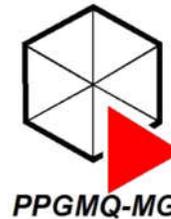




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ



Anderson Nogueira de Carvalho

Carboxilatos de cobre II, zinco II, manganês II e  
lantânio III como adsorventes do semioquímico  
undecan-2-ona

Brasil  
Itajubá – MG  
2021

Anderson Nogueira de Carvalho

Carboxilatos de cobre II, zinco II, manganês II e lantânio III  
como adsorventes do semioquímico undecan-2-ona

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em química. Área de Concentração: Química inorgânica.

Orientador: Fábio da Silva Lisboa

Brasil  
Itajubá - MG  
2021

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente devo agradecer meu orientador pela disponibilidade e companheirismo demonstrado nessa jornada.

Aos meus pais e familiares pelo contínuo apoio e por nunca me deixarem sentir sozinho.

Aos colegas de trabalho do grupo de compostos lamelares (GCLam) e aos demais integrantes do Laboratório Curre de Sínteses (LaCSin), por compartilharem experiências e o local de trabalho comigo.

À doutora Daniele Scheres Firak por nos ajudar prontamente com a parte estatística do trabalho.

Aos técnicos e técnicas de química do centro de estudos de química da UNIFEI, Glauber, Rodrigo, Tarciso, Thaianne e Werônica, pelo apoio logístico e ajuda nas mais diversas situações.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de Itajubá pelas análises de difração de raios X.

À Universidade Federal de Itajubá por todo o suporte técnico à realização desse projeto.

Ao Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá por liberar o uso de seu espaço por nosso laboratório e disponibilizar sua estrutura para uso.

Ao Programa de Pós-graduação Multicêntrica em Química de Minas Gerais, pelas disciplinas disponibilizadas e todo suporte prestado.

Á todos aqueles que de alguma forma influenciaram positivamente neste trabalho, muito obrigado.

## RESUMO

Dentre os insetos que atacam culturas comuns no Brasil, pode-se citar o *Lobiopa insularis*, mais conhecido como broca do morango. O combate ao inseto mencionado acima geralmente é feito com armadilhas de captura que contém algum tipo de isca, que podem ser a base de feromônios. Os feromônios são compostos químicos responsáveis por transmitir mensagens entre seres de uma mesma espécie, dentre eles os de agregação atraem indivíduos de ambos os sexos para um local, por isso é o ideal para uso como iscas. Para o *L. insularis* o principal componente de seu feromônio de agregação é a Undecan-2-ona. A eficiência de uma isca pode ser aumentada com o uso de matrizes de incorporação, como alguma derivada de um material lamelar. Uma das características dos compostos lamelares é sua estrutura cristalina bem definida e organizada em camadas. Nestas o composto é unido por ligações covalentes intralamelares, enquanto a interação interlamelar, que ocorre entre camadas adjacentes, é dada por interações eletrostáticas. Entre uma camada e outra, espaço interlamelar, podem ser inseridos compostos hóspedes. Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados carboxilatos derivados dos ácidos láurico e ácido esteárico, os metais escolhidos foram cobre, zinco, manganês e lantânio. A metodologia utilizada foi a de coprecipitação, na qual a reação ocorre em duas etapas. O rendimento bruto das reações foi superior a 87%. A análise por difração de raios X confirmou que os compostos sintetizados estão em estrutura lamelar, os espectros obtidos na região do infravermelho também corroboraram a formação dos carboxilatos. Os carboxilatos de zinco e manganês apresentaram interação satisfatória com o feromônio undecan-2-ona, sendo observada a interação entre a matriz lamelar e o composto orgânico em diversas condições experimentais. Para o laurato de manganês, algumas dessas condições fizeram parte de um planejamento fatorial, uma ferramenta que possibilita otimizar as condições de um experimento. Os carboxilatos foram testados nas seguintes condições: 2, 8 ou 15 dias, para tempo de interação; 90°C, 100°C ou 110°C para temperatura de interação; 1:10, 1:30 e 1:50 para proporção de adsorvente. A condição experimental que apresentou melhor resultado foi aquela feita em 15 dias à 90 °C com 1:50 de equivalente molar, onde foi adsorvida 1,13 mg de undecan-2-ona por grama de sólido. Então, os resultados do planejamento fatorial sugeriram que as condições de experimento temperatura e razão molar interferem positivamente no resultado, enquanto a temperatura interfere negativamente. Futuramente outros testes podem ser realizados para melhor definir qual a condição ideal de interação.

**Palavras-chave:** Carboxilatos Lamelares, Undecan-2-ona, Agentes de Liberação.

## ABSTRACT

Among the insects that attack common crops in Brazil, the *Lobiopa insularis* intensely damage strawberry plantations. To combat insects like the one mentioned above, a trap is generally used on which some type of bait is placed to specifically attract the insect. Pheromones are chemical compounds responsible for transmitting messages between same species individuals, among them, aggregation pheromones attract both genders to a certain place, which is the reason why it is ideal for use as bait. The main component on the aggregation pheromone for the *L. insularis* is undecan-2-one. Bait efficiency can be improved with a slow-release matrix such as one derived from lamellar materials. One of the characteristics of the lamellar compounds is their well-defined crystalline structure, organized in layers, in which the compound is joined by intralamellar covalent bonds, while the interlayer interaction is due to electrostatic interactions. Between one layer and another, guest compounds can be inserted. In this work, carboxylates derived from lauric acid and stearic acid with copper, zinc, manganese and lanthanum were synthesized by co-precipitation methodology and characterized. Gross reaction yield ranged from 87% to 99%. The X-ray diffractograms confirmed that the synthesized compounds are lamellar and the infrared spectra indicated that the conversion of the initial acid to the carboxylate was efficient. Zinc and manganese carboxylates showed a satisfactory interaction with the pheromone undecan-2-one, that was quantified in different experiment conditions. For the manganese laurate, some of those conditions are part of a design of experiment, a tool that enables experiment optimization. The carboxylates were tested on the following conditions: 2, 8 or 15 days for interaction time; 90°C, 100°C and 110°C for interaction temperature; 1:10, 1:30 and 1:50 for adsorbent proportion. The experimental condition that displayed best results were the one made in 15 days on 90°C with 1:50 of molar equivalent, on which 1,13mg of undecane-2-one was adsorbed per gram of solid. Then the design results suggest that the experimental conditions time and proportion positively affect results, while temperature negatively affects them. Other tests can be made in the future to better define which conditions is ideal for interaction.

**keywords:** lamellar carboxylates, pheromones, releasing agents

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de Vida do <i>L. insularis</i> .....	14
Figura 2 - Estrutura dos componentes do feromônio de agregação do <i>L.insularis</i> .....	16
Figura 3 - Representação esquemática do octanoato de zinco.....	19
Figura 4 - Modos de coordenação entre cobre e carboxilatos.....	20
Figura 5 - Polímero PVDF nas conformações trans-gauche (a) e all-trans (b).....	21
Figura 6 - Esquema das etapas da metodologia utilizada para a produção dos carboxilatos de metais sintetizados nesse trabalho.....	25
Figura 7 - Reator utilizado nos testes de adsorção.....	28
Figura 8 - Difratoformas de raio X para os lauratos lamelares dos metais cobre, zinco, manganês e lantânio.....	32
Figura 9 - Difratoformas de raio X para os estearatos lamelares dos metais cobre, zinco, manganês e lantânio.....	33
Figura 10 - Espectros de infravermelho do ácido láurico e dos carboxilatos lamelares metálicos derivados dele.....	37
Figura 11 - Espectros de infravermelho do Ácido Esteárico e seus carboxilatos derivados.....	38
Figura 12 - Perfil de decomposição térmica dos derivados do Ácido Láurico: laurato de cobre, laurato de zinco, laurato de manganês e laurato de lantânio.....	40
Figura 13 - Perfil de decomposição térmica dos derivados do ácido esteárico: estearato de cobre, estearato de zinco, estearato de manganês e estearato de lantânio.....	41
Figura 14 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de cobre.....	43
Figura 15 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de zinco.....	44
Figura 16 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de manganês.....	45
Figura 17 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de lantânio.....	46
Figura 18 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de cobre.....	48
Figura 19 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de zinco.....	49
Figura 20 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de zinco.....	50
Figura 21 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de lantânio.....	51
Figura 22 - Espectros de infravermelho da undecan-2-ona e dos compostos de manganês antes e após sua interação.....	54

Figura 23 - Análise Uv-vis do solvente contendo undecan-2-ona após abertura dos sólidos...	55
Figura 24 - Significância dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial $2^3$ ...	57
Figura 25 - Superfície de resposta para a interação Razão molar x Temperatura em 2 (a), 8 (b) e 15 (c) dias.....	59
Figura 26 - Superfície de resposta para a interação temperatura x dias em Razão molar 1:10 (a), 1:30 (b) e 1:50 (c).....	60
Figura 27 - Superfície de resposta para a interação razão molar x dias em Temperaturas de 90 °C (a), 100 °C (b) e 110 °C (c).....	61
Figura 28 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de cobre.....	68
Figura 29 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de zinco.....	68
Figura 30 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de manganês.....	69
Figura 31 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de lantânio.....	69
Figura 32 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de cobre.....	70
Figura 33 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de zinco.....	70
Figura 34 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de manganês.....	71
Figura 35 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de lantânio.....	71
Figura 36 - Espectro FTIR do laurato de cobre.....	73
Figura 37 - Espectro FTIR do laurato de zinco.....	73
Figura 38 - Espectro FTIR do laurato de manganês.....	74
Figura 39 - Espectro FTIR do laurato de lantânio.....	74
Figura 40 - Espectro FTIR do estearato de cobre.....	75
Figura 41 - Espectro FTIR do estearato de zinco.....	75
Figura 42 - Espectro FTIR do estearato de manganês.....	76
Figura 43 - Espectro FTIR do estearato de lantânio.....	76
Figura 44 - Curva de calibração de undecan-2-ona em heptano.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses dos derivados do ácido Láurico.....	26
Tabela 2 - Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses dos derivados do ácido esteárico.....	27
Tabela 3 - Planejamento Fatorial.....	29
Tabela 4 - Rendimento das reações realizadas.....	31
Tabela 5 - Compostos sintetizados e seus valores de espaçamento basal.....	34
Tabela 6 - Valor de $\Delta v$ obtidos para os compostos sintetizados.....	36
Tabela 7 - Frequências de vibração obtidos por FTIR e suas atribuições para o ácido láurico e carboxilatos derivados dele.....	38
Tabela 8 - Frequências de vibração obtidos por FTIR e suas atribuições para o ácido esteárico e carboxilatos derivados dele.....	39
Tabela 9 - Eventos observados nos gráficos de DSC dos lauratos de metais.....	46
Tabela 10 - Eventos observados nos gráficos de DSC dos estearatos de metais.....	50
Tabela 11 - Resultados dos testes de abertura das amostras com ácidos concentrados.....	52
Tabela 12 - Geratriz do planejamento 23 obtida para a adsorção de undecan-2-ona na matriz de laurato de manganês.....	56
Tabela 13 – Valores obtidos para os efeitos principais e de interação, a partir do planejamento fatorial 23.....	57
Tabela 14 - Dados ANOVA obtidos pelo software Statistica 7.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância Total Atenuada ( <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
Cps	Contagens por segundo
CuE	Estearato de cobre
CuL	Laurato de cobre
DRXP	Difratometria de raios X pelo método do pó
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier ( <i>Fourier-Transform Infrared</i> )
HDL	hidróxido duplo lamelar
LaE	Estearato de lantânio
LaL	Laurato de lantânio
MnE	Estearato de manganês
MnL	Laurato de manganês
TGA	Análise termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
Uv-Vis	Ultravioleta e Visível
ZnE	Estearato de zinco
ZnL	Laurato de zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Pragas do cultivo de morango .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Semioquímicos .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>Undecan-2-ona .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4</b>	<b>Carboxilatos lamelares de metais.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização dos compostos.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Espectrometria Eletrônica na região do ultravioleta visível .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Difratometria de raios X pelo método do pó.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese dos compostos.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese dos lauratos de cobre (II), zinco (II), manganês (II) e lantânio (III) .</b>	<b>26</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Síntese dos estearatos de cobre (II), zinco (II), manganês (II) e lantânio (III) ..</b> <b>.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Testes de abertura de amostra .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4</b>	<b>Testes da adsorção do semioquímico nas matrizes de carboxilatos lamelares de</b> <b>metais .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Planejamento fatorial .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Extração da undecan-2-ona adsorvida após o teste.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Curva de Calibração .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões .....</b>	<b>32</b>

4.1	Síntese dos Carboxilatos dos metais zinco (II), cobre (II), manganês (II) e lantânio (III).....	32
4.2	Análises por difração de raios X pelo método do pó .....	32
4.3	Análises por espectroscopia rotovibracional na região do infravermelho próximo com reflectância atenuada, por transformada de Fourier .....	36
4.4	Análises termogravimétricas (TGA).....	40
4.5	Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos lauratos de metais. ....	43
4.6	Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos estearatos de metais. ....	48
4.7	Testes de abertura de amostra .....	53
4.7.1	Testes em pH entre 1 e 7 .....	53
4.7.2	Testes com ácidos concentrados .....	53
4.8	Testes de adsorção de undecan-2-ona na matriz lamelar dos carboxilatos....	54
4.8.1	Quantificação da interação entre undecan-2-ona e o carboxilato testado.....	56
4.8.1.1	<i>Planejamento fatorial</i> .....	56
5	Conclusão .....	64
	REFERÊNCIAS.....	65
	ANEXOS.....	70

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 PRAGA DO CULTIVO DE MORANGO

Cultivado em todo o globo, mas de origem europeia, o morango é conhecido por sua atrativa cor vermelho-viva e sabor único. Estima-se que apenas na década de 1950 esse fruto começou a ser cultivado no Brasil (ANTUNES; JÚNIOR; SCHWENGBER, 2016). A China e os Estados Unidos são os maiores produtores mundiais de morangos, representando 40,2 % e 15,7 %, respectivamente, do total de 9,2 milhões de toneladas produzidas em 2017 (FAO, 2017). O Brasil ocupa o 55º lugar na produção mundial, sendo o estado de Minas Gerais responsável por mais de 66 % da produção nacional (IBGE, 2017), principalmente no sul de minas, onde se concentra mais de 85 % da produção mineira (SEAPA- MG, 2018).

Sua delicadeza torna o morango muito suscetível a pragas como fungos e insetos, dentre eles a broca do morango (*Lobiopa insularis*), que pode levar a perdas de até 70 % da produção em casos de infestação grave (SOUZA, 2017). Este inseto é nativo das Américas Central e do Sul, porém ele pode ser encontrado também na América do Norte, Ásia e Europa. Seu grande impacto é devido aos seus hábitos alimentares, que tanto na fase larval, quanto na fase adulta, se alimenta dos frutos maduros ou em desenvolvimento do morango. O seu ciclo de vida, descrito na Figura 1, indica que o adulto vive por um longo tempo, sendo que o macho vive cerca de 271 e a fêmea 318 dias (BOTTON et al., 2014). O sistema de túneis que o inseto faz no interior do fruto enquanto se alimenta permite ainda a infecção dele por fungos e outros parasitas, pois expõe as partes interiores da fruta.

O controle do *L. insularis* é feito geralmente por captura em armadilhas aliada ao uso de agroquímicos como o Malathion (BOTTON et al., 2014). Os agroquímicos podem ser danosos ao meio ambiente e atrasam a colheita devido ao seu tempo de carência, e as armadilhas a base de semioquímicos são pouco eficientes pois capturam apenas os adultos, necessitando estar em grande número na lavoura e demandam alta manutenção. Uma armadilha mais eficiente, que funcione por um maior tempo utilizando uma menor quantidade de atrativo, reduz sua necessidade de manutenção, neste trabalho uma matriz foi testada como uma possível isca que traga tais aprimoramentos.

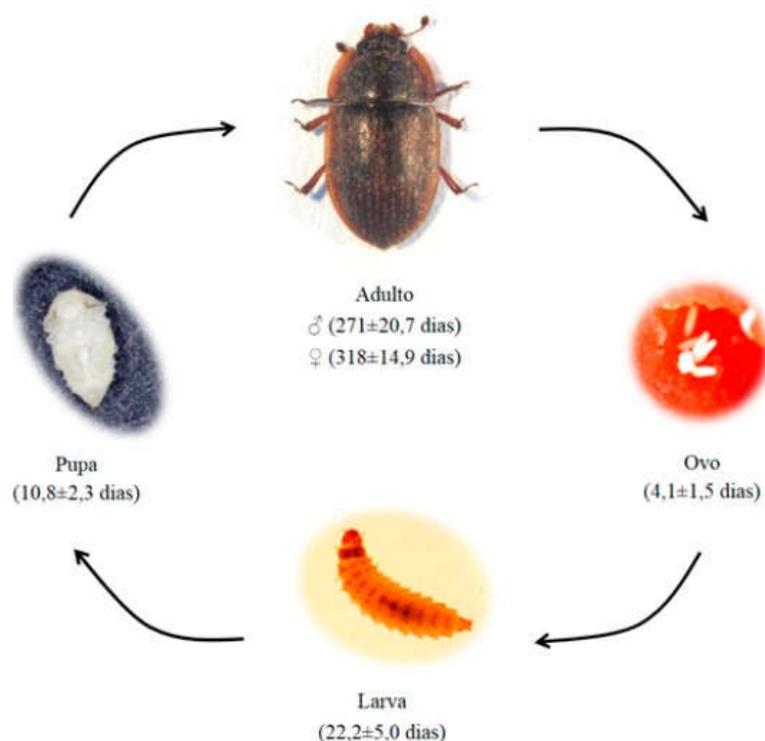


Figura 1 - Ciclo de Vida do *L. insularis*.  
 Fonte: (BOTTON et al., 2014)

## 1.2 SEMIOQUÍMICOS

A palavra semioquímico deriva do grego *semeion*, que significa sinal, portanto essa classe de compostos é responsável por realizar comunicação química inter ou intra espécies. Se o sinal é mediado entre seres de uma mesma espécie, ele é determinado feromônio, já no caso interespecies, é determinado um aleloquímico (LAW; REGNIER, 1971).

Os aleloquímicos podem ser divididos em três classes distintas, alomônios, cairomônios e sinomônios. Essas classes são diferenciadas quanto a natureza da interação interespecífica, se apenas o emissor do feromônio é beneficiado pelo sinal e suas consequências, é chamado um alomônio, caso apenas o receptor seja beneficiário, cairomônio, no caso de benefício mútuo, sinomônio (JR; EISNER; WHITTAKER, 1970).

Os feromônios são divididos em duas classes: desencadeadores e preparadores. Os desencadeadores trazem uma resposta imediata ao sinal, enquanto os preparadores causam uma mudança gradual no corpo do emissor. Os diferentes tipos de feromônios desencadeadores são reconhecidos pelo comportamento gerado pelos mesmos, sendo os principais: Atração do

indivíduo do sexo oposto para acasalamento (feromônio sexual); Agregação de indivíduos de ambos os sexos para um lugar específico de alimentação ou acasalamento (feromônio de agregação); Determinação de um caminho específico ou território (Feromônios de marcação ou trilha); Detecção de perigo ou ataque (feromônio de alarme) (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009). Dentre as classes de feromônios, aquela que é geralmente empregada em armadilhas para captura de insetos é a de agregação, pois atrai animais de ambos os sexos em proporções geralmente próximas.

No caso do *Lobiopa insularis*, o feromônio liberado por esse inseto é constituído basicamente por uma mistura de três compostos principais nonan-2-ona (Figura 2b), undecan-2-ol (Figura 2c) e a undecan-2-ona (Figura 2a). Sendo que esta é o componente presente em quantidade majoritária na mistura (MOLITERNO, 2017).

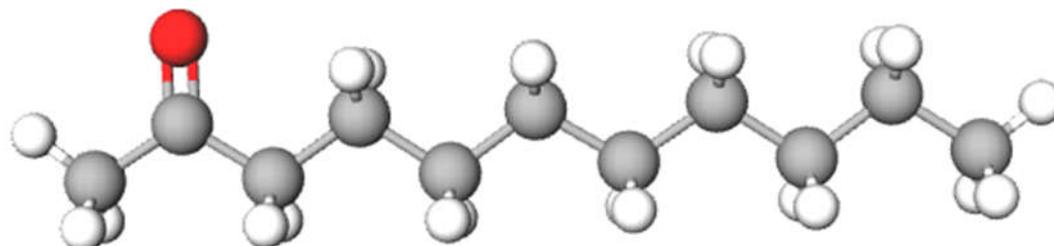


Figura 2a: Representação estrutural da undecan-2-ona.

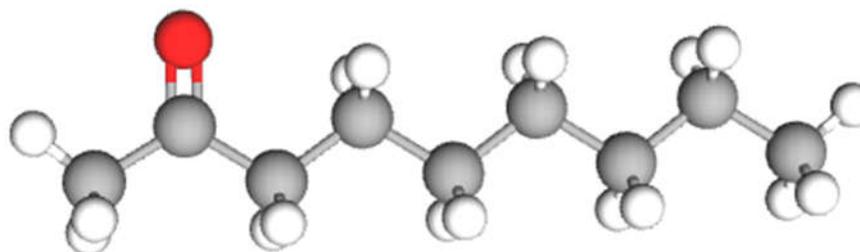


Figura 2b: Representação estrutural da nonan-2-ona.

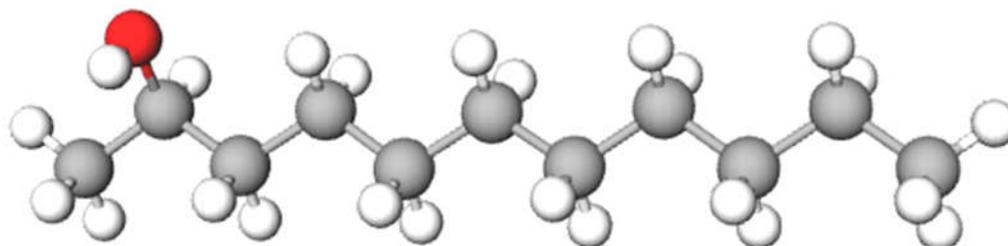


Figura 2c: Representação estrutural do dodecan-2-ol.

Figura 2 – Representações estruturais dos componentes do feromônio de agregação do *L.insularis*.

### 1.3 UNDECAN-2-ONA

A undecan-2-ona é uma cetona contendo 11 átomos de carbono, presente em extratos de diversas plantas, principalmente do tomate silvestre (*Lycopersicon hirsutum*) (JR; KENNEDY, 1987). Sua estrutura química está demonstrada na Figura 2a. Em temperatura ambiente é um líquido amarelado de odor intenso, com pontos de fusão e de ebulição 13 °C e 88 °C (MERCK, 2015). Sua ação repelente contra insetos é amplamente registrada na literatura, sendo tão eficaz quanto os produtos à base de DEET (*N,N*-dimetil-meta-toluamida) presentes no mercado na época do estudo, como os repelentes da marca OFF e SBP (WITTING-BISSINGER et al., 2008), atualmente a composição de tais produtos foi alterada e não contém o DEET. Um produto utilizado foi patenteado sob o nome BioUD8, o qual é uma emulsão de 7,75 % de Undecan-2-ona em água (ROE, 2002).

Antonini A. C. Moliterno (2017), identificou pela primeira vez os componentes do feromônio liberado pelo *L. insularis*. O pesquisador identificou os três principais: undecan-2-ona, nonan-2-ona e undecan-2-ol (Figura 2a, 2b e 2c), que estão presentes na mistura do feromônio na proporção de 88:3:9, respectivamente. O undecan-2-ol apresentou a composição enantiomérica na proporção de 3,5:1 dos isômeros S e R, respectivamente (MOLITERNO, 2017).

A fim de confirmar o efeito do feromônio, o autor acima citado realizou experimentos nos quais testou combinações dos compostos majoritários presentes no feromônio, aliados ou não, com frutos de morango em decomposição. A armadilha que utilizou a undecan-2-ona associada a morangos capturou maior número de insetos, logo, esse composto pode ser considerado o principal atrativo para o *L. insularis*.

De modo geral, as armadilhas utilizadas para a captura de insetos em plantações possuem alguns inconvenientes, por exemplo, a volatilização do feromônio e sua rápida perda para o ambiente externo. Em consequência disso há uma necessidade de um uso de maiores quantidade de material nas mesmas, o que gera um aumento de custo na sua produção (COX, 2004).

Uma forma de minimizar essas perdas e, portanto, reduzir custos, é fazer uso de matrizes que possam reter o feromônio e liberá-lo de forma lenta para o meio ambiente. Assim, uma classe de compostos que pode ser útil na produção de armadilhas de liberação lenta são os compostos lamelares, dentre os quais, os carboxilatos lamelares de metais baseados em

estruturas de cadeias carbônicas longas e saturadas, podem ser de interesse frente a intercalação ou adsorção dos compostos liberados no feromônio do *L. insularis*, devido à similaridade química entre matriz lamelar e os semioquímicos.

#### 1.4 CARBOXILATOS LAMELARES DE METAIS

Um composto lamelar é formado a partir de camadas que são empilhadas ao longo de uma direção cristalográfica e as essas camadas dá-se o nome de lamelas, as quais interagem entre si por interações intermoleculares de maiores ou menores magnitudes dependendo do tipo de lamela existente no material. Por exemplo, no caso dos carboxilatos lamelares de metais, que possuem lamelas neutras, as forças são do tipo de dispersão de London (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Em estruturas lamelares destacam-se certas características estruturais que fazem esses materiais de grande valia no desenvolvimento tecnológico, são elas: a distância basal, o espaçamento interlamelar e a espessura da lamela, como pode ser observado na Figura 3. Por exemplo, o espaço basal é a região na qual diferentes espécies podem ser alocadas, de forma a gerar materiais híbridos orgânico-inorgânico, trocadores iônicos ou materiais de liberação controlada de determinados componentes como fertilizantes a base de nitratos (SILVA; MANGRICH; WYPYCH, 2014).

Dentre os compostos lamelares, uma classe que se destaca são os carboxilatos lamelares de metais. Esses compostos são a combinação de um íon metálico com grupos orgânicos derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa (normalmente ácidos graxos). Sendo um ácido graxo definido como um ácido monocarboxílico alifático derivado ou contido em óleos, gorduras e ceras de origem vegetal ou animal. Os ácidos graxos naturais possuem em sua maioria cadeias carbônicas de 4 até 28 carbonos, geralmente sem ramificações e de número par (MOSS; SMITH; TAVERNIER, 1995). Eles podem ser subdivididos quanto ao tamanho de sua cadeia, sendo elas: Cadeia curta (6 ou menos carbonos), cadeia média (8 a 14 carbonos) e cadeia longa (16 ou mais carbonos) (BEERMAN, 2003).

Os carboxilatos são compostos comumente utilizados no dia a dia desde a antiguidade, com evidência de seu uso, embora ao acaso, pela civilização egípcia como lubrificante em suas carruagens. O lubrificante era composto de gorduras animais misturadas com calcário que com o passar do tempo formava os respectivos carboxilatos de cálcio (LANDAU, 2000). Porém seu uso como carboxilatos puros e estudos sobre composição iniciaram apenas no século XX

(WHITMORE; LAURO, 1930). Tal classe de compostos é amplamente utilizada industrialmente como lubrificantes sólidos (JOHANSSON, 1984), espessantes de óleos (BONER, 1937) e alguns carboxilatos de mercúrio e cobre são utilizados como germicidas e antissépticos (BHUTRA, 2018).

Existem muitos métodos de síntese para os carboxilatos de metais, porém dois deles são os mais utilizados, coprecipitação e fusão. No método da coprecipitação, uma solução aquosa do sal de sódio ou potássio do ácido graxo desejado, reage com a solução aquosa de um sal do metal desejado, gerando um precipitado que é então lavado e seco. O método da fusão consiste na reação entre o ácido graxo e o hidróxido ou óxido do metal desejado em altas temperaturas, gerando um sólido duro e quebradiço com aparência vítrea (SCOTT; STRACHAN, 1974).

Outros métodos de síntese menos utilizados são: reação direta com metal, reação em fase aquosa, reação em solvente, processo contínuo e método de grânulos sem pó. Na reação direta com metal, os ácidos carboxílicos são tratados a alta temperatura com pó do metal desejado, podendo ou não haver presença de solventes como meio de reação. A reação em fase aquosa e a reação em solvente são similares ao método de fusão, porém possuem ou água ou um solvente orgânico como meio reacional. O método contínuo consiste na combinação de dois fluxos de reagentes de modo a retirar continuamente o carboxilato metálico, isso é feito reagindo previamente em duas linhas diferentes os óxidos metálicos com amônia e os ácidos carboxílicos também, formando uma emulsão, por fim as duas linhas se combinam e o resultado é livre de água devido à remoção da amônia ao final da reação. O método de grânulos sem pó é aquele onde o carboxilato resultante apresenta granulometria menor do que o pó que geralmente se resulta dos outros processos, tal característica é desejável para se evitar explosões e problemas de transferência do produto (NORA; KOENEN, 2000).

Uma propriedade dos carboxilatos lamelares de metais é a sua organização na forma de bicamadas, com um plano formado pelos centros metálicos entre os planos formados pelos carboxilatos derivados de ácidos graxos, como exemplificado na Figura 3. A superfície de contato do sólido então é geralmente constituída das cadeias orgânicas não funcionalizadas com elementos que permitam intensas ligações de hidrogênio como o oxigênio de álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. Isso torna tal classe de compostos extremamente hidrofóbica (XU et al., 2017).

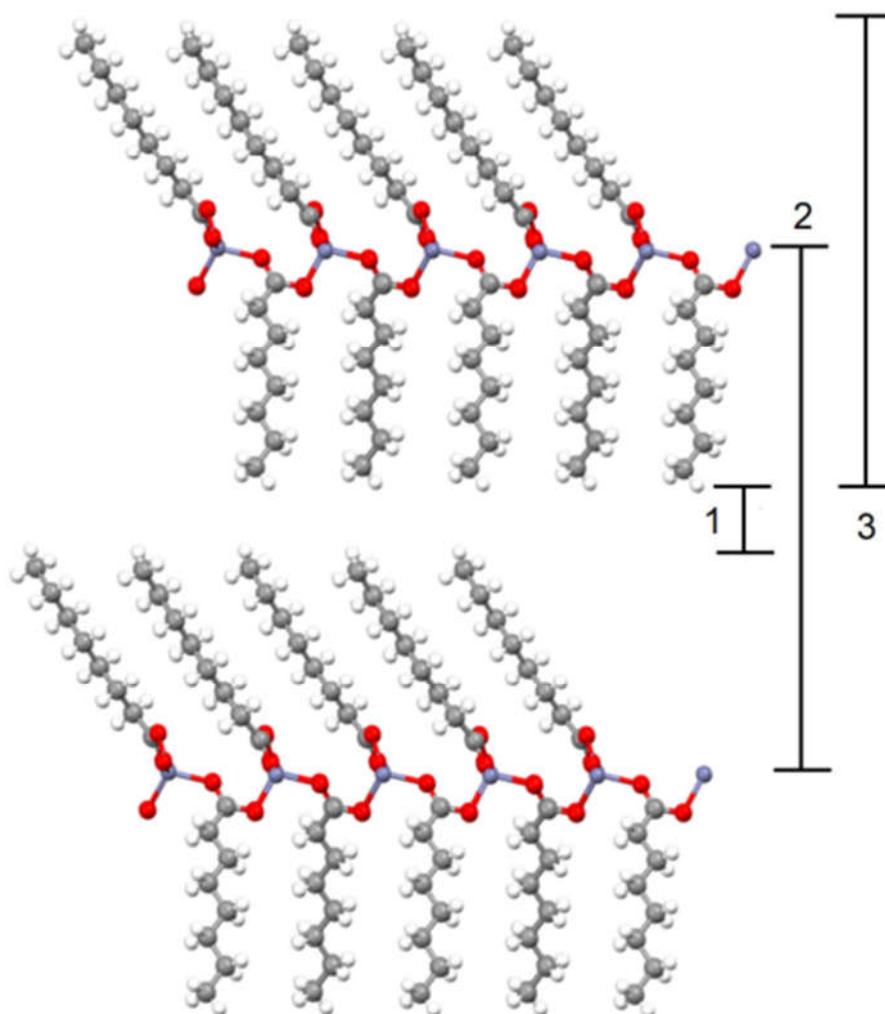


Figura 3 - Representação esquemática do octanoato de zinco.

1) Espaço interlamelar 2) Distância basal 3) Espessura da lamela

Fonte: (LACOUTURE et al., 2000) (Adaptada) arquivos disponíveis em

<<http://www.crystallography.net/cod/2010974.html>>

Outra propriedade comum aos carboxilatos lamelares de metais, é a presença de mudanças de fase diferentes daquelas esperadas entre sólidos ordenados e líquidos desordenados, ou seja, fases geradas que estão entre totalmente sólido ou líquido. Essas fases intermediárias são chamadas de mesofases e apresentam propriedades de ambos os estados, de sólido e líquido. Alguns fatores levam a formação de uma mesofase, são eles: pressão, temperatura e o solvente utilizado. Se a pressão for o fator determinante para o surgimento de uma mesofase, ela é chamada barotrópica (SUEYOSHI et al., 2006), se for a temperatura, termotrópica e se for solvente, liotrópica (ESPINET et al., 1992).

A presença de mesofases em um carboxilato de metal pode depender do raio iônico do metal, pois compostos contendo cátions maiores apresentaram mais mesofases quando comparados com metais menores (BINNEMANS et al., 2000) possivelmente devido aos maiores raios iônicos possibilitarem uma maior distância entre os grupos carboxilato, minimizando a repulsão entre eles. O tamanho da cadeia orgânica derivada do ácido graxo também influencia na formação de mesofases, sendo mais presente em compostos com cadeias mais longas devido a maior magnitude das forças intermoleculares existentes entre as cadeias e camadas adjacentes (FERLONI; WESTRUM, 1992).

Embora muitas das propriedades químicas e físicas de um carboxilato de metal dependam do ácido graxo utilizado, a cor depende somente do metal utilizado, em concordância com outros compostos do mesmo sal. Como exemplos os carboxilatos de cobre são azulados, os de cobalto são roxos e os de ferro são marrom-avermelhados (NORA; KOENEN, 2000).

Ao analisar um carboxilato de metal por espectroscopia na região do infravermelho, surgem bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo  $COO^-$  que não são observadas no ácido graxo de partida. Tais bandas são indicativos do modo de coordenação dos ânions carboxilatos ao centro de íon metálico, pois, a diferença entre os valores dos números de onda desses estiramentos ( $\Delta\nu$ ) pode denotar basicamente três modos de coordenação: monodentado, bidentado quelante e ponte bidentada entre diferentes centros de coordenação, como exemplificado para o metal cobre na Figura 4.

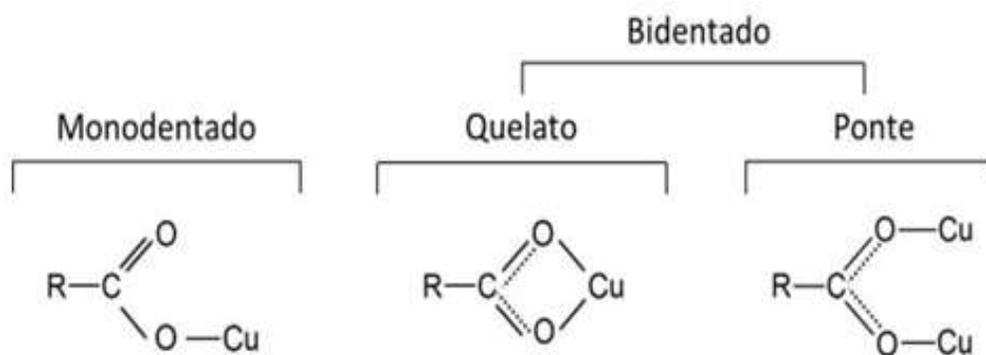


Figura 4 – Modos de coordenação entre cobre e carboxilatos.

Fonte: Autor

A diferença nos valores de número de onda entre estiramentos simétricos e assimétricos de um carboxilato monodentado deve ser superior a 200, para um quelato menor que 110 sendo os valores intermediários referentes a configuração em ponte bidentada (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Em compostos carbônicos de cadeia longa, como os estudados, ocorrem bandas de progressão geralmente na região entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Tais bandas são dependentes do tamanho da cadeia carbônica e de sua conformação (YANO et al., 1997). O número de bandas encontradas deve ser igual a metade do número de carbonos presentes em sua cadeia no caso de número par, no caso dos ímpares se considera metade do próximo número, ou seja, se são 13 carbonos, serão esperadas 7 bandas de progressão pois 7 é a metade de 14. Tais bandas devem ser bem definidas e separadas para serem consideradas um indicativo da conformação *all-trans* da cadeia carbônica (LI et al., 2005). Sendo a configuração *all-trans* aquela onde a cadeia carbônica possui todas as ligações em modo trans, podendo assim traçar uma linha reta que cruze todas as ligações carbono-carbono como exemplificado na Figura 5b.

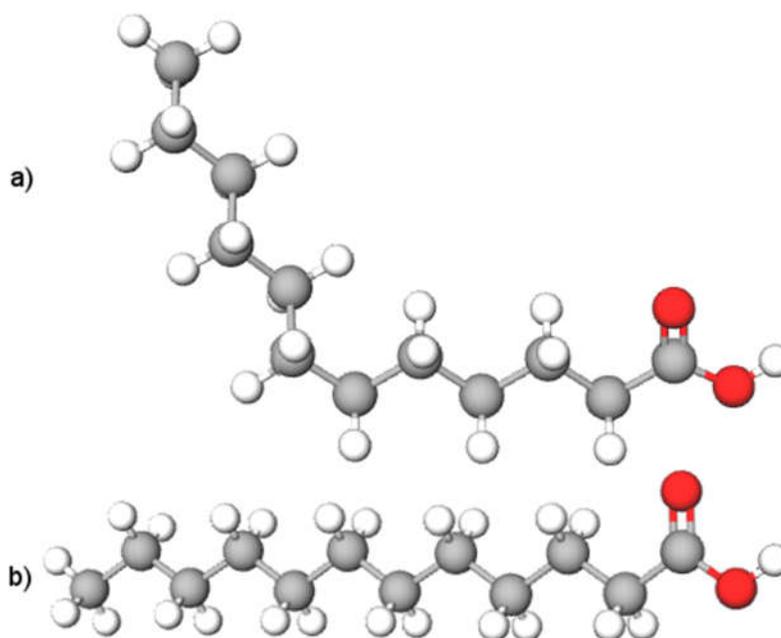


Figura 5 – Ácido láurico em configuração contendo uma ligação gauche (a) e em configuração *all-trans* (b).

Fonte: Autor

A partir de dados de FTIR e DRXP, a coordenação do centro metálico e a presença da cadeia carbônica *all-trans* podem ser relacionadas com o ponto de fusão e as mesofases de carboxilatos de zinco (BARMAN; VASUDEVAN, 2006). Barman e Vasudevan (2006) realizaram análises de FTIR em diferentes temperaturas ( $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $137\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sendo que apenas na mais alta ocorre a fusão do sólido. Abruptamente após a fusão do sólido, as bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico se afastam, passando de um  $\Delta\nu$  de  $120\text{ cm}^{-1}$  para  $210\text{ cm}^{-1}$ ,

o que indica que o modo coordenação do metal mudou de ponte bidentada para monocoordenada. As bandas de progressão antes presentes no sólido, não foram identificadas após sua fusão, o que é indicativo que a configuração *all-trans* das cadeias carbônicas se desfez. Com isso há uma relação direta entre as mudanças de fase de carboxilatos metálicos com seu modo de coordenação e a configuração das cadeias orgânicas, podendo inferir a presença de mesofases relacionadas a mudanças parciais na organização das cadeias carbônicas formadoras do carboxilato lamelar de metais.

Portanto, as características estruturais apresentadas pelos carboxilatos lamelares de metais, podem ser de grande valia na utilização deles como materiais adsorventes dos componentes do feromônio liberado pelo *Lobiopa Insularis*, com o intuito de produzir um material capaz da liberação lenta deles para o meio ambiente e assim poder fazer desse material uma alternativa ao controle de pragas existentes em plantações de morango.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar e caracterizar carboxilatos de metais em estado de oxidação +2 e +3 e testar sua capacidade de adsorver o componente undecan-2-ona presente no feromônio do inseto *Lobiopa insularis*.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar pelo método de coprecipitação e caracterizar por DRXP, FTIR e TGA/DSC os lauratos e estearatos de cobre II, zinco II, manganês II e lantânio III;
- Testar a adsorção do semioquímico undecan-2-ona nas matrizes lamelares sintetizadas;
- Estimar a quantidade de material adsorvido por espectroscopia na região do ultravioleta visível.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS**

##### **3.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os compostos sintetizados foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe. Foram realizadas 16 varreduras por espectro. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Centro de Estudos em Química da UNIFEI.

##### **3.1.2 Espectrometria Eletrônica na região do ultravioleta visível**

Foi utilizado um aparelho Varian Cary 50 Bio, utilizando cubeta de quartzo e faixa espectral de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Centro de Estudos em Química da UNIFEI.

##### **3.1.3 Difractometria de raios X pelo método do pó**

Os experimentos foram conduzidos em um aparelho da Panalytical do modelo X'Pert Pro, utilizando anodo de cobre (radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,5425 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA, tensão de 40 kV e passo de 0,02°. As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Universidade Federal de Itajubá.

##### **3.1.4 Análise Termogravimétrica**

Os experimentos foram realizados em um aparelho Mettler, modelo TG 60. A faixa de temperatura foi de 25 a 1000°C, a taxa de aquecimento de 10°C por minuto e realizado em atmosfera ambiente.

### 3.1.5 Análises por calorimetria exploratória diferencial

Os experimentos foram realizados em um aparelho Shimadzu, modelo DSC 60. A faixa de temperatura dos ciclos foi de 25 a 150°C, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto em atmosfera de nitrogênio.

### 3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

As sínteses realizadas foram baseadas na metodologia de coprecipitação, já descrita e consolidada na literatura (LISBOA, 2010), na qual as reações ocorrem em duas etapas: na primeira, o sal de sódio do ácido carboxílico de interesse foi formado e em seguida, adicionou-se lentamente a solução contendo o íon metálico desejado, à aquela, para dessa forma ocorrer a formação do carboxilato de metal. Na Figura 6, estão esquematizadas as etapas da metodologia de síntese dos carboxilatos lamelares de metais utilizada neste trabalho.

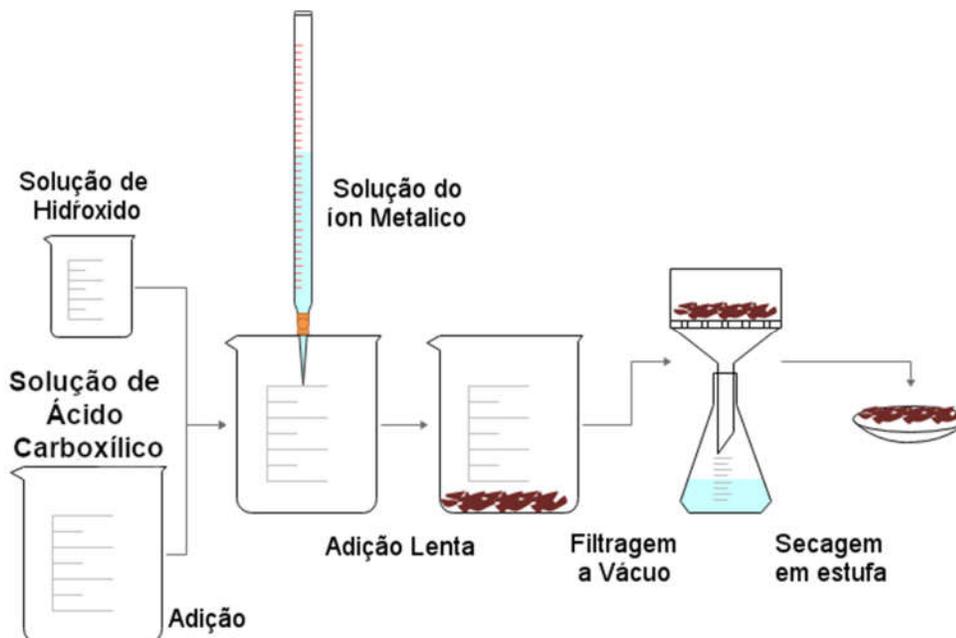


Figura 6 - Esquema das etapas da metodologia utilizada para a produção dos carboxilatos de metais sintetizados nesse trabalho.

Fonte: Autor

### 3.2.1 Síntese dos lauratos de cobre (II), zinco (II), manganês (II) e lantânio (III)

Seguindo a metodologia de coprecipitação, na primeira etapa, ácido láurico (Sigma-Aldrich, 95 %), em quantidade em massa indicada na Tabela 1 foi medido e solubilizado em 20 ml de metanol (Vetec, 99,8 %). Os valores presentes na tabela representam a quantidade necessária para serem obtidos 5 g do carboxilato do metal de interesse ao fim da síntese. A solução formada foi mantida sob agitação magnética vigorosa. Preparou-se, sob aquecimento a 40 °C, 10 mL de uma solução metanólica de hidróxido de sódio (Dinâmica, 98 %) em quantidade equimolar para a neutralização do ácido láurico.

As duas soluções foram então misturadas em um béquer sob agitação vigorosa, no qual se formou um sólido branco do precursor laurato de sódio. Adicionou-se ao béquer contendo a nova solução 200 mL de água destilada a fim de solubilizar o sólido formado e dar sequência à próxima etapa da síntese.

Após a solubilização do laurato de sódio formado na primeira etapa, em um béquer, mediu-se a massa de sal do íon metálico desejado. As massas utilizadas nas sínteses de cada composto podem ser observadas na Tabela 1. Cada quantidade de sal medida foi solubilizada em 50 mL de água destilada. Para os compostos de lantânio, tais soluções foram preparadas pela abertura do óxido de lantânio (Vetec, 99 %) em solução de ácido nítrico 25 % v/v (Vetec, 65%), seguido da sua neutralização com solução de hidróxido de sódio 10 % m/v.

A solução preparada foi transferida a uma bureta e lentamente gotejada no béquer contendo a solução do laurato de sódio sob agitação vigorosa. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética por uma hora após o término da adição da solução do sal em todas as sínteses. Após o tempo de reação, o sólido foi filtrado a vácuo, lavado duas vezes com 50 mL de água destilada, uma vez com 10 mL de etanol e por fim levado a estufa a 60°C por 24 h.

Tabela 1 - Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses dos derivados do ácido Láurico.

Composto	Ácido Láurico (g (mmol))	Hidróxido de Sódio (g (mmol))	Sal ou Óxido Utilizado	Quantidade Utilizada (g (mmol))
Laurato de cobre	4,562 (22,78)	0,883 (22,08)	Sulfato de cobre II anidro (Dinâmica, 98 %)	1,761 (11,03)
Laurato de zinco	4,554 (22,68)	0,879 (21,99)	Sulfato de zinco II anidro (Dinâmica, 99 %)	1,758 (10,88)
Laurato de manganês	4,649 (23,21)	0,899 (22,49)	Cloreto de manganês II (Dinâmica, 98 %)	1,411 (11,24)
Laurato de lantânio	4,292 (21,42)	0,814 (20,358)	Óxido de lantânio III (Vetec, 99 %)	0,982 (3,022)

### 3.2.2 Síntese dos estearatos de cobre (II), zinco (II), manganês (II) e lantânio (III)

Primeiramente a massa do ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95 %) foi medido em quantidade necessária para serem obtidas 5 g do produto desejado, como indicado na Tabela 2. O ácido foi solubilizado em 20 ml de etanol sob refluxo. Em outro recipiente preparou-se sob aquecimento 10 mL de uma solução etanólica de hidróxido de sódio em quantidade equimolar ao ácido esteárico para neutralizar totalmente este.

A segunda etapa da reação prosseguiu de modo análogo ao descrito na seção 3.2.1, exceto que as quantidades que foram as descritas na tabela 2.

Tabela 2 - Quantidades dos reagentes utilizadas nas sínteses dos derivados do ácido esteárico.

Composto	Ácido Esteárico (g (mmol))	Hidróxido de Sódio (g (mmol))	Sal ou Óxido Utilizado	Quantidade Utilizada (g (mmol))
Estearato de cobre	4,749 (16,69)	0,647 (16,18)	Sulfato de cobre II Anidro	1,291 (8,092)
Estearato de zinco	4,735 (16,65)	0,645 (16,13)	Sulfato de zinco II Anidro	1,289 (7,987)
Estearato de manganês	4,815 (16,92)	0,656 (16,40)	Cloreto de manganês II	1,029 (8,203)
Estearato de lantânio	4,540 (15,95)	0,618 (15,47)	Óxido de lantânio III	0,690 (2,111)

### 3.3 TESTES DE ABERTURA DE AMOSTRA

Os testes de abertura de amostra foram realizados em tubos de ensaio, onde uma pequena quantidade do laurato e estearato de manganês foi mantida sob agitação na presença de soluções dos ácidos clorídrico e sulfúrico. Em um primeiro momento foram utilizadas soluções dos ácidos com pH variando entre 1 e 6 e depois foi utilizado o ácido concentrado. A eficiência de abertura e o aspecto da solução foram analisados macroscopicamente.

### 3.4 TESTES DA ADSORÇÃO DO SEMIOQUÍMICO NAS MATRIZES DE CARBOXILATOS LAMELARES DE METAIS

Os testes de adsorção da undecan-2-ona foram realizados variando 3 fatores, temperatura (°C), tempo de contato (dias) e proporção molar entre sólido e semioquímico. Por exemplo, um experimento nas condições (100 °C, 8 d, 1:30) é referente a um experimento com 30 vezes mais semioquímico em mols do que sólido, que ficou por 8 dias em uma estufa a 100 °C. As temperaturas testadas foram de 90 °C, 100 °C, 110 °C, 130 °C e 150 °C, os tempos foram de 2, 8 ou 14 dias e, por fim, as proporções foram de 1:10, 1:30 e 1:50. Embora outros compostos tenham sido testados, o foco do planejamento fatorial realizado passou a ser o laurato de manganês, por motivos que serão explicados adiante no texto. O procedimento padrão do teste é descrito a seguir.

Em um reator do tipo autoclave com vaso de teflon e invólucro de aço (Figura 7), foram inseridos 150 mg do sólido a ser testado como matriz adsorvente e a quantidade

estabelecida pela proporção molar de undecan-2-ona (Sigma-Aldrich, 99 %). O reator foi levado para estufa na temperatura do experimento a ser realizado. Após o tempo determinado de reação, o sólido foi centrifugado, lavado três vezes com 5 mL de heptano e mantido em dessecador a vácuo por 30 minutos. Em seguida o sólido analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Sendo positiva a análise para a presença do semioquímico na matriz, teve sequência o processo de extração da undecan-2-ona.



(a) Reator montado.

(b) Peças separadas do reator.

Figura 7 - Reator utilizado nos testes de adsorção.

### 3.4.1 Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial foi proposto a fim de otimizar as condições de adsorção do semioquímico na matriz adsorvente. O planejamento escolhido foi um  $2^3$ , dois níveis de 3 variáveis, totalizando onze experimentos, oito deles com combinações dos extremos das condições de interação e outros três, os pontos médios feitos em triplicata, a partir dos quais foi calculado o desvio padrão dos testes. Foram escolhidas três condições de interação: temperatura, tempo e razão molar (sólido: atrativo) e o planejamento dos experimentos está descrito na tabela 3.

O valor para a temperatura foi escolhido com base no ponto de fusão dos carboxilatos e a partir de experimentos prévios do grupo. A razão molar foi escolhida com base no volume do reator e na facilidade em se proceder com a centrifugação do sólido após a interação, pois altos volumes de undecan-2-ona alteram o volume do sólido no tubo da centrífuga de modo.

Tabela 3 - Planejamento Fatorial.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Proporção Molar (solido:atrativo)
1	100	8	1:30
2	100	8	1:30
3	100	8	1:30
4	90	2	1:10
5	90	2	1:50
6	90	15	1:10
7	90	15	1:50
8	110	2	1:10
9	110	2	1:50
10	110	15	1:10
11	110	15	1:50

De um planejamento fatorial pode se calcular os efeitos de cada fator nos resultados, assim quanto maior o valor numérico do efeito, maior a influência do fator no valor do resultado, podendo ser positivo ou negativo (CUNICO et al., 2008). Esse tipo de dado permite evidenciar qual variável é de fato importante para o resultado, por exemplo, se a influência do tempo for desprezível, a condição padrão de teste passa a de dois dias por ser mais rápida e econômica.

Efeito principal é calculado a partir da somatória dos resultados de nível superior, subtraída da somatória dos resultados de nível inferior, tal valor é então dividido por 4. O efeito de interação segue a mesma linha de raciocínio, porém o sinal da conta é definido pela multiplicação entre os fatores, considerando +1 para os de nível superior e -1 para os de nível inferior.

### 3.4.2 Extração da undecan-2-ona adsorvida após o teste

Em um erlenmeyer de 25 mL com tampa, foram adicionados 50 mg do sólido seco contendo a undecan-2-ona, 10 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de heptano. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos em banho de gelo. A fase orgânica foi separada da aquosa utilizando o erlenmeyer e, em seguida, foi analisada por espectroscopia na região do ultravioleta e visível, na faixa de comprimento de onda de 250 a 600 nm.

### 3.4.3 Curva de Calibração

A fim de quantificar a concentração de undecan-2-ona presente nos carboxilatos, foi construída uma curva de calibração. Preparou-se uma solução com 4 mL de heptano e 25 microlitros de undecan-2-ona. Dessa solução, 2 mL foram transferidos para uma cubeta de quartzo. Após coletado o primeiro ponto, os demais pontos foram obtidos após a adição de 0,25 mL de heptano à cubeta e homogeneização da solução, repetindo até serem obtidos 8 pontos no total. A faixa de concentração da curva realizada foi de 16 a 32 mmol.L<sup>-1</sup> e ao final das adições o volume total foi de 4 mL, valor próximo ao volume total da cubeta. Tal coleta de dados foi realizada em triplicata, sendo que em cada repetição todo o procedimento foi repetido.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 SÍNTESE DOS CARBOXILATOS DOS METAIS ZINCO (II), COBRE (II), MANGANÊS (II) E LANTÂNIO (III).

Os rendimentos obtidos foram altos, acima de 87 %, visto a simplicidade da metodologia sintética escolhida para a produção dos sólidos desejados. Na Tabela 4, estão reunidas as porcentagens de rendimento das sínteses.

Tabela 4 – Rendimento bruto das reações realizadas.

<b>Carboxilato</b>	<b>Sigla</b>	<b>Rendimento bruto</b>
Laurato de cobre	CuL	96,6 %
Estearato de cobre	CuE	92,2 %
Laurato de zinco	ZnL	87,4 %
Estearato de zinco	ZnE	90,6 %
Laurato de manganês	MnL	92,4 %
Estearato de manganês	MnE	89,6 %
Laurato de lantânio	LaL	99,8 %
Estearato de lantânio	LaE	89,7 %

Os lauratos de cobre e zinco utilizados neste trabalho foram sintetizados por outros membros do grupo.

### 4.2 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

As análises por difração de raios X do lauratos (Figura 8) e estearatos (Figura 9) estão dispostas abaixo e os difratogramas individuais dos compostos sintetizados (Figuras 28 – 35) estão disponíveis nos anexos. Os difratogramas se assemelham quanto ao seu perfil geral, pois, é comum os carboxilatos lamelares de metal apresentarem características isoestruturais, no entanto, deve-se atentar para o fato de que isso não significa terem o mesmo padrão de difração (VOLD; HATTIANGDI, 1949).

Na região abaixo de  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) os difratogramas apresentam picos equidistantes entre si, fato que pode ser melhor exemplificado nos compostos de zinco e manganês, esses picos são chamados picos de ordem basal e são referentes aos planos gerados a partir do empilhamento das lamelas (planos basais), logo são evidências da estrutura lamelar dos compostos sintetizados.

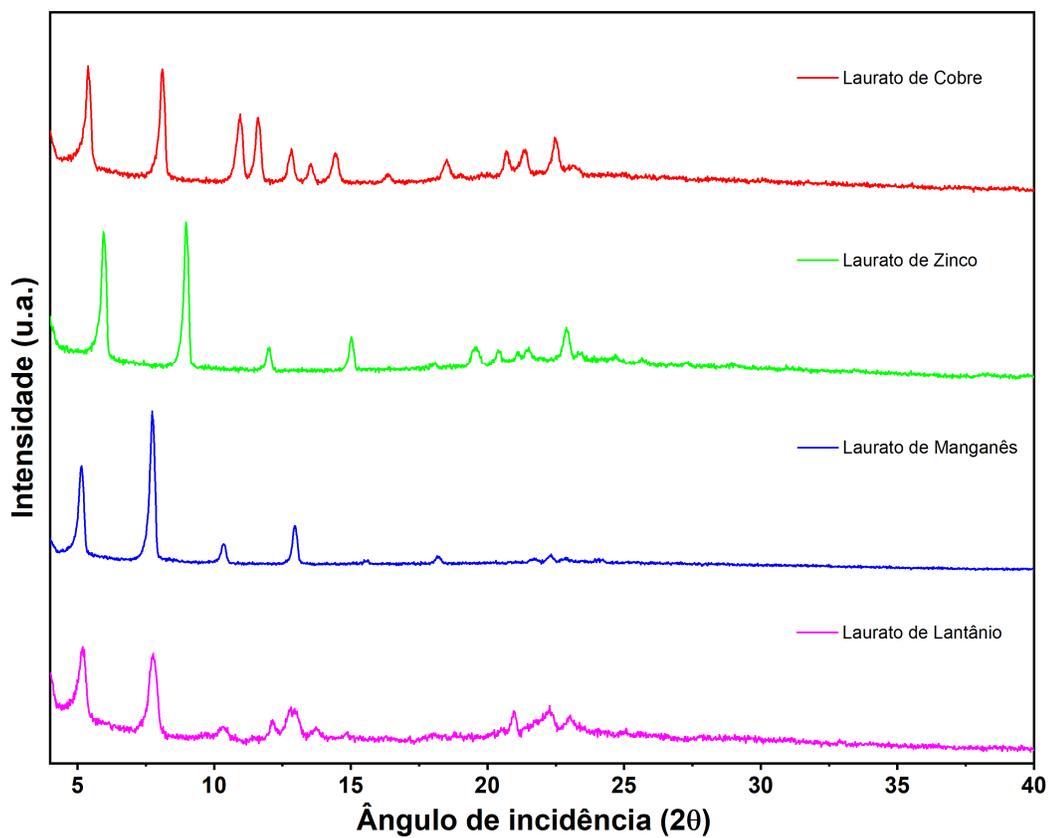


Figura 8 - Difratogramas de raio X para os lauratos lamelares dos metais cobre, zinco, manganês e lantânio.

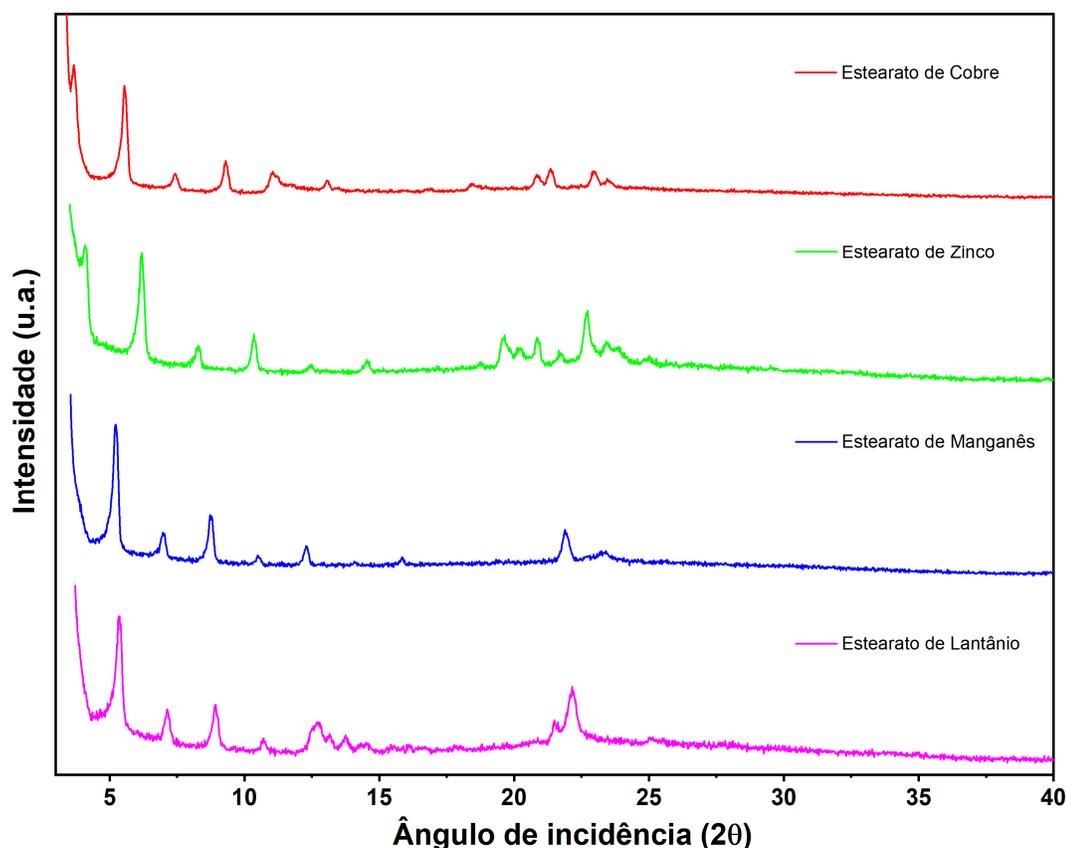


Figura 9 - Difratomogramas de raio X para os estearatos lamelares dos metais cobre, zinco, manganês e lantânio.

Na região entre 20° e 25° (2θ) estão presentes os picos que definem os outros planos estruturais dos sólidos. Planos estes existentes nas lamelas dos carboxilatos e não entre as lamelas como os planos com picos abaixo de 20° (2θ), com o pico entre 22° e 23° (2θ) se repetindo em todos os compostos, mais um indicativo da presença de um plano em comum entre eles. Também nessa região do difratograma se percebe uma elevação da linha base do gráfico que é indicativo de imperfeições na estrutura cristalina, ou seja, pode ser devido a um menor ordenamento do empilhamento das lamelas nos sólidos, de modo que mostra uma menor cristalinidade nessa região, pois comparativamente a compostos amorfos, tal elevação da linha base é tão intensa que os sinais desta região se tornam indistinguíveis (BATES et al., 2006).

A partir da equação de Bragg (Equação 1), os valores dos espaçamentos basais foram calculados e estão reunidos na Tabela 5.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

Os espaçamentos basais dos compostos podem ser calculados a partir da lei de Bragg, porém, pode-se estimar qual seria o valor esperado, a partir dos tamanhos dos ácidos carboxílicos utilizados e dos raios iônicos dos metais de interesse. Para tal, com o auxílio do software Mercury 2020.1, foi calculada a distância entre o primeiro e o último carbono da parte orgânica de carboxilatos de metais, tendo como base o laurato de chumbo, resultando num valor de 13,9 Å, e para o estearato de chumbo, cujo valor estimado foi de 21,4 Å (MARTÍNEZ-CASADO et al., 2017).

Os valores aproximados dos raios iônicos do cobre II, zinco II, manganês II e lantânio III são respectivamente, 0,73 Å, 0,74 Å, 0,83 Å e 1,03 Å (SHANNON, 1976). Considerando que os carboxilatos são constituídos basicamente dos íons metálicos entre duas camadas orgânicas (como sugerido na Figura 3), pode-se estimar as distâncias basais a partir da soma do raio iônico com o dobro do encontrado para as partes orgânicas. Então o valor da estimativa deve ser de aproximadamente 29 Å para os lauratos e de 43 Å para os estearatos.

Tabela 5 - Compostos sintetizados e seus valores de espaçamento basal.

<b>Composto</b>	<b>Espaçamento basal (Å)</b>	<b>Espaçamento basal estimado (Å)</b>
Laurato de cobre (Figura 28)	32,33	28,53
Laurato de zinco (Figura 29)	29,44	28,54
Laurato de manganês (Figura 30)	34,20	28,63
Laurato de lantânio (Figura 31)	34,51	28,83
Estearato de cobre (Figura 32)	47,52	43,53
Estearato de zinco (Figura 33)	42,68	43,54
Estearato de manganês (Figura 34)	42,18	43,63
Estearato de lantânio (Figura 35)	41,40	43,83

Todos os valores para os espaçamentos basais obtidos confirmam que os carboxilatos sintetizados nesse trabalho são constituídos de uma bicamada orgânica, pois são coerentes com os valores estimados a partir do programa utilizado e dos raios iônicos de cada íon metálico, considerando os efeitos de inclinação da camada orgânica, presença de moléculas de água próximas a parte mais polar do carboxilato (grupo cabeça) e o espaço interlamelar. Tal

inclinação e espaço interlamelar podem ser observados na Figura 3, assim a distância entre dois núcleos metálicos não será exatamente a soma das distâncias em linha reta das cadeias orgânicas com o raio iônico.

Portanto, a partir das análises realizadas por difração de raios X pelo método do pó, observou-se que todos os carboxilatos sintetizados nesse trabalho estão em estrutura lamelar.

#### **4.3 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA ROTOVIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO COM REFLECTÂNCIA ATENUADA, POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

As análises por infravermelho de todos os compostos sintetizados nesse trabalho mostraram as bandas esperadas e características de carboxilatos lamelares de metais. Os espectros obtidos estão apresentados de forma simultânea numa compilação de todos os lauratos e estearatos, nas Figuras 10 e 11, respectivamente, e individualmente para cada carboxilato nos anexos (Figuras de 36 a 43).

Os compostos de manganês e lantânio, tanto os lauratos quanto os estearatos, apresentaram uma banda alargada na região acima de  $3200\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento O-H de água. Tal banda é indicativa de presença de água em tais compostos.

Nos espectros dos carboxilatos obtidos não foi observada a banda em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, que nos ácidos de partida estava presente entre  $1697\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$ . A ausência dessa banda indica que não há ácido livre em quantidade detectável nos compostos obtidos.

Todos os compostos sintetizados tiveram os valores de  $\Delta\nu$ , diferença dos valores de número de onda para os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato, dentro do intervalo de  $117\text{ e }161\text{ cm}^{-1}$ . Esses valores estão dispostos na Tabela 6 e condizem com a coordenação do grupo carboxilato aos centros metálicos em modo de ponte bidentada. Segundo a literatura, estes valores devem estar entre  $110\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ , para que tal afirmação seja possível.

Os menores valores de  $\Delta\nu$  foram observados para os compostos de lantânio, que podem apresentar números de coordenação elevados e por estarem ligados a uma maior quantidade de ligantes devido a carga  $3+$ , podem apresentar mais facilmente diferentes modos de coordenação entre ligantes e íons. No gráfico a região onde se espera uma banda bem definida referente ao

estiramento assimétrico da carbonila, ocorrem picos muito próximos e pouco definidos, indicativo da possibilidade de misturas entre diferentes tipos de coordenação. Para os compostos de zinco tal possibilidade é quase nula, pois ambas as bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico são bem definidas.

Tabela 6 - Valor de  $\Delta\nu$  obtidos para os compostos sintetizados.

Composto	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Laurato de cobre	161
Laurato de zinco	140
Laurato de manganês	143
Laurato de lantânio	117
Estearato de cobre	145
Estearato de zinco	137
Estearato de manganês	144
Estearato de lantânio	118

As bandas de progressão foram observadas na região do espectro entre 1118 cm<sup>-1</sup> e 1341 cm<sup>-1</sup>, seis delas para os lauratos e nove para os estearatos, assim como o esperado conforme a literatura (LI et al., 2005). O intervalo e o número de bandas são indicativos da conformação *all-trans* dos grupos metilênicos nos carboxilatos (YANO et al., 1997). Para os compostos de manganês e lantânio, tais bandas são mais evidentes, o que pode indicar uma maior porcentagem de cadeias carbônicas em conformação *all-trans*. Outro indicativo da conformação *all-trans* é a banda em 719 cm<sup>-1</sup> referente a deformação angular dentro do plano (*rocking*) dos grupos metilênicos que devido a conformação *all-trans*, é um singlete bem definido.

O modo de coordenação em ponte bidentada indica que um carboxilato está ligado a dois centros metálicos diferentes em ponte, o que forma as lamelas dos compostos conectando os centros metálicos entre si. Assim, as lamelas formadas são organizadas como as bicamadas orgânicas esperadas e a conformação *all-trans* dos carboxilatos garante um melhor alinhamento das camadas orgânicas, com menos impedimentos espaciais entre eles.

Os resultados de FTIR corroboram o que foi observado nos difratogramas de raios X, pois a conformação em ponte bidentada e a organização *all-trans* são cruciais para a formação da estrutura lamelar evidenciada nos difratogramas.

As Tabela 8 e 9 apresentam as atribuições das bandas relativas aos números de onda das deformações referentes aos grupos funcionais presentes na estrutura dos carboxilatos, obtidas na região do de infravermelho.

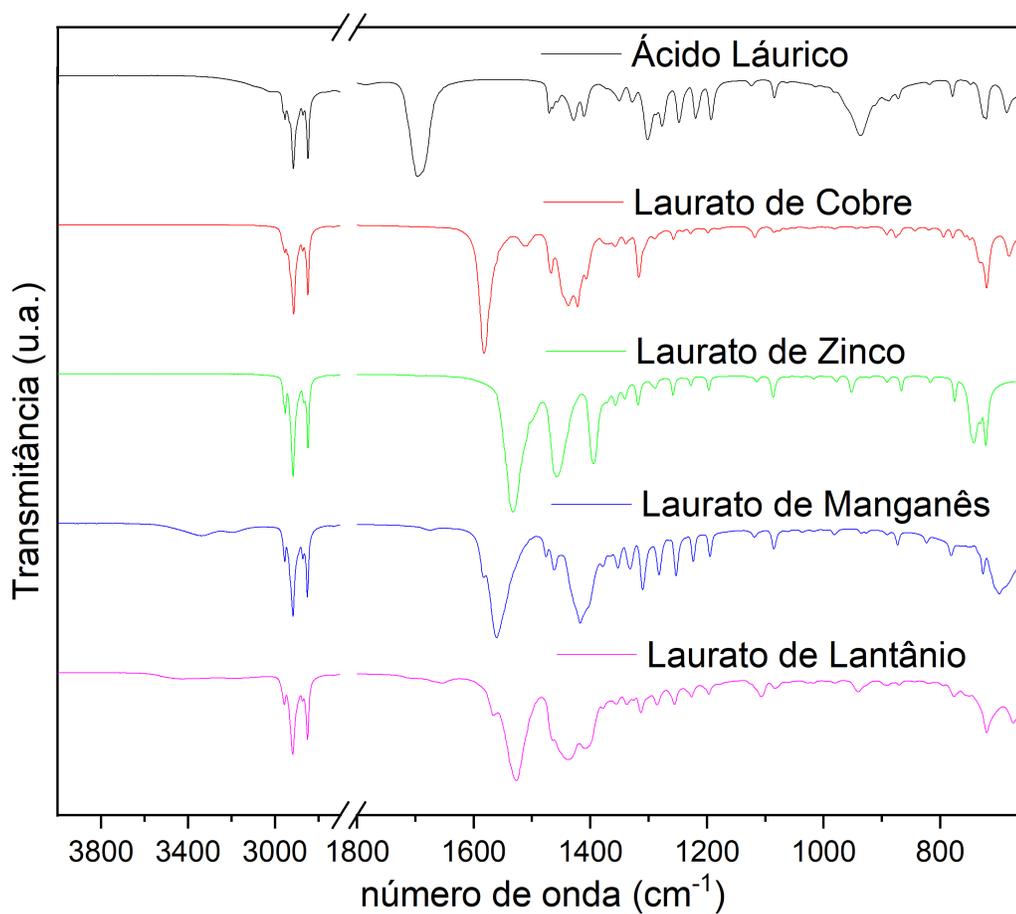


Figura 10 - Espectros de infravermelho do ácido láurico e dos lauratos lamelares metálicos.

Tabela 2 – Números de onda obtidos por FTIR e suas atribuições para o ácido láurico e carboxilatos derivados dele.

Composto	$\nu\text{CH}_3$ e $\nu\text{CH}_2$	$\nu\text{C} = \text{O}$	$\nu_a\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	Bandas de Progressão	rocking $-\text{CH}_2-$
Ácido Láurico	2954-2848	1697	-	-	-	1350-1192	721
CuL	2954-2849	-	1583	1422	161	1288-1118	720
ZnL	2952-2848	-	1534	1394	140	1341-1197	722
MnL	2955-2851	-	1560	1417	143	1331-1195	726
LaL	2957-2850	-	1526	1409	117	1337-1197	720

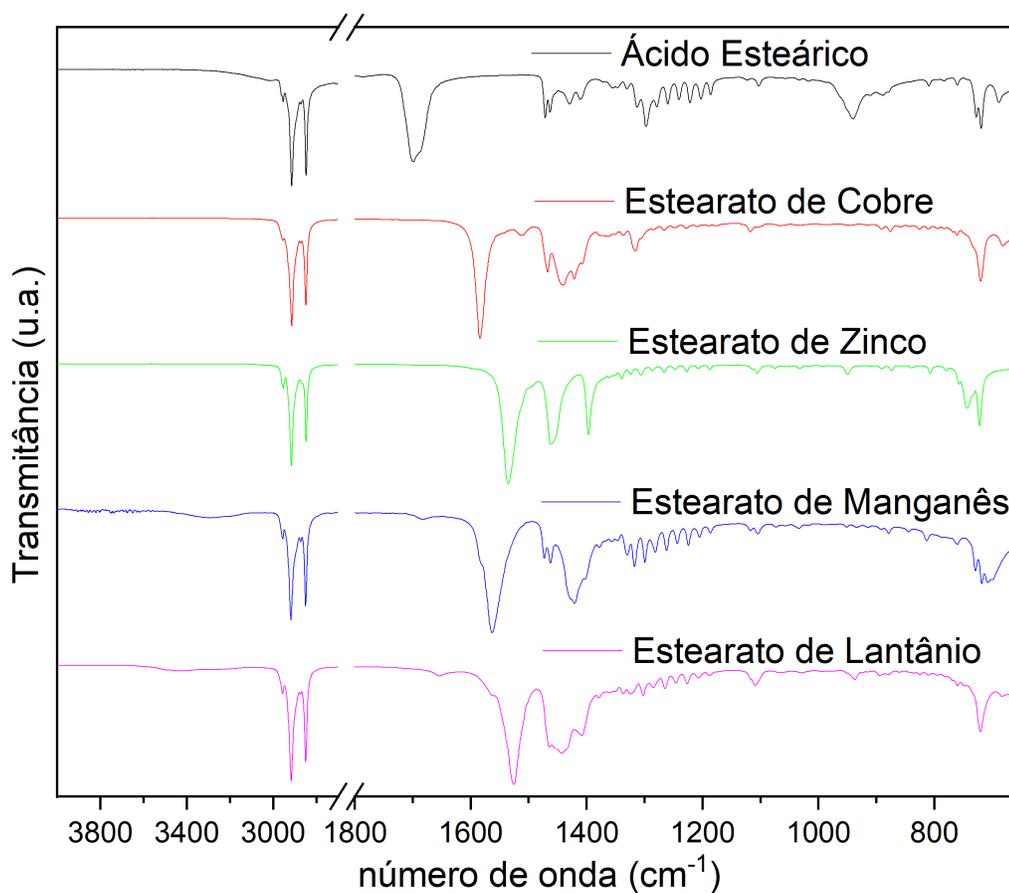


Figura 11 - Espectros de infravermelho do ácido esteárico e dos estearatos lamelares metálicos.

Tabela 3 – Números de onda obtidos por FTIR e suas atribuições para o ácido esteárico e carboxilatos derivados dele.

Composto	$\nu\text{CH}_3$ e $\nu\text{CH}_2$	$\nu\text{C} = \text{O}$	$\nu_a\text{COO}^-$	$\nu_s\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	Bandas de Progressão	rocking -CH <sub>2</sub> -
Ácido Esteárico	2954-2848	1699	-	-	-	1313-1186	719
CuE	2954-2849	-	1585	1440	145	1336-1176	720
ZnE	2952-2848	-	1534	1397	137	1339-1186	722
MnE	2956-2850	-	1564	1420	144	1330-1186	718
LaE	2956-2849	-	1526	1408	118	1336-1187	721

#### 4.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

O comportamento térmico dos carboxilatos sintetizados foi obtido a partir das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A temperatura na qual os compostos começaram sua decomposição pôde ser determinada a partir de curvas de TGA. Os gráficos de TGA para os derivados do ácido láurico estão representados na Figura 12.

O aquecimento da uma amostra durante o processo de análise termogravimétrica possibilita que algumas reações ocorram na amostra, sendo a reação de decomposição uma das mais importantes. Nela, um composto é dividido sem a adição de algum reagente externo, mantendo uma mesma proporção estequiométrica entre os elementos, embora seja possível reordená-los na formação de diferentes produtos. É comum que os carboxilatos de metais se decomponham aos carbonatos dos seus respectivos metais ou a misturas com óxidos (AKANNI et al., 1992). Os carbonatos por sua vez podem decompor aos óxidos dos metais (COATS;REDFERN, 1963) ou ao metal (L'VOV, 2002).

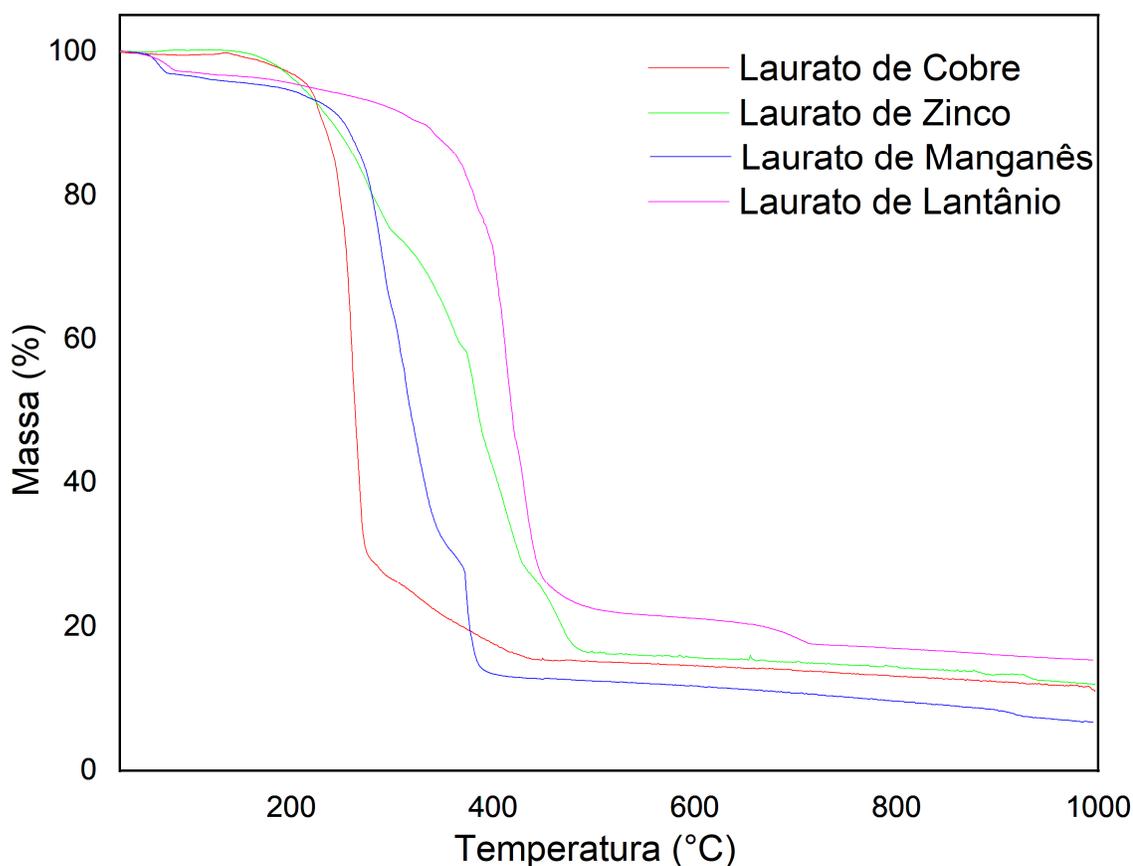


Figura 12 - Perfil de decomposição térmica dos derivados do Ácido Láurico: laurato de cobre, laurato de zinco, laurato de manganês e laurato de lantânio.

O laurato de cobre teve seu primeiro processo de perda de massa finalizado em 260 °C, onde perdeu 70 % de sua massa devido a oxidação da parte orgânica. O próximo processo de perda de massa ocorreu entre 300 e 450 °C de um modo gradativo. A provável conversão ao óxido de cobre ocorreu a partir de 450 °C.

O laurato de zinco apresentou um processo de perda de massa gradativo e indefinido entre 224 °C e 468 °C, que abrangeu os processos de degradação dos compostos orgânicos. O processo que começou em 468 °C, é referente à conversão ao óxido de zinco II.

O laurato de manganês apresentou um processo de perda de massa em 68 °C que é referente à saída de água do sistema como esperado segundo a banda alargada presente no infravermelho na região de 3200  $\text{cm}^{-1}$ . O segundo processo entre 290 °C e 375 °C, em 400 °C iniciou-se o processo de conversão ao óxido de manganês II como esperado segundo a literatura para carboxilatos de manganês (MEHROTRA; RAWAT, 1992).

O laurato de lantânio teve seu primeiro processo de perda de massa em 77 °C que é referente a saída de água do sistema como esperado segundo a banda alargada presente no infravermelho na região de 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Seu segundo processo entre 316 °C e 432 °C. Próximo a 707 °C iniciou o processo de conversão a óxido de lantânio III.

Os gráficos de TGA obtidos para os estearatos lamelares de metais, derivados do ácido esteárico estão representados na Figura 13.

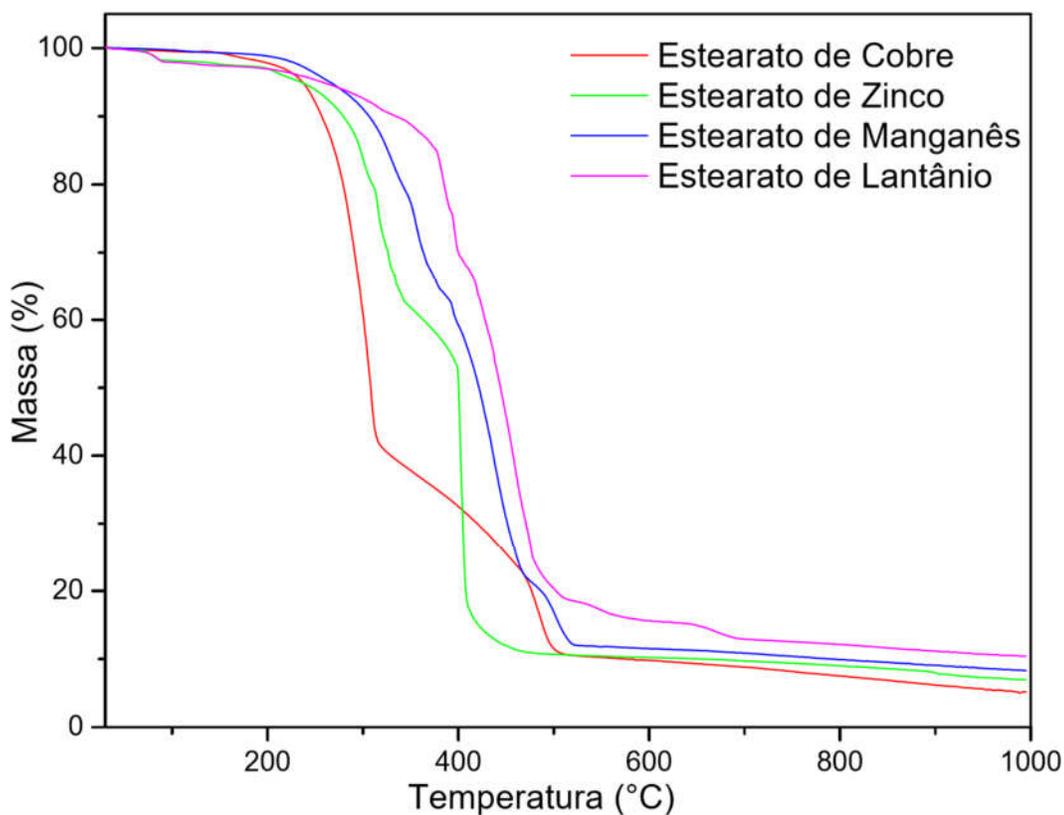


Figura 13 - Perfil de decomposição térmica dos derivados do ácido esteárico: estearato de cobre, estearato de zinco, estearato de manganês e estearato de lantânio.

O estearato de cobre teve seu primeiro processo de perda de massa em 308 °C. O próximo processo ocorreu em 484 °C, referente a conversão a óxido de cobre II.

O estearato de zinco apresentou seu primeiro processo de perda de massa em 79 °C, devido a saída de água do sistema. Outro processo ocorreu em 316 °C e outro em 403 °C Ambos referentes a oxidação da matéria orgânica presente. Em 403 °C iniciou abruptamente o processo de conversão ao óxido de zinco II.

A oxidação da matéria orgânica do estearato de manganês começou em 328 °C e finalizou em 503 °C onde iniciou o processo de conversão ao óxido de manganês II.

O estearato de lantânio apresentou o processo de perda de massa referente a saída de água do sistema em 85 °C como esperado segundo a banda alargada presente no infravermelho na região de 3200  $\text{cm}^{-1}$ . O Processo referente a degradação da parte orgânica ocorreu entre 315 °C e 665 °C, onde iniciou a conversão a óxido de lantânio III.

O perfil do comportamento térmico dos compostos de cobre, quando comparado aos outros, indica que ele é o menos estável termicamente, já os compostos de lantânio são os mais estáveis termicamente pois seu processo de oxidação da matéria orgânica finaliza próximo a 700 °C, enquanto para os compostos de cobre, próximo a 500 °C, essas diferenças podem estar associadas a diferenças entre os estados de oxidação e quantidade de ligantes ao redor de cada íon metálico.

A presença de água nos compostos foi corroborada pelos dados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho. Em nenhum dos gráficos de TGA foi observado a estabilização dos processos de conversão aos óxidos dos metais, o que indica que tais processos não foram concluídos ao final das análises. Se os processos tivessem sido concluídos, seria possível estimar as proporções molares dos compostos ao comparar a perda de massa (desconsiderando as perdas relativas à umidade) com a fórmula esperada dos óxidos dos metais, no entanto, o perfil de decomposição térmica observado para todos os compostos é coerente com o esperado para monocarboxilatos de íons metálicos.

#### **4.5 ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DOS LAURATOS DE METAIS**

Os resultados obtidos por calorimetria exploratório diferencial (DSC) podem ser observados nas Figuras de 16 a 23, nas Tabelas 10 e 11 estão compilados os valores observados nas análises. A parte inferior do gráfico é referente ao aquecimento da amostra, enquanto a parte superior, ao resfriamento. Os picos que ocorrem durante o aquecimento são referentes a processos endotérmicos, pois absorvem energia suficiente para realizarem a transição de fase, logo os picos que ocorrem durante o resfriamento são exotérmicos.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do laurato de cobre (Figura 14), dois processos puderam ser observados, um a 113,9 °C durante o aquecimento e outro a 75,6 °C durante o resfriamento. No segundo ciclo, surgiu um processo durante o

aquecimento aproximadamente a 89,9 °C e o valor do processo anterior mudou para 111,9 °C, e o processo do segundo ciclo do resfriamento não se alterou muito. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

O processo em 90 °C provavelmente é referente a uma mesofase gerada durante o aquecimento do sólido. Comparando os resultados obtidos a partir da técnica de DSC como o observado por FTIR, pode-se inferir que como as bandas de progressão e as dos estiramentos simétricos e assimétricos da carbonila do laurato de cobre não estão muito bem definidas em seu espectro de FTIR, provavelmente essa mesofase é causada pela mudança da proporção entre os diferentes modos de coordenação entre a cadeia orgânica e o íon metálico ou pela mudança gradativa de uma configuração *all-trans* para uma *trans-gauche* como sugerido pela literatura (BARMAN; VASUDEVAN, 2006).

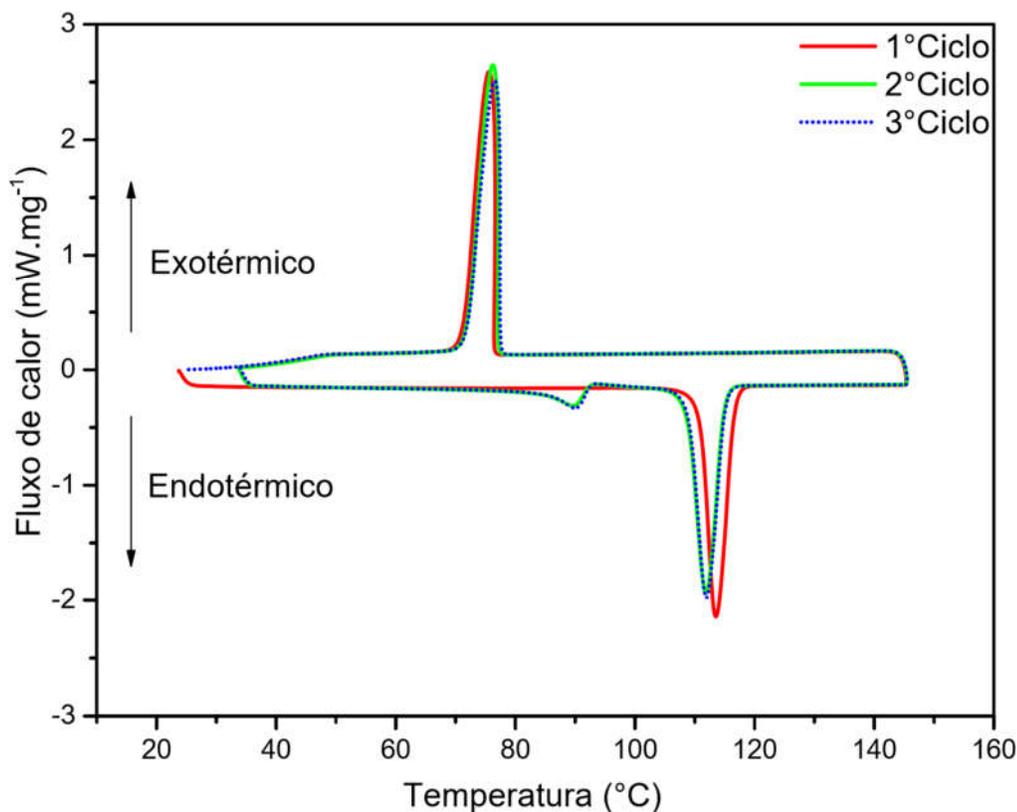


Figura 14 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de cobre.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do laurato de zinco (Figura 15), três processos ocorreram, um a 132,3 °C durante o aquecimento e dois outros a 86,6 °C e 110,6 °C durante o resfriamento. Em seu segundo ciclo, surgiram novos processos

durante o aquecimento em 90,9 °C e 99,8 °C e valor do processo anterior mudou para 133 °C, durante o segundo ciclo do resfriamento, também surgiram novos processos, em 86,9 °C e 93,6 °C sendo que o processo que antes estava em 110,6 °C, agora se localiza em 116,8 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

Os processos próximos a 90 °C provavelmente são referentes a mesofases do laurato de zinco, enquanto o processo em 133 °C é seu ponto de fusão e o em 116,8 °C, é seu ponto de recristalização.

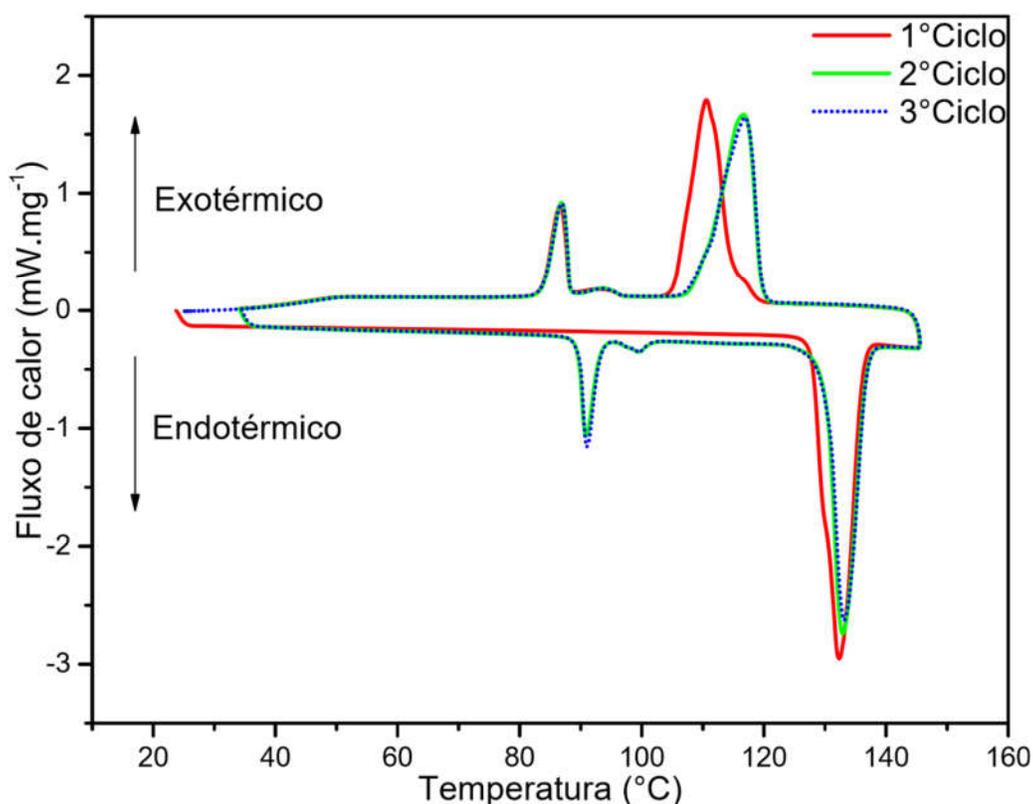


Figura 15 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de zinco.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do laurato de manganês (Figura 16), foram observados 4 processos durante o aquecimento, 85,4 °C, 107,6 °C, 112,6 °C e 143,2 °C, durante o resfriamento ocorreram três, 64,7 °C; 89,9 °C e 132,8 °C. Em seu segundo ciclo, os ciclos do resfriamento não se alteraram muito, porém o de aquecimento passou a apresentar 3 processos, 77,1 °C; 109,3 °C e 144,7 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

Provavelmente o processo próximo a 90 °C é referente a saída de água do sistema, confirmada pela presença de bandas relativas ao estiramento O-H de água nos espectros de

infravermelho. O número de processos presentes no gráfico é um indicativo da presença de mesofases, pois dos 6 processos que se estabilizaram, apenas dois desses serão os pontos de fusão e recristalização (144,7 °C e 133,2 °C respectivamente).

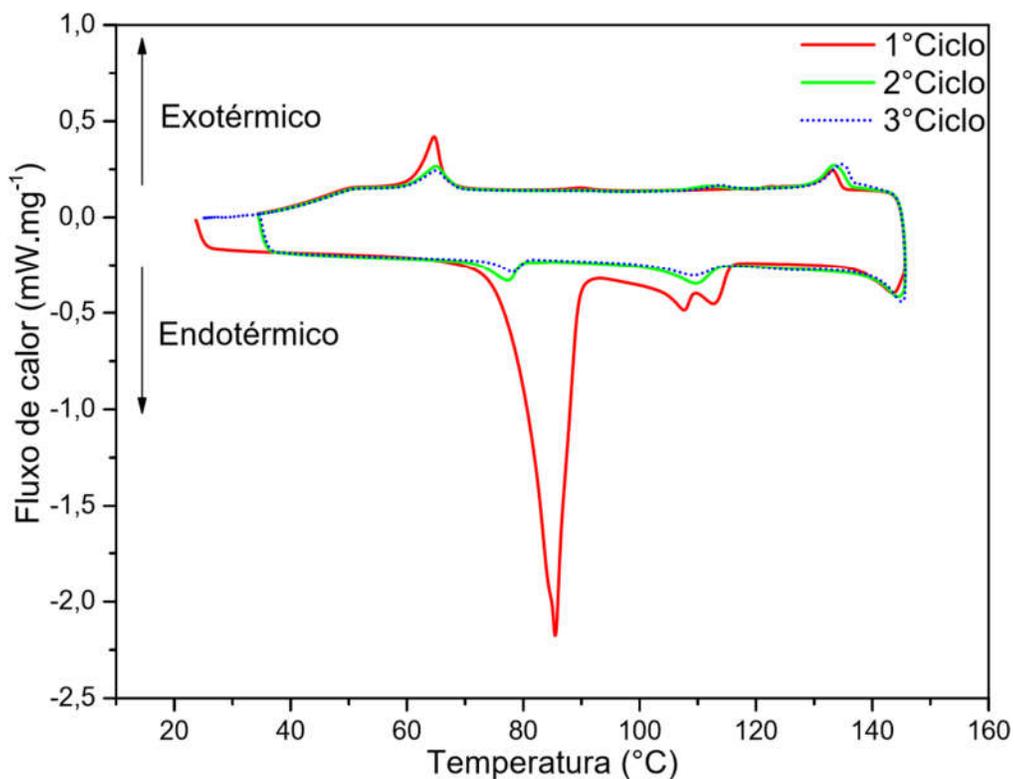


Figura 16 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de manganês.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do laurato de lantânio (Figura 17), são observados no resfriamento, dois processos em 100 °C e 114,8 °C, enquanto no aquecimento ocorreram três processos bem definidos em 50,4 °C; 96,2 °C e 108,8 °C sendo que na região entre 120 °C e 145 °C múltiplos processos apareceram. Em seu segundo ciclo, o aquecimento passou a apresentar dois processos, 135,5 °C e 107,5 °C e o resfriamento dois processos, em 105,1 °C e 126,3 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

O largo processo presente próximo a 95 °C ocorreu provavelmente pela saída de água do sistema, confirmado pela presença de bandas relativas ao estiramento O-H de água nos espectros de infravermelho. A água presente pode ter influenciado no ruído encontrado na região entre 120 °C e 140 °C. O ponto de fusão e recristalização do sólido é 107 °C, assim os processos próximos a 126 °C e 135 °C são referentes a prováveis mesofases. Os dados obtidos nos DSC dos lauratos de metais estão reunidos na tabela 9 abaixo.

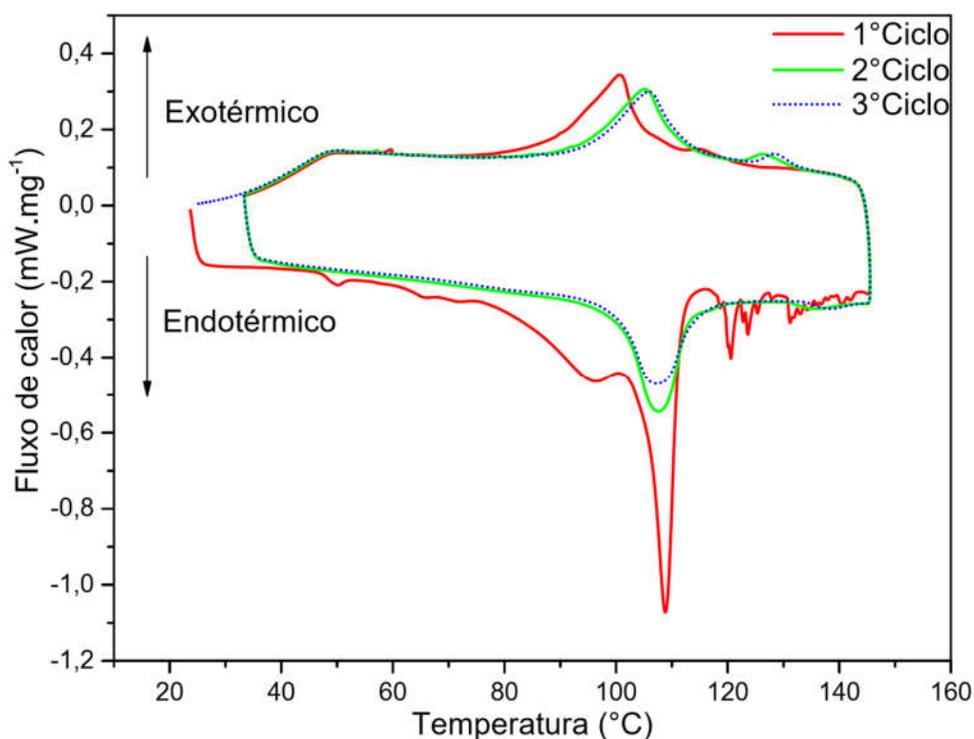


Figura 17 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o laurato de lantânio.

Tabela 4 - Eventos observados nos gráficos de DSC dos lauratos de metais.

Composto	Processo	1º ciclo (°C)	2º ciclo (°C)	3º ciclo (°C)
Laurato de cobre	Exotérmico	75,6	76,2	76,6
	Endotérmico	113,6	89,9; 111,9	90,2; 112,1
Laurato de zinco	Exotérmico	56,6; 110,5	56,9; 92,6; 116,8	86,8; 93,5; 116,8
	Endotérmico	132,4	90,9; 99,8; 133	91,1; 99,8; 133,6
Laurato de manganês	Exotérmico	64,7; 89,9; 133	64,8; 111,7; 133,2	64,9; 113,7; 134,6
	Endotérmico	85,4; 107,6; 112,9; 143,2	77,1; 109,3; 144,7	78; 109,5; 126,2; 144,8
Laurato de lantânio	Exotérmico	100,8; 114,8	105,1; 126,3	105,9; 128,4
	Endotérmico	50,4; 96,2; 108,8	107,6; 135,5	107,1; 138,1

Todos os lauratos sintetizados apresentaram a formação de ao menos uma mesofase, o que pode ser vantajoso, visto que as mesofases são compostas a partir de mudanças no modo de coordenação e conformação das cadeias carbônicas e isso pode ajudar em reduzir a densidade de empacotamento das lamelas ou expor mais a superfície dos grupos carboxilatos, fatores que podem auxiliar na adsorção da undecan-2-ona.

#### **4.6 ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DOS ESTEARATOS DE METAIS**

Os ciclos de aquecimento e resfriamento para o estearato de cobre (Figura 18) não apresentaram muitas diferenças, com um processo em 119,4 °C no aquecimento e 94,5 °C no resfriamento. Durante os segundo e terceiro ciclo, surgiu um pequeno processo próximo a 105 °C, que pode indicar a presença de uma mesofase.

Os processos em, 119,4 °C e 94,5 °C são mais intensos e provavelmente são referentes aos pontos de fusão e recristalização, respectivamente. Se comparado ao laurato de cobre, o estearato deveria apresentar mais mesofases, pois o mesmo também apresenta as indefinições de bandas assimétrica e simétricas referentes ao estiramento da carbonila e das bandas de progressão no FTIR, e o estearato possui cadeia orgânica maior, possibilitando maior liberdade. Porém o difratogramas entre os dois compostos apresentam uma grande diferença, na região abaixo da 20° (2 $\theta$ ), o estearato apresenta apenas os processos equidistantes, enquanto para o laurato estão presentes outros processos próximos a 15° (2 $\theta$ ) que não são equidistantes uns aos outros. Tais processos podem ser um indicativo de menor cristalinidade do laurato, possibilitando a formação de mesofases.

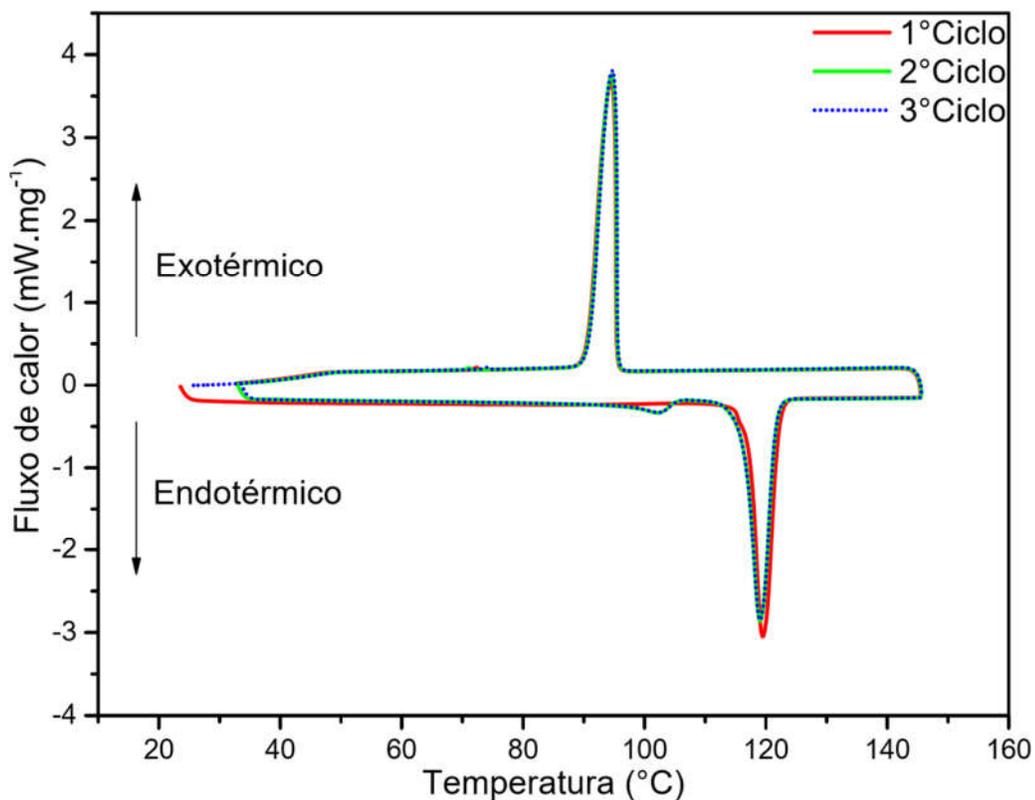


Figura 18 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de cobre.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do estearato de zinco (Figura 19) ocorreram quatro processos durante o aquecimento, 99,3 °C; 105,2 °C; 115,4 °C; 119 °C, e dois processos durante o resfriamento, 84,2 °C e 91,3 °C. No segundo ciclo ocorreu um processo bem definido durante o aquecimento, 103,5 °C que é acompanhado de um pequeno ombro em 97,7 °C e outros dois durante o resfriamento, 84,1 °C e 87,7 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos mais intensos gerados durante o segundo.

O processo em 99 °C é referente a saída de água do sistema. o segundo ciclo, se comparado ao terceiro, apresenta alguns pequenos ombros próximos aos processos em 84 °C e 104 °C. Como no terceiro ciclo ocorrem apenas dois processos, estes serão seus pontos de fusão (104 °C) e de recristalização (84 °C), sendo os pequenos ombros prováveis mesofases.

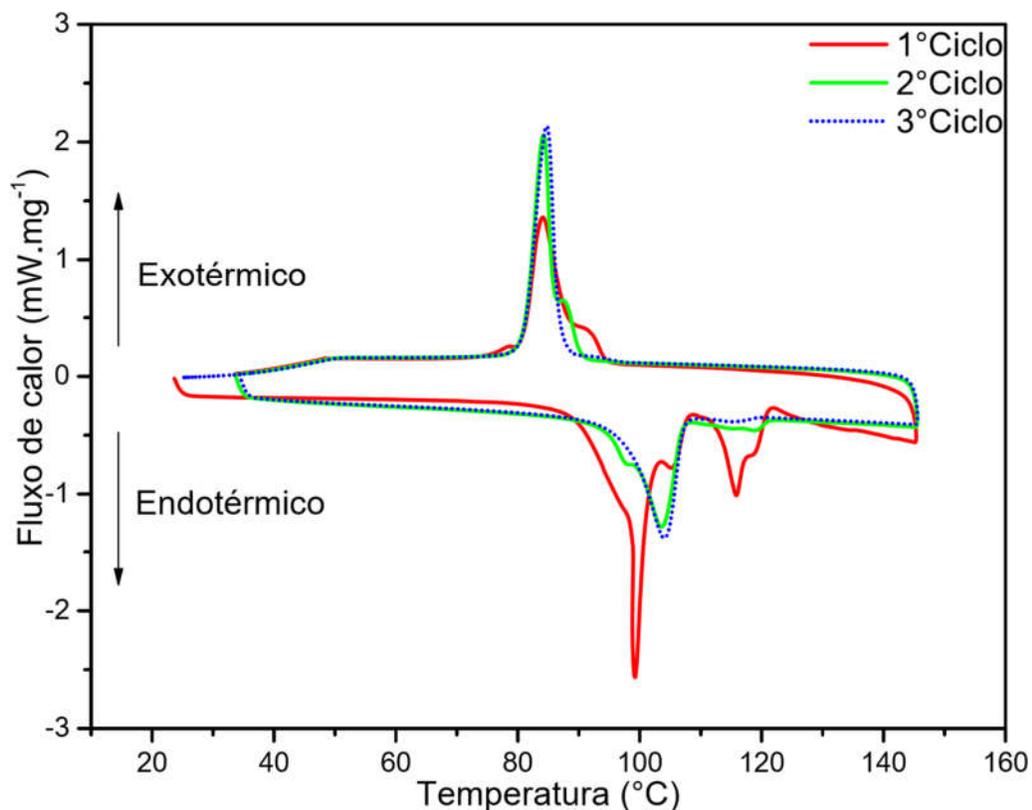


Figura 19 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de zinco.

Durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento do estearato de manganês (Figura 20) ocorreu apenas um processo durante o aquecimento, 131,1 °C, e outros dois durante o resfriamento, 107,9 °C e 114,8 °C. No segundo ciclo ocorreram dois processos durante o aquecimento, 126,6 °C e 131 °C, durante o resfriamento ocorreram dois processos, 104,4 °C e 113,8 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

Durante o segundo e terceiro ciclo, surgiu um processo em 126 °C enquanto o processo em 131 °C do primeiro ciclo se manteve, o que sugere que o processo em 126 °C é referente a uma mesofase e em 131 °C o ponto de fusão, com seu ponto de recristalização em 103,8 °C.

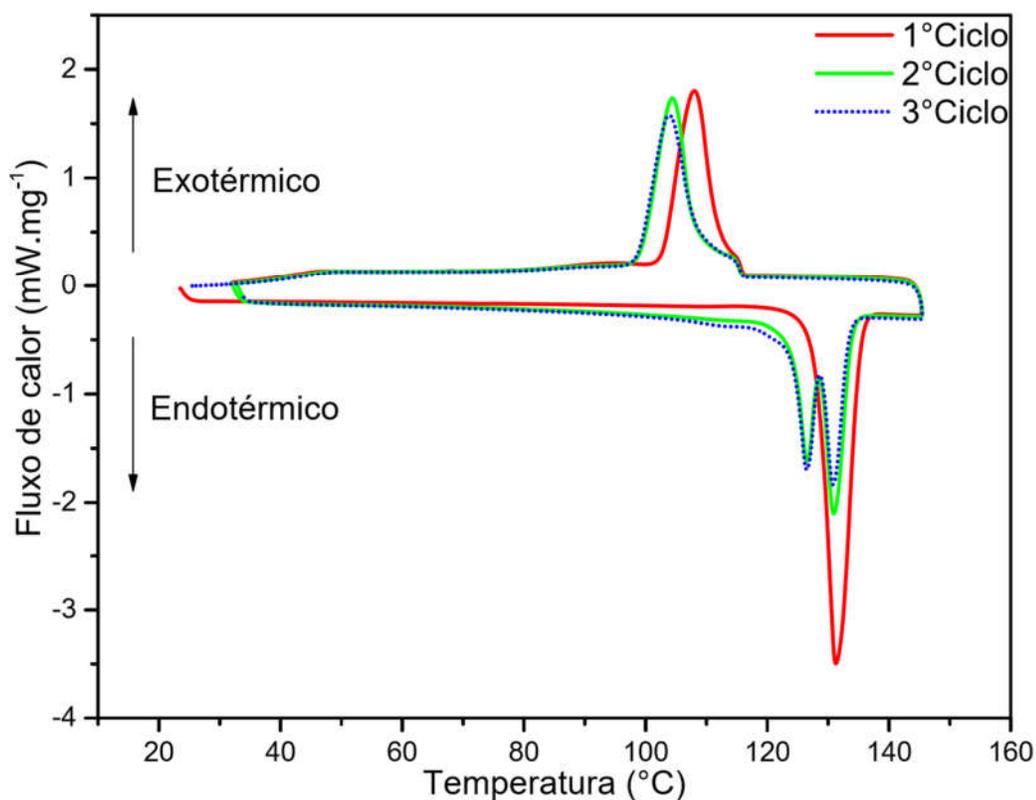


Figura 20 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de zinco.

Durante a fase de aquecimento do primeiro ciclo do estearato de lantânio (Figura 21), ocorreu um processo largo próximo a 101,5 °C, 2 processos bem definidos, 115,6 °C e 122,3 °C e próximo a 140 °C uma região com pequenos processos. Durante a fase de resfriamento, ocorreram dois processos, 113,4 °C e 123 °C. Em seu segundo ciclo, o aquecimento passou a apresentar dois processos, 124,6 °C e 137,6 °C, e o resfriamento dois processos, 115,9 °C e 130,7 °C. O terceiro ciclo confirmou os processos gerados durante o segundo.

A faixa próxima a 100 °C é referente a saída de água do sistema, confirmada pela presença de bandas relativas ao estiramento O-H de água nos espectros de infravermelho. Os processos em 138 °C e 131 °C provavelmente se referem a mesofases, pois são de menor intensidade. Os pontos de fusão e recristalização são 124 °C e 116 °C, respectivamente. Os dados obtidos nos DSC dos estearatos de metais estão reunidos na tabela 11 abaixo.

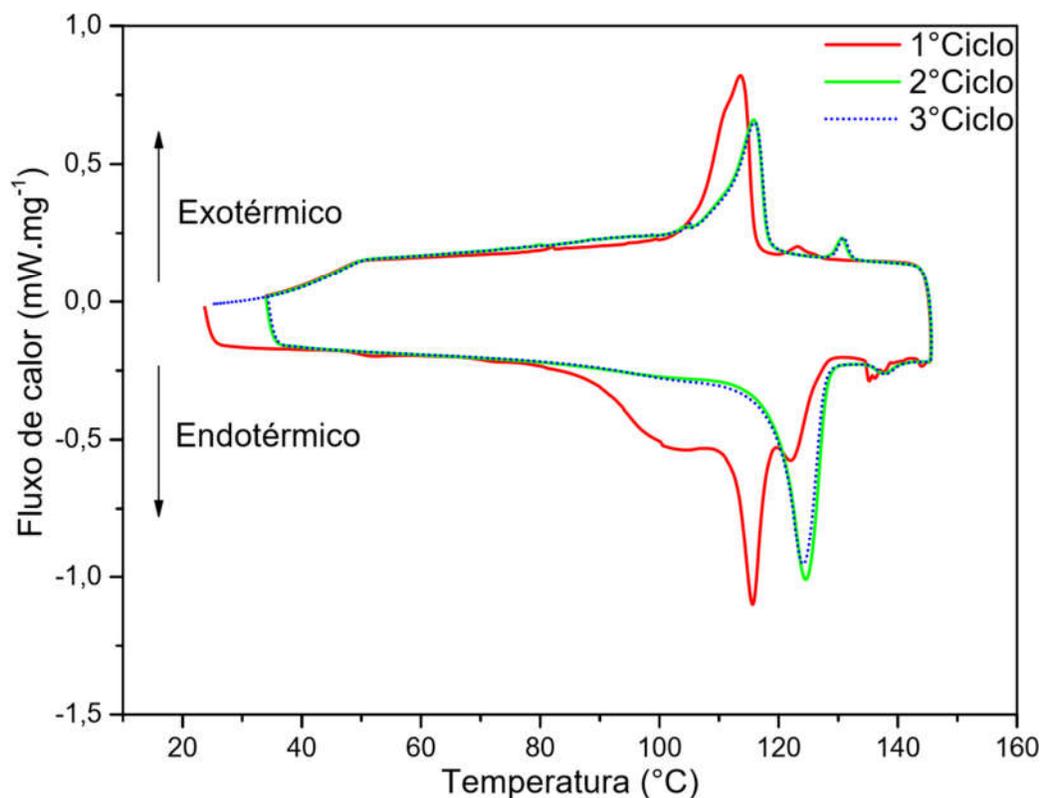


Figura 21 - Ciclos de aquecimento e resfriamento por DSC para o estearato de lantânio.

Tabela 5 - Eventos observados nos gráficos de DSC dos estearatos de metais.

Composto	Processo	1º ciclo (°C)	2º ciclo (°C)	3º ciclo (°C)
Estearato de cobre	Exotérmico	94,5	94,6	94,8
	Endotérmico	119,4	102,3; 119	102,8; 119,2
Estearato de zinco	Exotérmico	84,2; 91,3	84,1; 87,7	84,7
	Endotérmico	99,3; 105,2; 115,7; 119	97,7; 103,5; 119	103,8; 113,9
Estearato de manganês	Exotérmico	107,9; 114,8	104,4; 113,8	103,8; 113,9
	Endotérmico	131,1	126,6; 131	126,4; 130,7
Estearato de lantânio	Exotérmico	113,4; 123	115,9; 130,7	116; 131
	Endotérmico	101,5; 115,6; 122,3	124,6; 137,6	124; 137,9

Assim como para os lauratos, os estearatos sintetizados também apresentaram a formação de ao menos uma mesofase, o que pode ser vantajoso, visto que as mesofases são compostas a partir de mudanças no modo de coordenação e conformação das cadeias carbônicas

e isso pode ajudar em reduzir a densidade de empacotamento das lamelas ou expor mais a superfície dos grupos carboxilatos, fatores que podem auxiliar na adsorção da undecan-2-ona.

#### 4.7 TESTES DE ABERTURA DE AMOSTRA

##### 4.7.1 Testes em pH entre 1 e 6

Os testes de abertura dos carboxilatos em meio ácido mostraram que nenhum dos sólidos testados reagiu nos pH entre 1 e 6. Provavelmente a alta hidrofobicidade, oriunda das cadeias carbônicas saturadas, impediu que os íons hidrônio, os quais são os responsáveis pelo ataque ácido e os compostos, tenham interagido eficientemente, pois, como eles estão solvatados por moléculas de água, as cadeias carbônicas dificultam o acesso deles à região de maior polaridade do composto, que se situa próxima ao grupo carboxilato.

##### 4.7.2 Testes com ácidos concentrados

Na tabela 12, estão reunidos os dados obtidos a partir dos testes com os ácidos concentrados, ou seja, se a amostra de carboxilato reagiu com o ácido, ou se ela não apresentou alteração após o tempo de contato com o ácido.

Tabela 6 - Resultados dos testes de abertura das amostras com ácidos concentrados

Composto	Ácido Clorídrico 37 %	Ácido Sulfúrico 98 %
CuL	Reagiu Parcialmente, Solução amarelada	Reagiu por completo
CuE	Reagiu Parcialmente, Solução amarelada	Reagiu por completo
ZnL	Reagiu parcialmente	Reagiu Parcialmente, Solução turva
ZnE	Reagiu parcialmente	Reagiu Parcialmente, Solução turva
MnL	Reagiu por completo	Reagiu Parcialmente, Solução turva
MnE	Reagiu por completo	Reagiu por completo
LaL	Reagiu parcialmente	Reagiu Parcialmente, solução turva
LaE	Reagiu parcialmente	Reagiu Parcialmente, solução turva

Os testes de abertura foram realizados para determinar quais compostos seguiriam para os testes de adsorção. A metodologia utilizada para a quantificação da undecan-2-ona depende da espectroscopia Uv-vis, com isso, as soluções devem estar límpidas e incolores.

Os resultados para o ácido sulfúrico 98 % indicaram que o mesmo não é o ácido ideal para ser utilizado na abertura das amostras, pois as soluções resultantes das interações entre o ácido sulfúrico e os compostos de zinco, lantânio e o laurato de manganês apresentaram turbidez após a interação. Tal turbidez pode ser um diferente composto sendo formado, como o ácido graxo inicial, ou parte da amostra que não interagiu, situações que atrapalham a eficiência da extração e sua posterior análise.

Os resultados para os compostos de cobre (CuL e CuE) em ácido clorídrico apresentaram uma mudança de cor da solução para amarelo, diferente da coloração azul-esverdeada esperada. Como a solução seria analisada por espectroscopia Uv-vis, a abertura por ácido clorídrico não é a ideal para os compostos de cobre.

As aberturas dos compostos de zinco e lantânio indicaram que os mesmos interagiram pouco com ambos os ácidos, o que torna a extração ineficiente. Já os testes para os compostos de manganês em ácido clorídrico mostraram a possibilidade de abertura da amostra sem a necessidade do uso de técnicas mais apuradas ou aparelhos não disponíveis. Desta forma eles foram os escolhidos para a continuidade dos testes de adsorção devido a maior facilidade de quantificar a presença do atrativo na matriz.

#### **4.8 TESTES DE ADSORÇÃO DE UNDECAN-2-ONA NA MATRIZ LAMELAR DOS CARBOXILATOS.**

Os compostos de cobre testados decompuseram a um sólido marrom que foi prontamente descartado. Os resultados da TGA indicaram que os compostos de cobre são de fato, os menos estáveis termicamente, porém o processo de oxidação de matéria orgânica ocorre apenas acima de 250 °C. No entanto, os testes foram realizados em temperatura de 100 °C e 130 °C com os laurato e estearato de cobre e todos os 4 testes resultaram em sólido marrom no fundo do frasco reator. Supõe-se que a presença da undecan-2-ona pode ter facilitado uma reação de oxirredução, que levou a formação do sólido marrom. O sólido não foi caracterizado devido a quantidade recuperada após a reação, mas existe a possibilidade de ser um óxido de cobre (JADHAV et al., 2011).

O laurato de zinco quando testado nas condições (100 °C, 8 d, 1:30) apresentou uma pequena banda referente a undecan-2-ona enquanto o estearato de zinco cujo teste foi realizado

simultaneamente e em mesmas condições, não apresentou uma banda detectável pela espectroscopia de FT-IR.

Os compostos de lantânio apresentaram bandas relativas à presença de undecan-2-ona, porém a centrifugação feita durante a lavagem dos sólidos foi ineficiente, pois o mesmo não se compacta no fundo do tubo como os outros compostos, mantendo o sólido suspenso.

Dos compostos e condições testadas, o laurato e estearato de manganês tiveram resultados mais promissores, com interação confirmada para o laurato em diversas condições. Ao final dos testes nas condições de 150 °C e 130 °C os sólidos ficaram com coloração marrom, indicativo de degradação dos mesmos. Com isso a temperatura máxima para a adsorção foi definida em 110 °C.

A análise por infravermelho dos sólidos após os testes de interação (Figura 22) indicou a presença de undecan-2-ona pois uma banda em 1718  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada, banda essa que é referente ao estiramento C=O da carbonila da undecan-2-ona e não estava presente nos sólidos antes da interação e está presente no espectro da Figura 22.

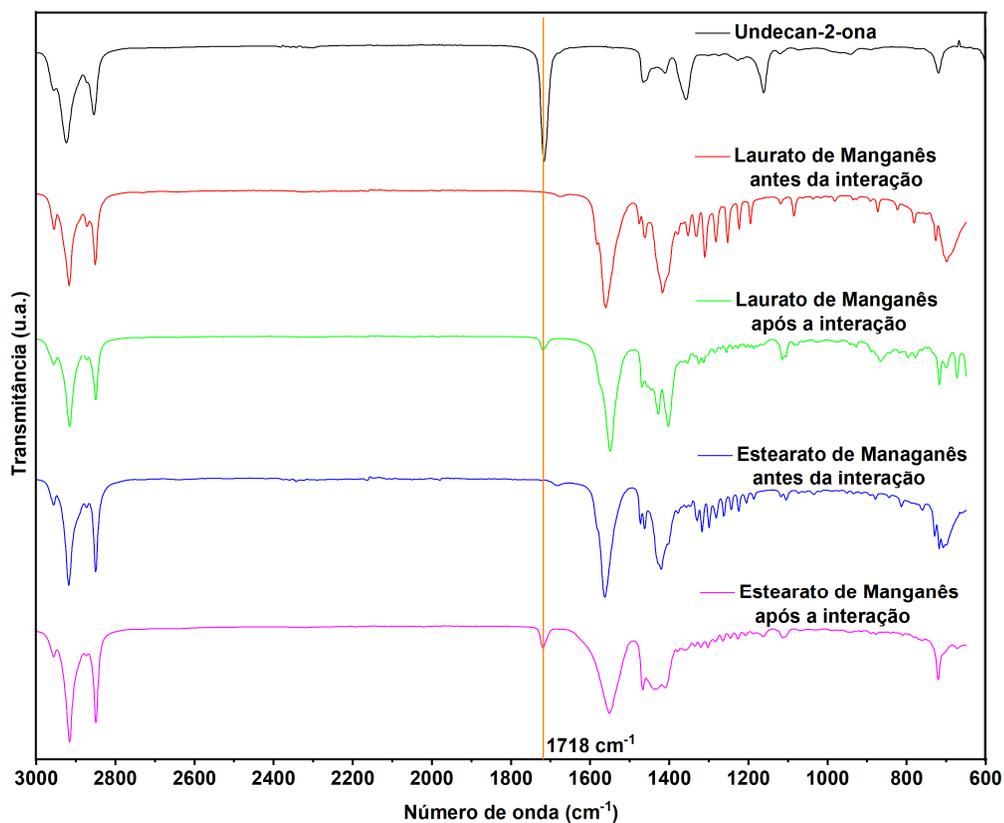


Figura 22 - Espectros de infravermelho da undecan-2-ona e dos compostos de manganês antes e após sua interação.

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Figura 23) após abertura dos sólidos em meio ácido, mostrou a presença de uma banda em 275 nm característica da transição  $n \rightarrow \pi^*$  (NOWAKOWSKA; WHITE; GUILLET, 1988), que ocorre na undecan-2-ona, o que, juntamente com o observado por FTIR, é outra confirmação da presença desse composto na matriz lamelar.

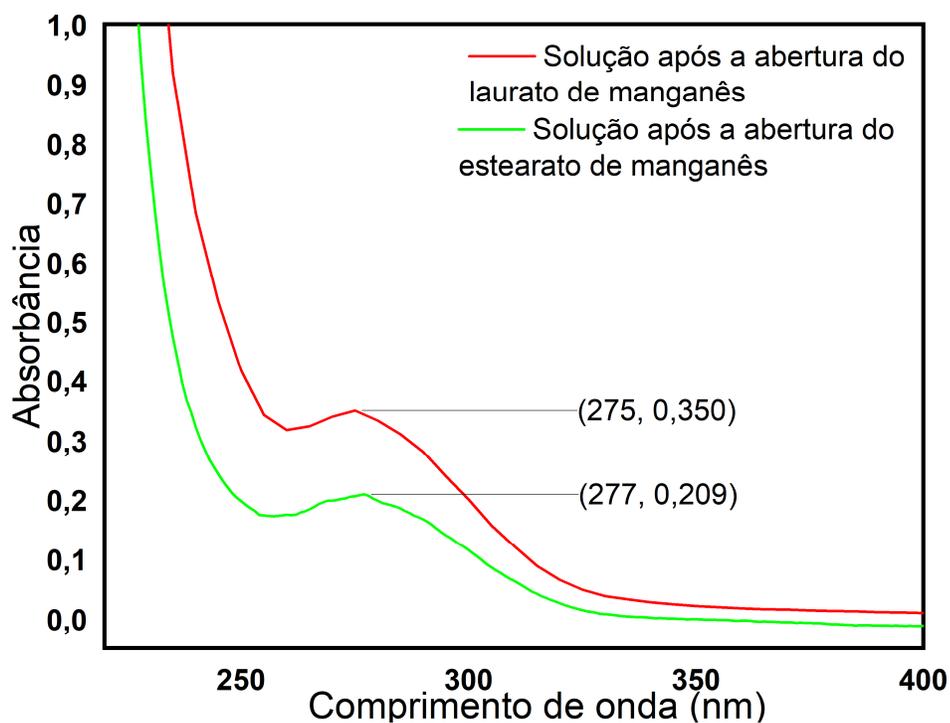


Figura 23 - Análise Uv-vis do solvente contendo undecan-2-ona após abertura dos sólidos.

#### 4.8.1 Quantificação da interação entre undecan-2-ona e o carboxilato testado

##### 4.8.1.1 Planejamento fatorial

Considerando as análises por FTIR, testes de abertura das amostras e extração da undecan-2-ona, por apresentar bons resultados o laurato de manganês foi escolhido como objeto de estudo do planejamento fatorial para a adsorção daquelas moléculas, e os resultados obtidos a partir do planejamento podem ser observados na Tabela 13. O dado referente a quantidade de undecan-2-ona (Resposta) foi calculado a partir do coeficiente angular da curva de calibração

multiplicado pelo valor de absorvidade, como indica a lei de Beer, dividido então pela quantidade de sólido utilizada na abertura de amostra.

Tabela 7 - Geratriz do planejamento  $2^3$  obtida para a adsorção de undecan-2-ona na matriz de laurato de manganês.

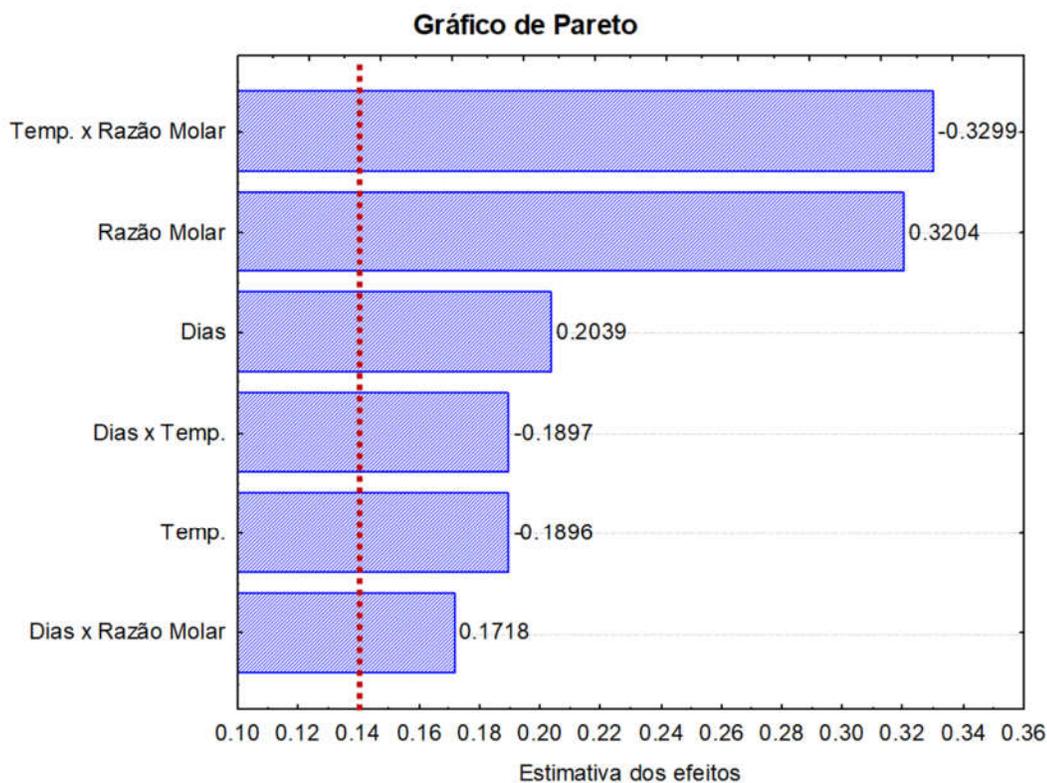
Dias	Temperatura (°C)	Razão Molar	Resposta – (mg/g)
2	90	10	0.0869
15	90	10	0.1945
2	110	10	0.3027
15	110	10	0.2594
2	90	50	0.4512
15	90	50	1.1310
2	110	50	0.2357
15	110	50	0.3074
8	100	30	0.2280
8	100	30	0.2903
8	100	30	0.3543
8	100	30	0.3614

As replicatas do ponto central foram utilizadas para estimar o desvio padrão dos dados e a significância dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial. Sendo o valor do desvio padrão amostral ( $s = 0,0624$ ) A partir dos valores do resultado do planejamento fatorial foram calculados os efeitos principais e de interação para cada variável estudada, como pode ser observado na Tabela 13.

Os dados obtidos na geratriz do planejamento fatorial foram analisados com o auxílio do software Statistica 7, que gerou os valores dos efeitos principais, secundários, significância e diferentes gráficos de superfície de resposta. O gráfico de Pareto (Figura 24), compara os valores dos efeitos principais e de interação com a significância. Como os valores foram superiores ao da significância (representada pela linha vermelha no gráfico), tais efeitos são considerados válidos frente discrepância entre o método analítico e os dados obtidos pelo planejamento fatorial.

Tabela 8 – Valores obtidos para os efeitos principais e de interação, a partir do planejamento fatorial  $2^3$ .

Efeitos Principais	
Razão Molar	0,3294
Dias	0,2039
Temperatura	-0,1896
Efeitos de interação	
Temperatura x Razão Molar	-0,3299
Temperatura x Dias	-0,1897
Razão Molar x Dias	0,1718
Significância	0,1470

Figura 24 - Significância dos efeitos principais e de interação no planejamento fatorial  $2^3$ .

Os efeitos principais são constantes que indicam a relação entre uma variável em um experimento e as resposta do mesmo. O maior efeito principal foi o de proporção molar, que indica que quanto maior o valor da proporção molar, melhor será o resultado. Já o efeito principal para temperatura é negativo, o que indica que aumentar a temperatura, efetivamente

diminui o valor do resultado, sendo mais favorável então os experimentos em menor temperatura. Os efeitos de interação que envolvem a temperatura são ambos negativos como o principal dela, tamanha a desvantagem do aumento da temperatura no sistema.

Também foram obtidos gráficos de superfície de resposta, onde uma das variáveis é fixada e se verifica a influência das outras frente ao resultado, sendo um resultado mais favorável representado pela cor vermelha e o menos favorável pela cor verde. A Figura 25 mostra a superfície de resposta para a interação razão molar x temperatura, na Figura 25a pode-se observar dois efeitos distintos e antagônicos do aumento da temperatura pois o resultado melhora tanto com temperatura menor e razão molar maior quanto com temperatura maior e razão molar menor.

O aumento da temperatura melhora a permeabilidade de um soluto na matriz adsorvente pois diminui sua densidade de empacotamento (SAPHANUCHART; SAIWAN; O'HAVER, 2008), porém o aumento da temperatura faz com que a fração gasosa do sistema tenha uma maior quantidade da undecan-2-ona, diminuindo sua disponibilidade para interação com o adsorvente.

Como no gráfico o tempo é de 2 dias, supõe-se que não foi longo o suficiente para que o efeito da undecan-2-ona na fase gasosa seja tão pronunciado que sobrepusesse aquele da densidade de empacotamento. Para os gráficos das Figuras 25b e 25c foi observado um efeito semelhante, onde o aumento da razão molar aliado a redução da temperatura favoreceram o resultado do experimento, como nesse gráfico o tempo foi mais longo, o efeito negativo da temperatura foi mais pronunciado.

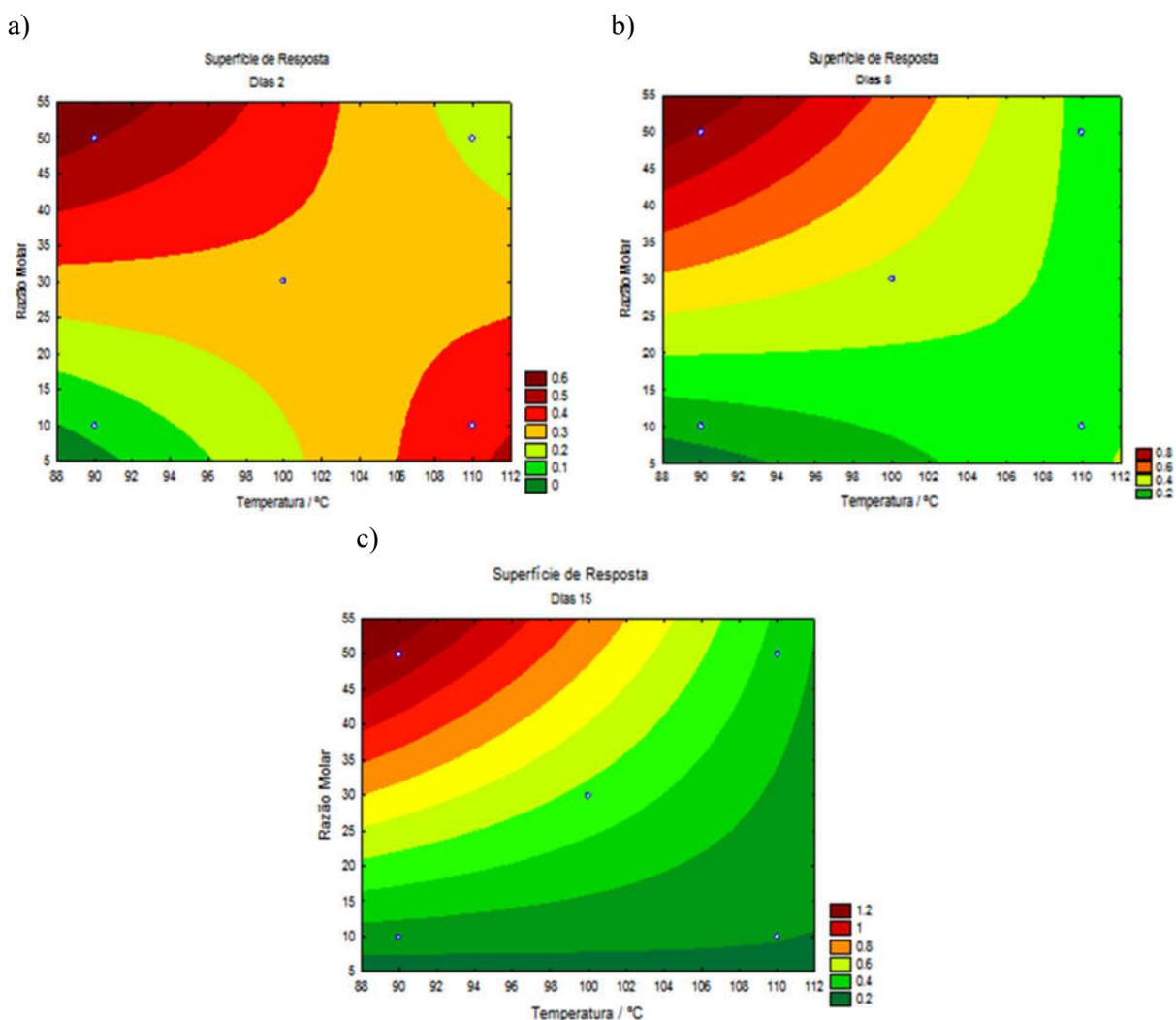


Figura 25 - Superfície de resposta para a interação Razão molar x Temperatura em 2 (a), 8 (b) e 15 (c) dias.

A Figura 26 mostra a superfície de resposta para a interação temperatura x dias, na Figura 26a pode-se observar que com menor tempo e menor temperatura, os resultados obtidos são adversos, sendo assim manter as três variáveis baixas ao mesmo tempo é algo adverso para o sistema. Nas Figuras 26b e 26c foi observado um mesmo efeito, onde o aumento do tempo aliado a diminuição da temperatura foi favorável para o resultado.

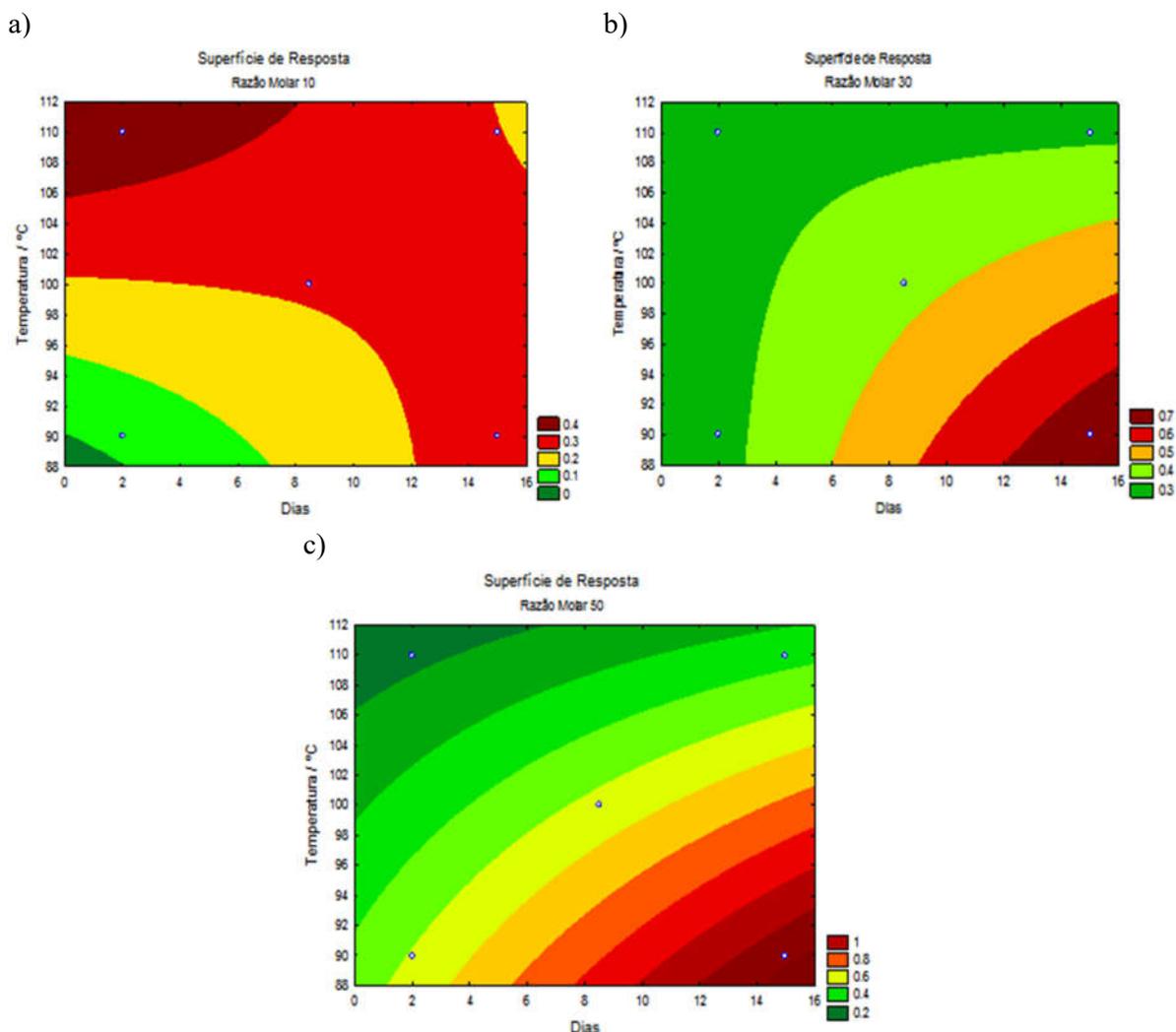


Figura 26 - Superfície de resposta para a interação temperatura x dias em Razão molar 1:10 (a), 1:30 (b) e 1:50 (c).

A Figura 27 mostra a superfície de resposta para a interação razão molar x dias, nas Figuras 27a e 27b foi observado um mesmo efeito, onde o aumento do tempo e da razão molar foi favorável para o sistema. Tais gráficos são aqueles com menor temperatura, então o efeito da densidade do empacotamento não é tão pronunciado, sendo aquele da presença da undecan-2-ona da fração gasosa mais presente, assim é necessário o aumento da quantidade de undecan-2-ona para balancear tal efeito. Na Figura 27c tanto a situação de razão molar e tempo baixos quanto razão molar e tempo altos foram favoráveis para o sistema. No primeiro caso o efeito da densidade de empacotamento do sistema foi mais pronunciado, enquanto o segundo caso condiz com aquele das Figuras 27a e 27b.

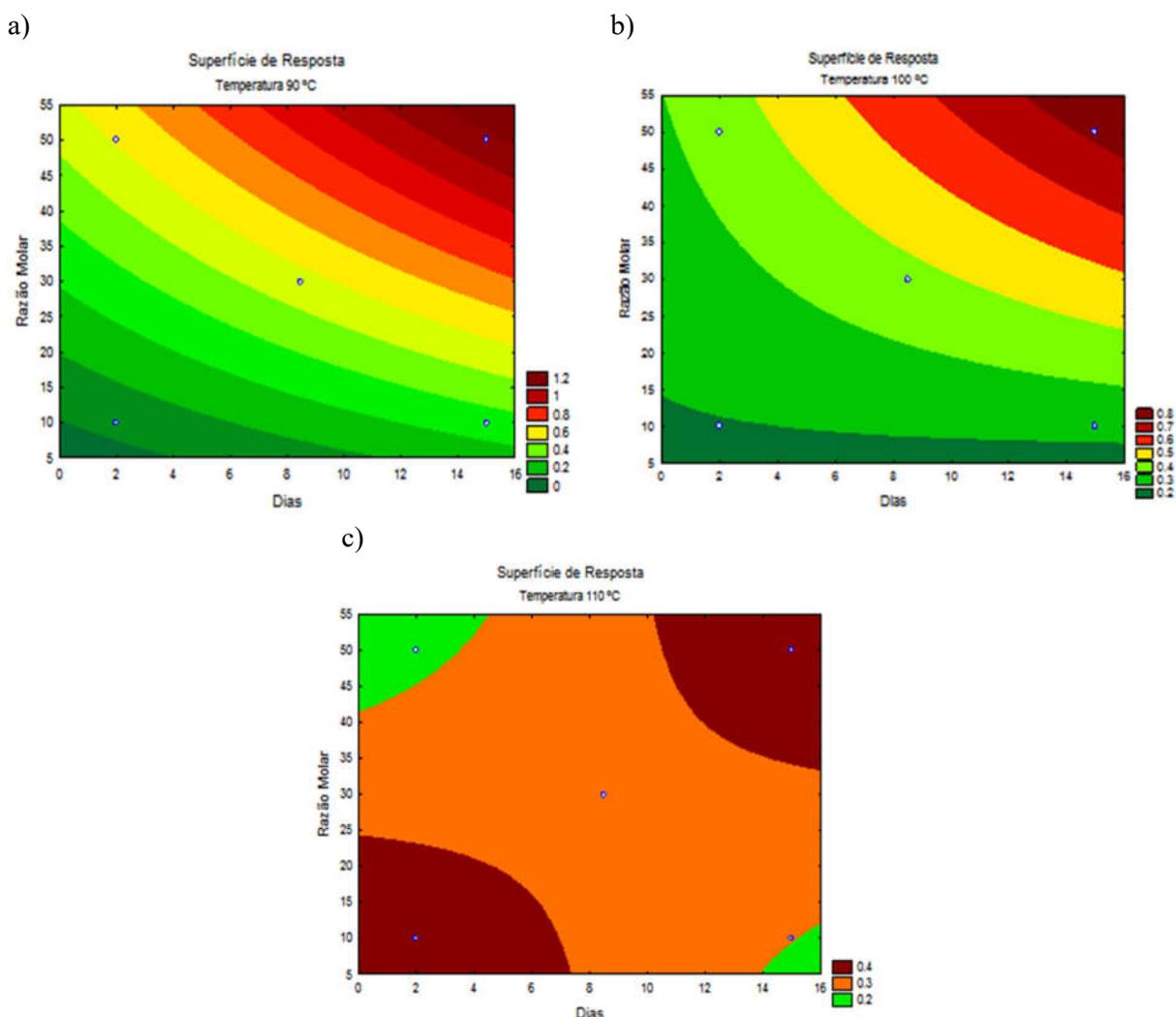


Figura 27 - Superfície de resposta para a interação razão molar x dias em Temperaturas de 90 °C (a), 100 °C (b) e 110 °C (c).

Ao se comparar os gráficos das Figuras 25, 26 e 27, um deles é diferente dos outros dois, então os 9 podem ser divididos em dois grupos com padrões distintos, o primeiro composto pelas Figuras 25b, 25c, 26b, 26c, 27a, 27b onde o efeito favorável sobre o resultado está concentrado em um dos vértices dos gráficos enquanto no outro grupo, composto pelas Figuras 25a, 26a e 27c, o efeito está concentrado em vértices opostos dos gráficos.

O primeiro grupo condiz com os efeitos principais do planejamento, sendo o aumento do tempo e da razão molar favoráveis para o resultado e o aumento da temperatura, adverso. Já o segundo grupo traz em um dos vértices o resultado esperado pelos outros gráficos e no outro vértice um resultado diferente, causado pelo efeito da densidade de empacotamento do

adsorvente, que em temperaturas mais altas, com tempo menor e razão molar menor é favorável para o sistema.

Com isso pode-se estimar dois casos para otimização do sistema, um para cada grupo de gráfico. O primeiro caso seria investigar qual seria o mínimo tempo necessário para um bom resultado mantendo temperatura baixa e razão molar alta. Já o segundo caso seria investigar se aumentar um pouco mais a temperatura melhorará o resultado pois já se pode estimar que aumentar a razão molar e tempo não são favoráveis para altas temperaturas.

## 5 CONCLUSÃO

Os 8 compostos sintetizados, sendo 4 lauratos e 4 estearatos, foram obtidos em alto rendimento bruto, variando entre 87,4% e 99,8%. Eles apresentaram evidências de serem carboxilatos de metais em estrutura lamelar, pois o surgimento de bandas referentes ao grupo carboxilato nos espectros de infravermelho e os picos de difração basal observados no difratogramas de raios X, confirmaram que os lauratos e estearatos de zinco (II), cobre (II), manganês (II) e lantânio (III) são carboxilatos lamelares.

Os resultados da interação com o semioquímico undecan-2-ona para os compostos de cobre e lantânio não foram conclusivos devido a dificuldades no processo de adsorção e extração das amostras. Os carboxilatos de manganês e zinco apresentaram interação com a undecan-2-ona, sendo o de manganês utilizado para os testes de adsorção envolvendo o planejamento fatorial. Para o laurato de manganês, pôde-se concluir, a partir das respostas obtidas no planejamento fatorial, que as condições ideais de experimento foram aquelas com temperaturas mais baixas, maior tempo de contato e equivalente molar alto.

Considerando os resultados obtidos pelo planejamento fatorial, outras investigações podem ser realizadas para se otimizar as condições de interação, seja investigando o quão baixo a temperatura pode ser ou o quão curto pode ser o tempo de contato. Com condições ótimas de experimento, um produto comercial pode ser desenvolvido pelo grupo. De um modo geral os resultados obtidos serão norteadores para os futuros trabalhos realizados pelo grupo na área.

## REFERÊNCIAS

- AKANNI, M. S. et al. The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 208, p. 1–41, 1992.
- ANTUNES, L. E. C.; JÚNIOR, C. R.; SCHWENGBER, J. E. Morangueiro. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2016.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics*, Elsevier, v. 178, n. 15-18, p. 1143–1162, 2007.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 45, p. 22407–22414, 2006.
- BATES, S. et al. Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their x-ray diffraction patterns. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 23, n. 10, p. 2333–2349, 2006.
- BEERMANN, Christopher et al. Short term effects of dietary medium-chain fatty acids and n-3 long-chain polyunsaturated fatty acids on the fat metabolism of healthy volunteers. *Lipids in health and disease*, v. 2, n. 1, p. 1-10, 2003.
- BHUTRA, e. a. Antimicrobial studies and characterization of copper surfactants derived from various oils treated at high temperatures by pda technique. *Open Pharmaceutical Sciences Journal*, v. 5, n. 1, 2018.
- BINNEMANS, K. et al. Structure and mesomorphism of neodymium (iii) alkanoates. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 39, n. 26, p. 5938–5945, 2000.
- BONER, C. Metallic soaps for thickening mineral oils. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 29, n. 1, p. 58–60, 1937.
- BOTTON, M. et al. Biologia, monitoramento e controle de lobiopa insularis (castelnau, 1840)(coleoptera: Nitidulidae) na cultura do morangueiro no rio grande do sul. *Embrapa Uva e Vinho-Circular Técnica (INFOTECA-E)*, Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho., 2014.
- CARDOSO, W. d. S.; GUSHIKEM, Y. et al. Preparação de compostos lamelares: síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. um experimento para estudantes de graduação. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2005.
- COATS, A.; REDFERN, J. Thermogravimetric analysis. a review. *Analyst*, The Royal Society of Chemistry, v. 88, n. 1053, p. 906–924, 1963.
- CONSTANTINO, V. R. et al. Intercalation compounds involving inorganic layered structures. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, SciELO Brasil, v. 72, n. 1, p. 45–50, 2000.
- COX, P. Potential for using semiochemicals to protect stored products from insect infestation. *Journal of Stored Products Research*, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 1–25, 2004.

- CUNICO, M. et al. Planejamento fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, 2008.
- DEACON, G.; PHILLIPS, R. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 227–250, 1980.
- ESPINET, P. et al. Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist. *Coordination chemistry reviews*, Elsevier, v. 117, p. 215–274, 1992.
- FAO. *Food and Agriculture Data*. 2017. <<http://www.fao.org/faostat/en/home>>. [Online; Acesso em 29 de Abril de 2019].
- FERLONI, P.; WESTRUM, E. F. Thermodynamic properties of lithium n-alkanoates. *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 64, n. 1, p. 73–78, 1992.
- IBGE. *Tabela 6619 - Número de estabelecimentos agropecuários e Quantidade produzida, por produtos da horticultura - resultados preliminares 2017*. 2017. <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6619>>. [Online; Acesso em 29 de Abril de 2019].
- JADHAV, S. et al. Copper oxide nanoparticles: synthesis, characterization and their antibacterial activity. *Journal of Cluster Science*, Springer, v. 22, n. 2, p. 121–129, 2011.
- JALARVO, N. et al. Effects of configurational changes on molecular dynamics in polyvinylidene fluoride and poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) ferroelectric polymers. *Applied physics letters*, AIP Publishing LLC, v. 107, n. 8, p. 082907, 2015.
- JOHANSSON, M. E. Granular magnesium stearate as a lubricant in tablet formulations. *International journal of pharmaceuticals*, Elsevier, v. 21, n. 3, p. 307–315, 1984.
- JR, R. R. F.; KENNEDY, G. G. 2-undecanone, a constituent of the glandular trichomes of *lycopersicon hirsutum* f. *glabratum*: effects on *heliopsis zea* and *manduca sexta* growth and survival. *Entomologia experimentalis et Applicata*, Wiley Online Library, v. 43, n. 1, p. 17–23, 1987.
- JR, W. L. B.; EISNER, T.; WHITTAKER, R. H. Allomones and kairomones: transspecific chemical messengers. *Bioscience*, American Institute of Biological Sciences Circulation, AIBS, 1313 Dolley ..., v. 20, n. 1, p. 21–21, 1970.
- LACOUTURE, F. et al. Anhydrous polymeric zinc (ii) octanoate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, International Union of Crystallography, v. 56, n. 5, p. 556–557, 2000.
- LANDAU, M. Driers and metallic soaps. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Online Library, 2000.

- LAW, J. H.; REGNIER, F. E. Pheromones. *Annual review of biochemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 40, n. 1, p. 533–548, 1971.
- LI, H. et al. Self-assembled multibilayers of europium alkanoates: structure, photophysics, and mesomorphic behavior. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 46, p. 21669–21676, 2005.
- LISBOA, F. d. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m) metílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 2010.
- L'VOV, B. V. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 386, n. 1, p. 1–16, 2002.
- MARTÍNEZ-CASADO, F. J. et al. Lead (ii) soaps: crystal structures, polymorphism, and solid and liquid mesophases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 26, p. 17009–17018, 2017.
- MEHROTRA, K.; RAWAT, M. Physico-chemical studies on manganese soaps in solid state. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 270, n. 12, p. 1232–1236, 1992.
- MERCK, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ, 2-Undecanona para síntese, 2015. Disponível em < [https://www.merckmillipore.com/Web-CH-Site/fr\\_FR/-/CHF/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA\\_CHEM-808469&DocumentType=MSD&DocumentId=808469\\_SDS\\_BR\\_Z9.PDF&DocumentUID=552922&Language=Z9&Country=BR&Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/Web-CH-Site/fr_FR/-/CHF/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-808469&DocumentType=MSD&DocumentId=808469_SDS_BR_Z9.PDF&DocumentUID=552922&Language=Z9&Country=BR&Origin=PDP) > Acesso em 5 de maio de 2021.
- MOLITERNO, A. A. C. Identificação do feromônio de agregação da broca do morangueiro: *Lopioa insularis* (castelnau, 1840)(coleoptera: Nitidulidae) e sua aplicação em testes de campo. 2017.
- MOSS, G.; SMITH, P.; TAVERNIER, D. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (iupac recommendations 1995). *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 67, n. 8-9, p. 1307–1375, 1995.
- NORA, A.; KOENEN, G. Metallic soaps. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley Online Library, 2000.
- NOWAKOWSKA, M.; WHITE, B.; GUILLET, J. Studies of the antenna effect in polymer molecules. 11. photochemical reactions of 2-undecanone solubilized in an aqueous solution of poly (sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene). *Macromolecules*, ACS Publications, v. 21, n. 12, p. 3430–3437, 1988.
- ROE, R. M. *Method of repelling insects*. [S.l.]: Google Patents, 2002. US Patent 6,437,001.
- SAPHANUCHART, W.; SAIWAN, C.; O'HAVER, J. H. Temperature effects on adsolubilization of aromatic solutes partitioning to different regions in cationic admicelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 317, n. 1-3, p. 303–308, 2008.

SCHOONHEYDT, R. A. et al. Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 71, n. 12, p. 2367–2371, 1999.

SCOTT, L.; STRACHAN, H. *Manufacture of metallic soaps*. [S.l.]: Google Patents, 1974. US Patent 3,803,188.

SEAPA- MG. *Relatórios da agricultura: Morango*. 2018. <<http://www.agricultura.mg.gov.br/index.php/2014-09-23-01-07-23/relatorios/agricultura>>. [Online; Acesso em 29 de Abril de 2019].

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SILVA, V. et al. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n. 38, p. 272–277, 2014.

SILVA, V. D.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 3, p. 821–830, 2014.

SOUZA, M. T. d. *Lobiopa insularis castelau* (coleoptera, nitidulidae): danos a campo e associação com fungos em morango. 2017.

SUEYOSHI, R. et al. Barotropic phase transition between the lamellar liquid crystal phase and the inverted hexagonal phase of dioleoylphosphatidylethanolamine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 85–88, 2006.

VOLD, R.; HATTIANGDI, G. Characterization of heavy metal soaps by x-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 41, n. 10, p. 2311–2320, 1949.

WHITMORE, W. F.; LAURO, M. Metallic soaps—their uses, preparation, and properties. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 22, n. 6, p. 646–649, 1930.

WITTING-BISSINGER, B. et al. Novel arthropod repellent, bioud, is an efficacious alternative to deet. *Journal of medical entomology*, Oxford University Press Oxford, UK, v. 45, n. 5, p. 891–898, 2008.

XU, W. et al. Superhydrophobic copper surfaces fabricated by fatty acid soaps in aqueous solution for excellent corrosion resistance. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 399, p. 491–498, 2017.

YANO, J. et al. Structural analyses of triacylglycerol polymorphs with ft-ir techniques. 1. assignments of ch<sub>2</sub> progression bands of saturated monoacid triacylglycerols. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 101, n. 41, p. 8112–8119, 1997.

ZARBIN, P. H.; RODRIGUES, M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no brasil. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 722–731, 2009.

## ANEXOS

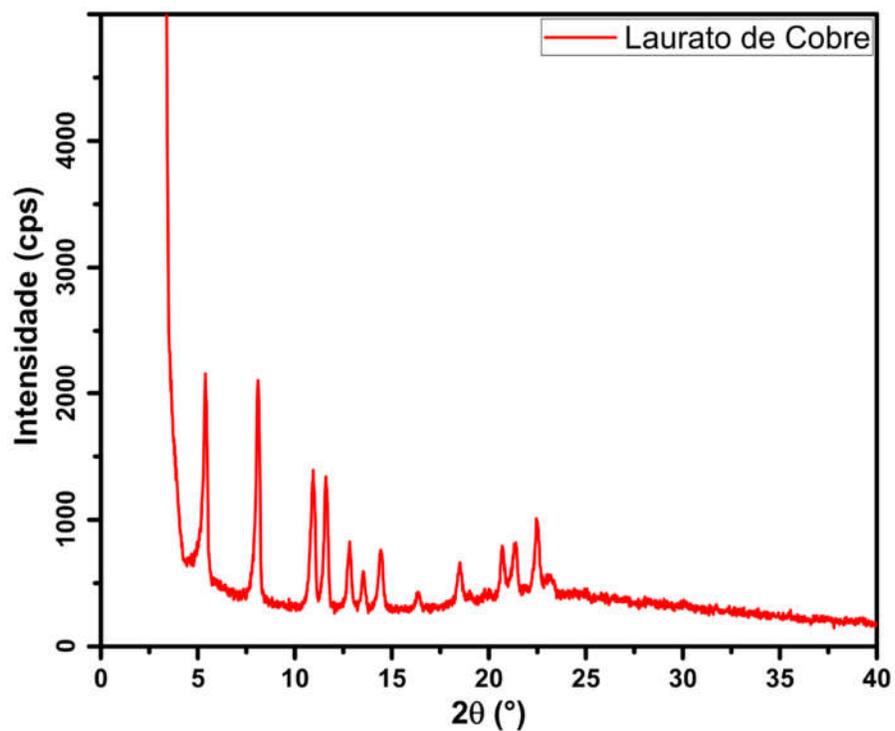


Figura 28 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de cobre

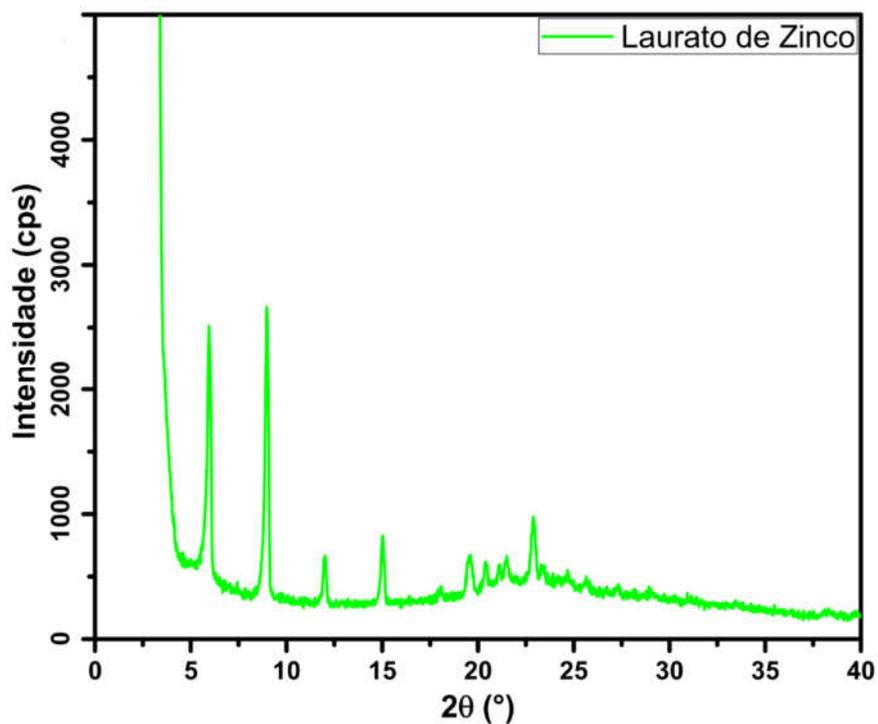


Figura 29 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de zinco

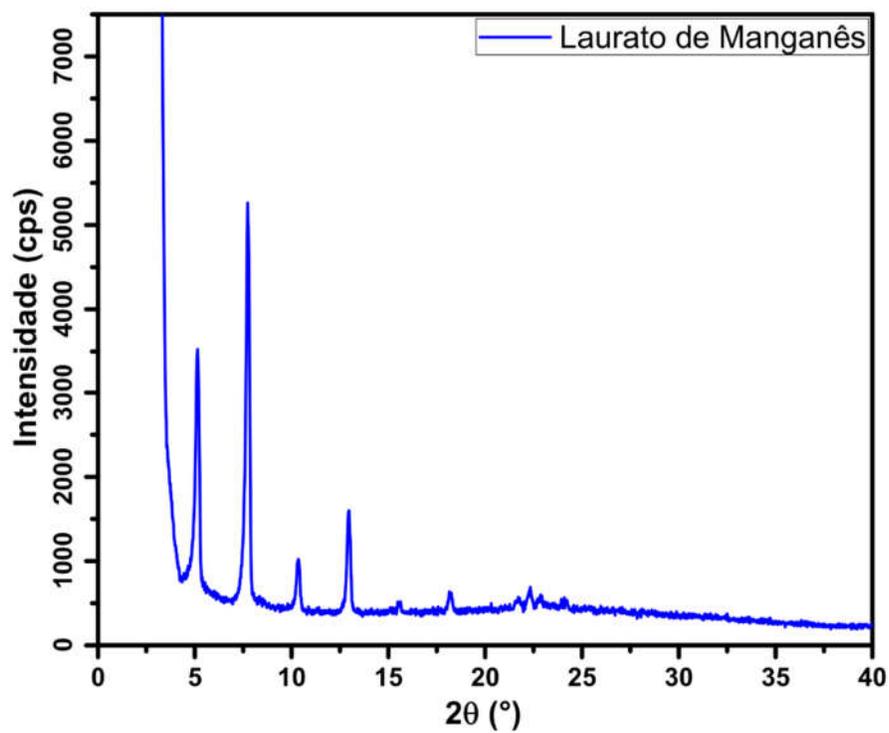


Figura 30 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de manganês.

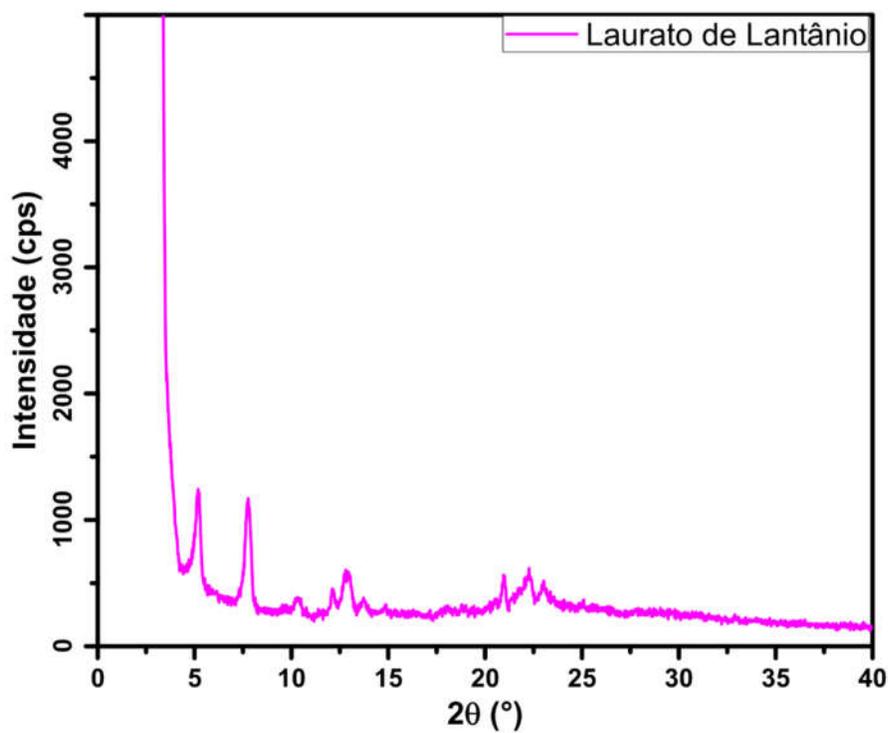


Figura 31 - Difratoograma de raios X de pó para o laurato de lantânio.

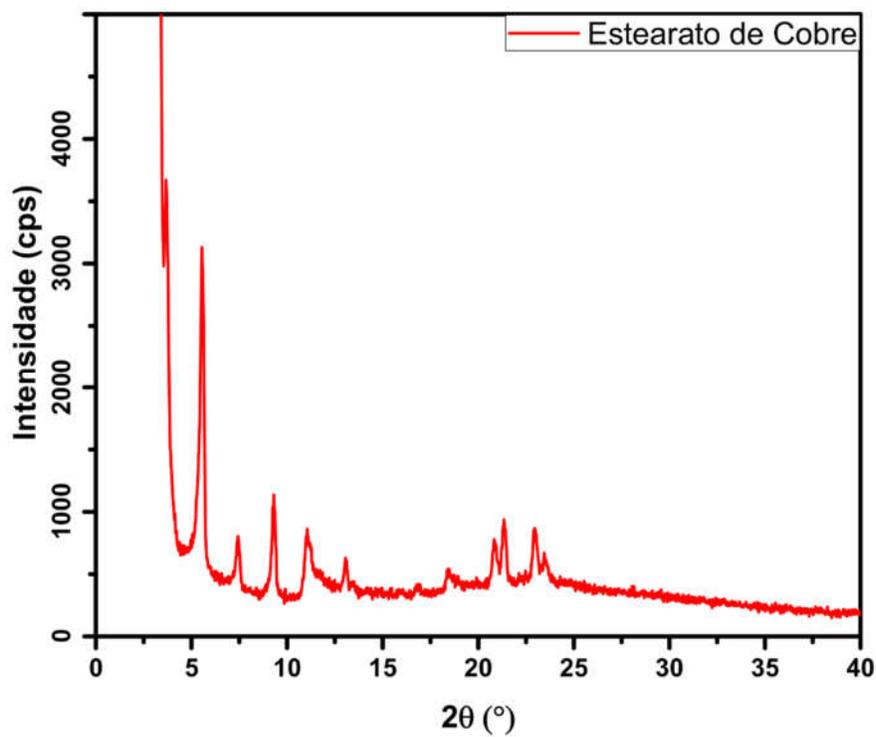


Figura 32 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de cobre.

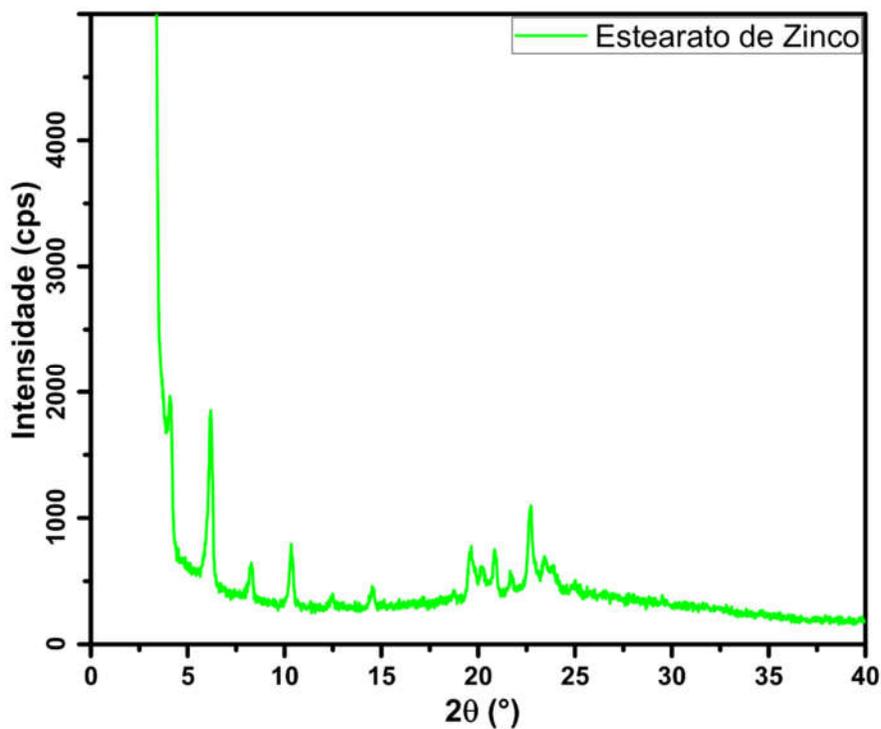


Figura 33 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de zinco

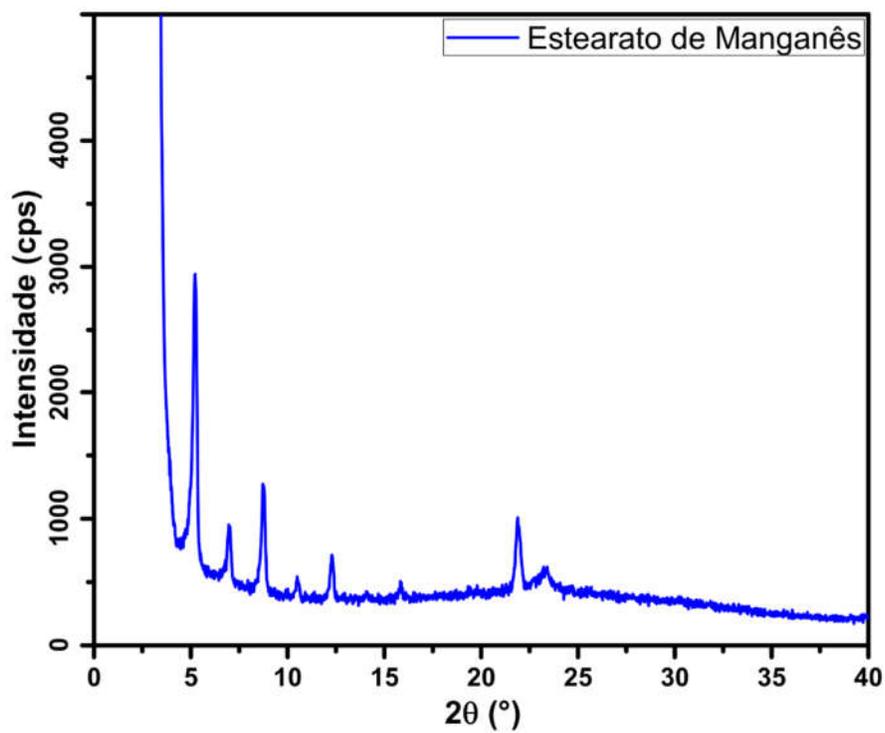


Figura 34 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de manganês.

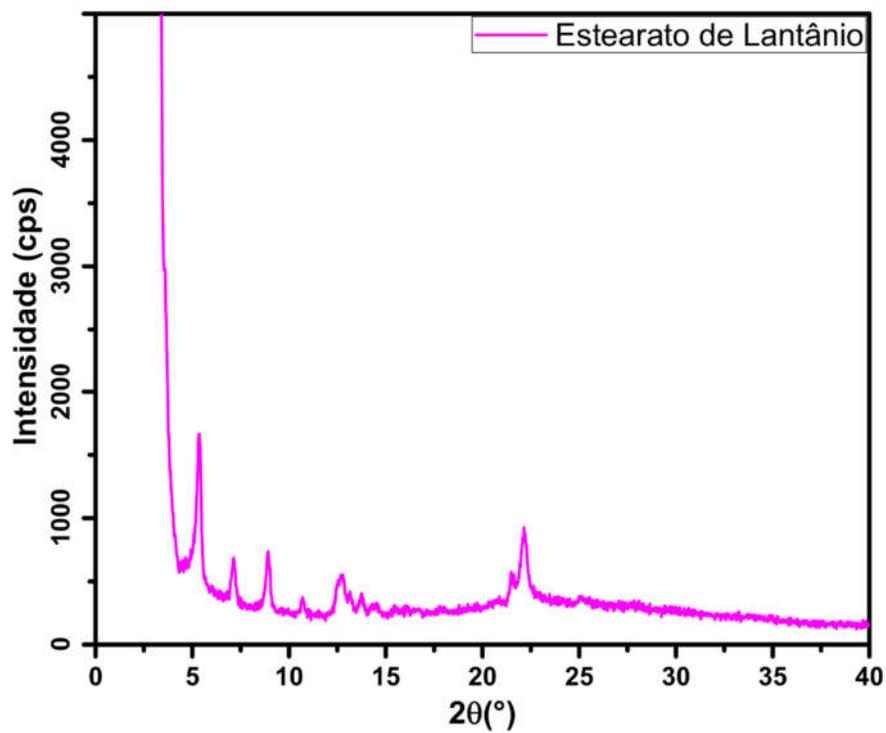


Figura 35 - Difratoograma de raios X de pó para o estearato de lantânio.



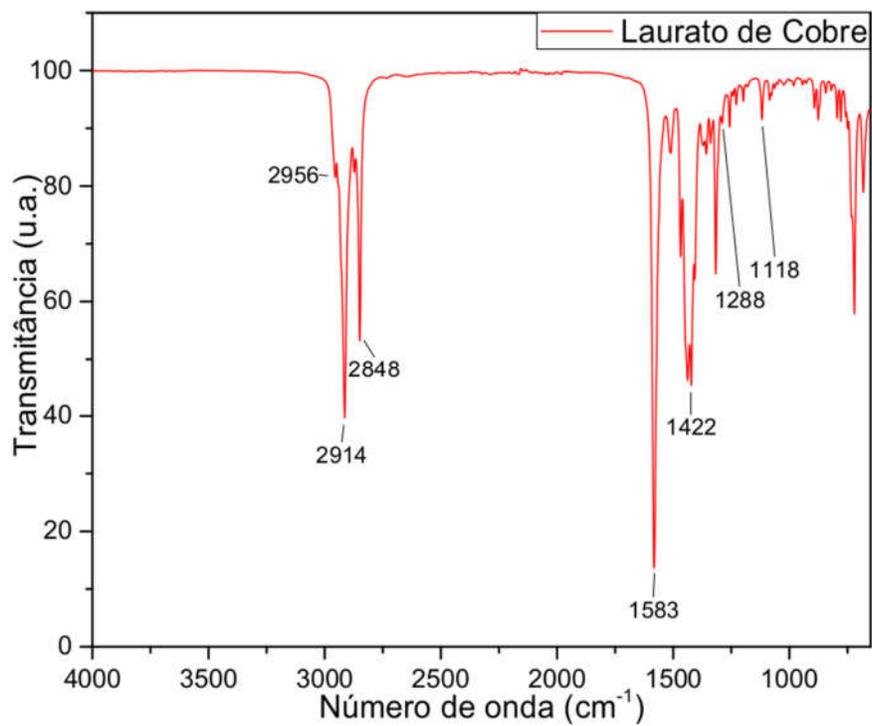


Figura 36 - Espectro FTIR do laurato de cobre.

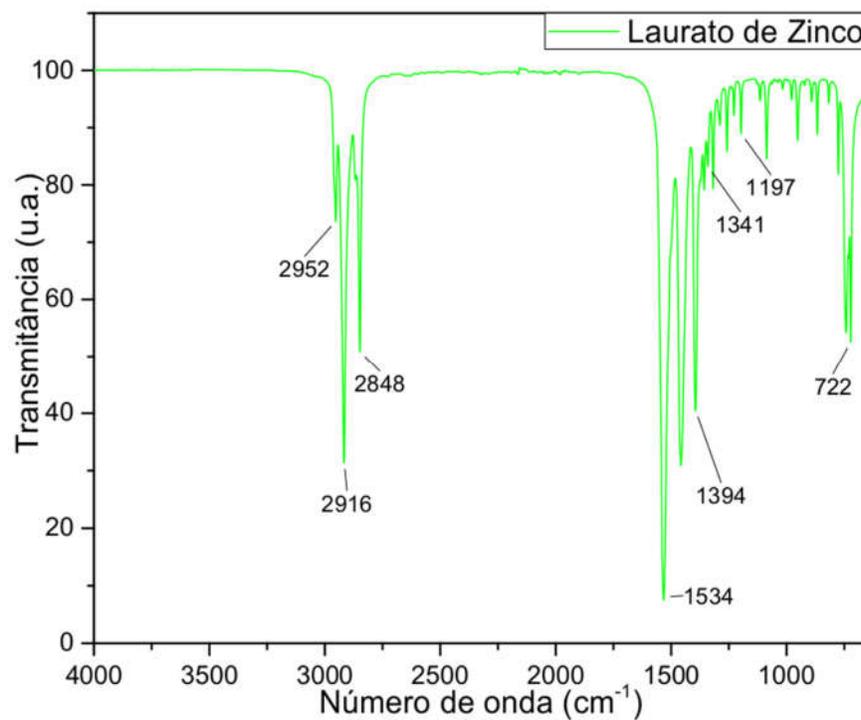


Figura 37 - Espectro FTIR do laurato de zinco.

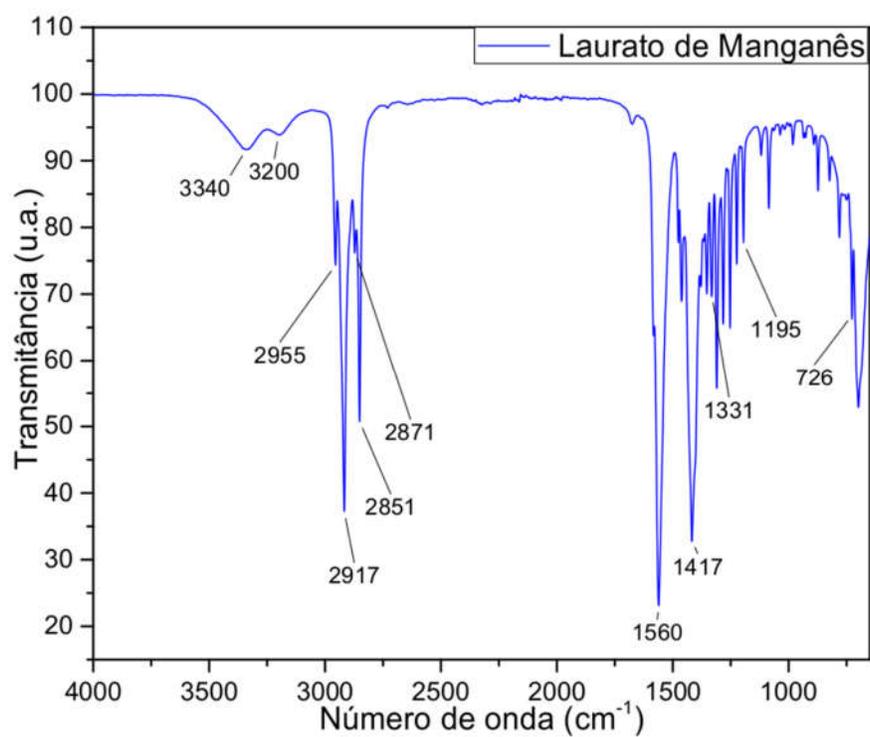


Figura 38 - Espectro FTIR do laurato de manganês.

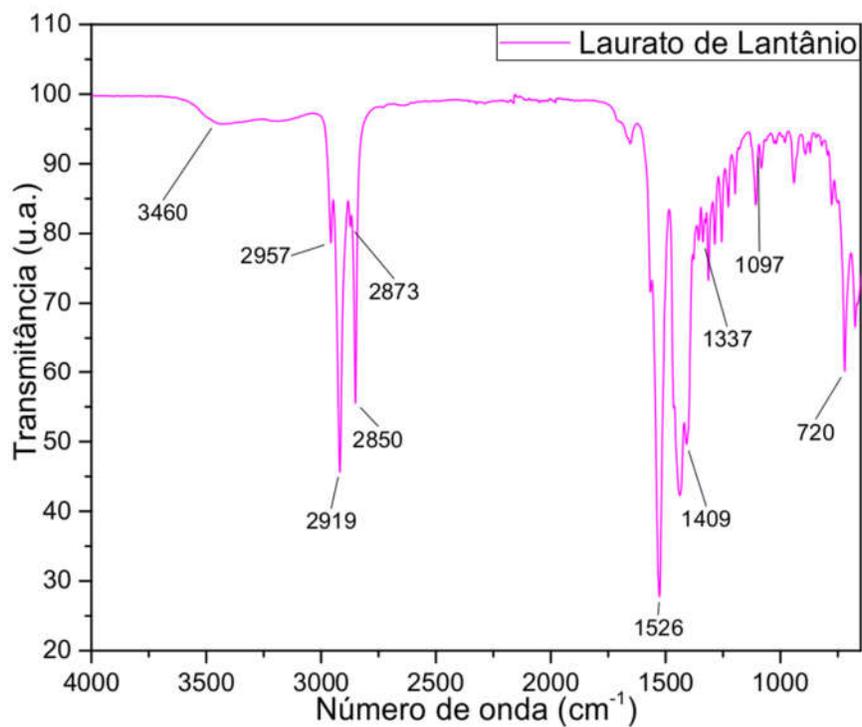


Figura 39 - Espectro FTIR do laurato de lantânio.

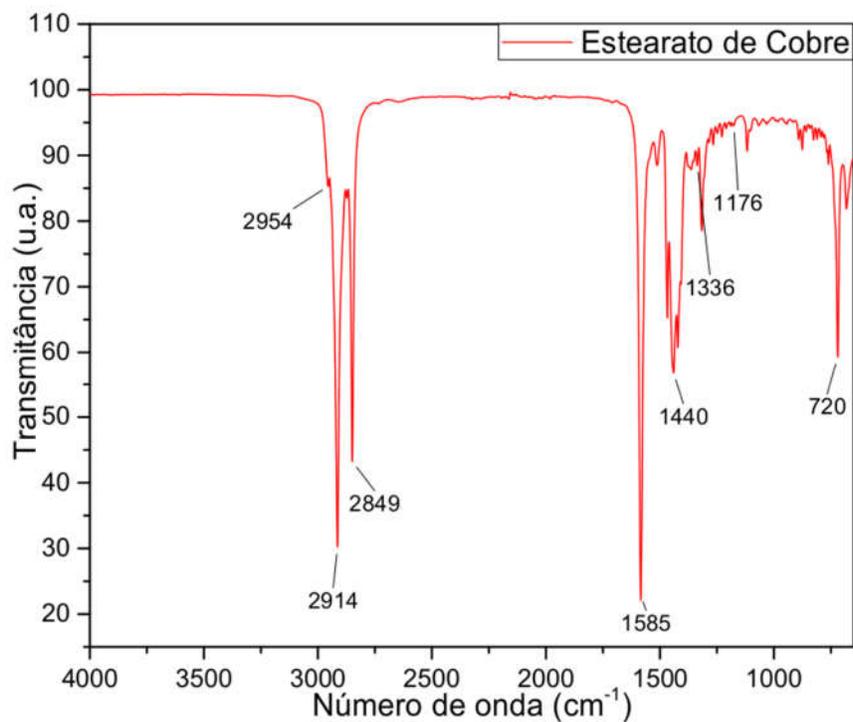


Figura 40 - Espectro FTIR do estearato de cobre.

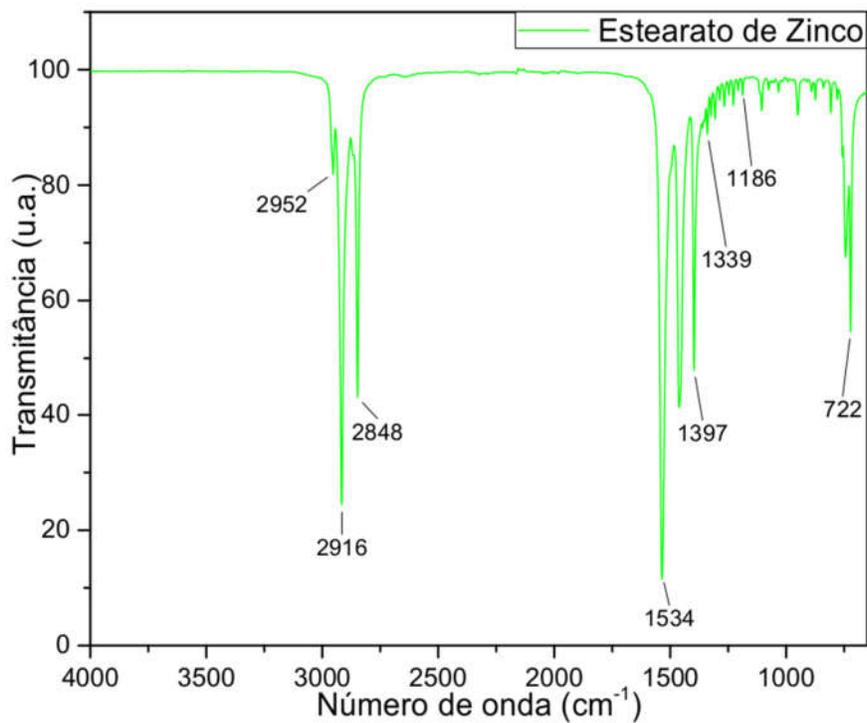


Figura 41 - Espectro FTIR do estearato de zinco.

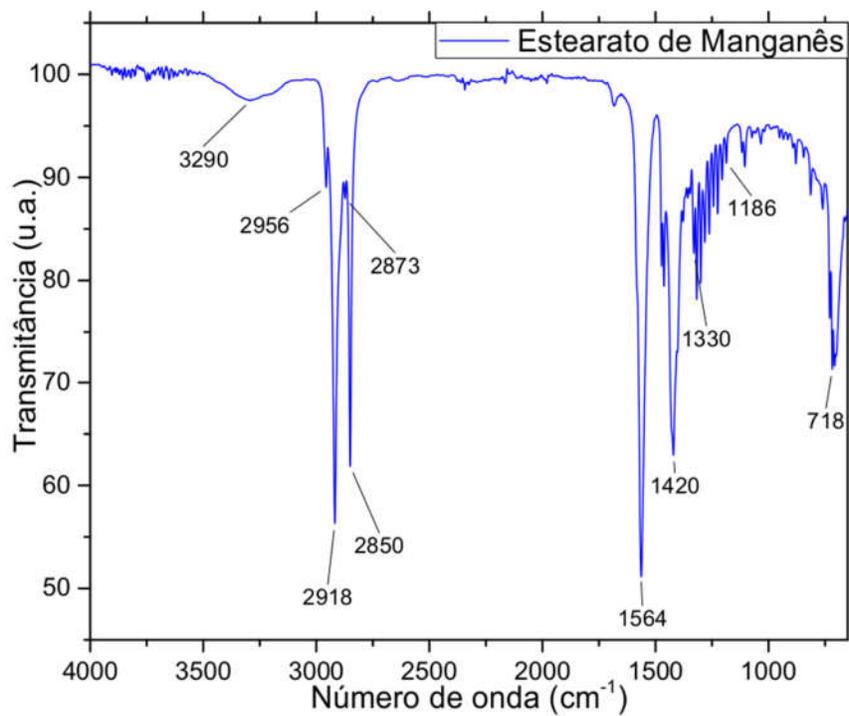


Figura 42 - Espectro FTIR do estearato de manganês.

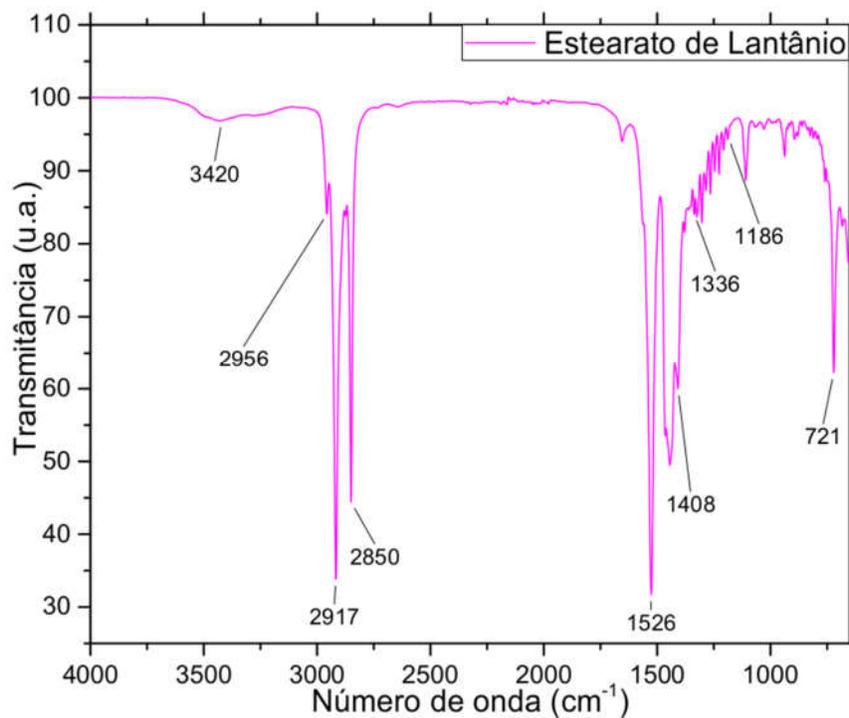


Figura 43 - Espectro FTIR do estearato de lantânio.

Curva de calibração:

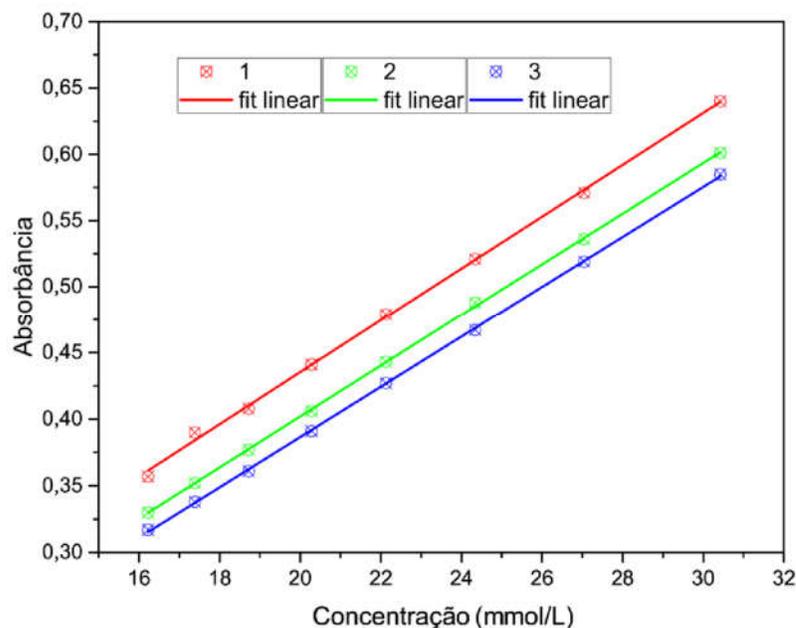


Figura 44 - Curva de calibração de undecan-2-ona em heptano

O resultado da curva de calibração gerou três curvas bem distintas, com coeficientes angulares muito similares, 0,01959 ( $r^2=0,9987$ ) para a primeira curva, 0,01915 ( $r^2=0,9997$ ) para a segunda e 0,01888 ( $r^2=0,9997$ ) para a terceira. Os valores de  $r^2$  ou coeficiente de determinação das curvas indicam que a reta obtida se ajusta muito bem aos valores obtidos nos experimentos pois são números próximos a 1. Com isso o valor utilizado para a determinação da concentração de undecan-2-ona nas matrizes testadas foi a média entre tais coeficientes (0,01891).

Tabela 9 - Dados ANOVA obtidos pelo software Statistica 7.

	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
Curvatura	0.010444	1	0.010444	2.67421	0.200501
Dias	0.083163	1	0.083163	21.29382	0.019149
Temp.	0.071873	1	0.071873	18.40287	0.023286
Razão Molar	0.205300	1	0.205300	52.56663	0.005413
Dias x Temp.	0.071994	1	0.071994	18.43385	0.023234
Dias x Razão Molar	0.059006	1	0.059006	15.10846	0.030183
Temp. x Razão Molar	0.217683	1	0.217683	55.73712	0.004976
Falta de ajuste	0.026114	1	0.026114	6.68646	0.081368
Erro puro	0.011717	3	0.003906		
Total	0.757294	11			