos com água como precaução.

Em caso de ingestão

NÃO provoca vômito. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

Dados não disponíveis

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

5.1 Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Outras informações

Os jatos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

6.1 Precauções individuais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de proteção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Cortar todas as fontes de ignição. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento, se seguro. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13). Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.

7.3 Utilizações finais específicas

Dados não disponíveis

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Límites de exposição ocupacional

Não contem substâncias com valores limites de exposição profissional.

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Óculos de protecção com um lado protector de acordo com EN 166 Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspeccionadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório . Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Protecção do corpo

roupas impermeáveis, O tipo de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no local de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

a) Aspeto	Forma: líquido Cor: incolor
b) Odor	Dados não disponíveis
c) Limite de Odor	Dados não disponíveis
d) pH	Dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelamento	Dados não disponíveis
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	211 °C - lit.
g) Ponto de fulgor	86 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	Dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	Dados não disponíveis
j) Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade	Limite superior de explosão: 8.14 %(V) Limite inferior de explosão: 0.76 %(V)
k) Pressão de vapor	Dados não disponíveis
l) Densidade de vapor	5.95 - (Ar = 1.0)
m) Densidade relativa	0.867 g/cm3 a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	Dados não disponíveis
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	Dados não disponíveis
p) Temperatura de auto-ignição	Dados não disponíveis
q) Temperatura de decomposição	Dados não disponíveis
r) Viscosidade	Dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

10.1 Reatividade

Dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Dados não disponíveis

10.3 Possibilidade de reações perigosas

Dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes, Bases fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Outros produtos de decomposição perigosos - Dados não disponíveis

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

DL50 Oral - Ratazana - 3,000 mg/kg

DL50 Dérmico - Coelho - > 5,000 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - Coelho -

Lesões oculares graves/irritação ocular

Dados não disponíveis

Sensibilização respiratória ou cutânea

Dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

Dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinogénio provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade à reprodução e lactação

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

Dados não disponíveis

Perigo de aspiração

Dados não disponíveis

Possíveis danos para a saúde

Inalação

Pode ser perigoso se for inalação. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.

Ingestão

Pode ser perigoso se for engolido.

Pele

Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Pode causar uma irritação da pele.

Olhos

Pode causar uma irritação dos olhos.

Sinais e sintomas de exposição

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

Informação adicional

RTECS: Dados não disponíveis

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

12.1 Ecotoxicidade

Dados não disponíveis

12.2 Persistência e degradabilidade

Dados não disponíveis

12.3 Potencial biocumulativo

Dados não disponíveis

12.4 Mobilidade no solo

Dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

Dados não disponíveis

12.6 Outros efeitos adversos

Dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO**13.1 Métodos de tratamento de resíduos****Produto**

Esse material combustível deve ser queimado em um incinerador químico equipado com um pós-combustor e purificador de gases. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE**14.1 Número ONU**

ADR/RID: - DOT (US): 1993 IMDG: - IATA: - ANTT: -

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: Mercadorias não perigosas
DOT (US): Combustible liquid, n.o.s. (n-Octyl acetate)
IMDG: Mercadorias não perigosas
IATA: Mercadorias não perigosas
ANTT: Mercadorias não perigosas

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: - DOT (US): NONE IMDG: - IATA: - ANTT: -

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: - DOT (US): III IMDG: - IATA: - ANTT: -

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: não DOT (US): não IMDG Poluente marinho: não IATA: não

14.6 Precauções especiais para o utilizador

Dados não disponíveis

14.7 Número De Risco**15. REGULAMENTAÇÕES****15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente**

Esta Ficha de Informações de Produtos Químicos foi preparada de acordo com a NBR 14725-4/2012 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**Outras informações**

Direitos exclusivos, 2015, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante

do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS
QUÍMICOS

Versão 5.3

Data de revisão 07.04.2014

Data de impressão 01.03.2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA**1.1 Identificadores do produto**

Nome do produto : 2-Heptanone

Referência do Produto : W254401

Marca : Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Methyl pentyl ketone

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Só para utilização R&D. Não para utilização farmacêutica, doméstica ou outras utilizações.

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurançaCompanhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Rua Torre Eiffel, 100, galpão 2 Parque Rincão
06705-481 COTIA - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 3732 3100

Número de Fax : +55 11 5522 9895

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-720-8000

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS**2.1 Classificação GHS**

Líquidos inflamáveis (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

2.2 Elementos da Etiqueta GHS, incluindo declarações de prevenção

Pictograma



Palavra de advertência : Atenção

Frases de Perigo

H226

Líquido e vapor inflamáveis.

H302 + H332

Nocivo por ingestão ou inalação

Frases de Prevenção

Prevenção

P210

Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

P233

Manter o recipiente bem fechado.

P240

Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento receptor.

P241

Utilizar equipamento eléctrico/ de ventilação/ de iluminação/ à prova de explosão.

P242 Utilizar apenas ferramentas antichispa.
P243 Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
P261 Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P264 Lavar a pele cuidadosamente após manuseamento.
P270 Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto.
P271 Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.
P280 Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.

Resposta

P301 + P312 EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
P303 + P361 + P353 SE NA PELE (ou no cabelo): Retirar imediatamente todo o vestuário contaminado. Enxaguar a pele com água / chuveiro.
P304 + P340 SE FOR INALADO: Deslocar a pessoa para o ar fresco e manter-la confortável para respirar.
P312 Caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.
P330 Enxaguar a boca.
P370 + P378 Em caso de incêndio: utilizar areia seca, um produto químico seco ou espuma resistente ao álcool para extinguir.

Armazenagem

P403 + P235 Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

Destruição

P501 Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

3.1 Substâncias

Sinónimos : Methyl pentyl ketone

Formula : C₇H₁₄O

Peso molecular : 114.19 g/mol

Componente		Concentração
Heptan-2-one		
No. CAS	110-43-0	<=100%
No. CE	203-767-1	
No. de Index	606-024-00-3	

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas., Depressão do sistema nervoso central

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

dados não disponíveis

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO**5.1 Meios de extinção****Meios adequados de extinção**

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Oxidos de carbono

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autônomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Outras informações

Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO**6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência**

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13).

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO**7.1 Precauções para um manuseamento seguro**

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa.

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

7.3 Utilizações finais específicas

dados não disponíveis

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Límites de exposição ocupacional

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Mascaras de protecção e óculos de segurança. Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspectadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto com salpicos

Substância: borracha butílica

espessura mínima da capa: 0.3 mm

Pausa através do tempo: 60 min

Material ensaiado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

Fato completo de protecção para produtos químicos, Tecido protector anti-estático retardador de chama, O genero de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

- | | |
|-------------------|---------------------------------------|
| a) Aspecto | Forma: claro, líquido
Cor: incolor |
| b) Odor | dados não disponíveis |
| c) Limite de Odor | dados não disponíveis |

d) pH	dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelamento	Ponto/intervalo de fusão: -35 °C - lit.
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	149 - 150 °C - lit.
g) Ponto de fulgor	41 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	dados não disponíveis
j) Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade	Limite de explosão, superior: 7.9 %(V) Limites de explosão, inferior: 1.11 %(V)
k) Pressão de vapor	2.85 hPa a 20 °C
l) Densidade de vapor	3.94 - (Ar = 1.0)
m) Densidade relativa	0.82 g/cm ³ a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	4.21 g/l a 20 °C
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	log Pow: 1.98
p) Temperatura de auto-ignição	358 °C a 99.63 hPa
q) Temperatura de decomposição	dados não disponíveis
r) Viscosidade	dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

10.1 Reactividade

dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

dados não disponíveis

10.3 Possibilidade de reacções perigosas

dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes, Agentes redutores fortes, Bases fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Outros produtos de decomposição perigosos - dados não disponíveis

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 1,600 mg/kg

CL50 Inalação - ratazana - macho e fêmea - 4 h - > 16.7 mg/l

DL50 Dérmico - ratazana - macho e fêmea - > 5,000 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - coelho - Leve irritação da pele - 4 h - OECD TG 404

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Ligeira irritação dos olhos - OECD TG 405

Sensibilização respiratória ou cutânea

rato - OCDE Teste de Linha guia 429 - Não provoca sensibilização em animais de laboratório.

Mutagenicidade em células germinativas

Genotoxicidade in vitro - ensaios in vitro - linfócito - com ou sem activação metabólica - negativo

Genotoxicidade in vivo - ratazana - fêmea - Inalação - negativo

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade à reprodução e lactação

dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única

dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

dados não disponíveis

Perigo de aspiração

dados não disponíveis

Efeitos potenciais para a saúde**Inalação**

Nocivo se for inalado. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.

Ingestão

Nocivo por ingestão.

Pele

Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Pode causar uma irritação da pele.

Olhos

Causa uma irritação nos olhos.

Sinais e sintomas de exposição

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas., Depressão do sistema nervoso central

Informação adicional

RTECS: MJ5075000

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS**12.1 Ecotoxicidade**

Toxicidade em peixes CL50 - Pimephales promelas (vairão gordo) - 126 - 137 mg/l - 96 h

Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos Ensaio semiestático CE50 - Daphnia magna - > 90.1 mg/l - 48 h

Toxicidade em algas Ensaio estático CE50 - Pseudokirchneriella subcapitata (Selenastrum capricornutum) - 98.2 mg/l - 72 h
Método: OECD TG 201

12.2 Persistência e degradabilidade

Biodegradabilidade aeróbio - Duração da exposição 28 d
Resultado: 69 % - Rápidamente biodegradável.
Método: OCDE Teste de Linha guia 310

12.3 Potencial biocumulativo

dados não disponíveis

- 12.4 Mobilidade no solo**
dados não disponíveis
- 12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB**
dados não disponíveis
- 12.6 Outros efeitos adversos**
dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Produto

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: 1110 DOT (US): 1110 IMDG: 1110 IATA: 1110

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: n-AMILMETILCETONA
DOT (US): n-Amyl methyl ketone
IMDG: n-AMYL METHYL KETONE
IATA: n-Amyl methyl ketone

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: 3 DOT (US): 3 IMDG: 3 IATA: 3

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: III DOT (US): III IMDG: III IATA: III

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: não DOT (US): não IMDG Poluente marinho: não IATA: não

14.6 Precauções especiais para o utilizador

dados não disponíveis

15. REGULAMENTAÇÕES

15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

Esta Ficha de Informações de Produtos Químicos foi preparada de acordo com a NBR 14725-4/2012 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Outras informações

Direitos exclusivos, 2014, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

