

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

SÂNGELA FERREIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA N-3-METILBUTILACETAMIDA,
COMPONENTE DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *Bactrocera Carambolae* (Diptera:
Tephritidae)**

Maceió

2022

SÂNGELA FERREIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA N-3-METILBUTILACETAMIDA,
COMPONENTE DO FEROMÔNIO SEXUAL DE *Bactrocera Carambolae* (Diptera:
Tephritidae)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à banca examinadora da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de bacharel em química.

Orientador: Dr. Vanderson Barbosa Bernardo

Maceió

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586s Silva, Sângela Ferreira da.
Síntese e caracterização da N-3-metilbutilacetamida, componente do feromônio sexual de *Bactrocera carambolae* (Diptera: Tephritidae) / Sângela Ferreira da Silva. – 2022.
44 f. : il., tabs. color.

Orientador: Vanderson Barbosa Bernardo.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 41-44.

1. *Bactrocera carambolae*. 2. Moscas-das-frutas - Controle. 3. Agroindústria. 4. Feromônios. I. Título.

CDU: 577.19



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 25/05/2022

2. Aluno / matrícula: Matrícula: Sângela Ferreira da Silva/ 17112944

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: Vanderson Barbosa Bernardo / IQB

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>Vanderson Barbosa Bernardo</u>	(Presidente)	Nota: <u>9,0</u>
<u>José Leandro da Silva Duarte</u>	(1º avaliador)	Nota: <u>10,0</u>
<u>Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira</u>	(2º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
_____	(3º avaliador)	Nota: _____

5. Título do Trabalho: síntese e caracterização da N-3-metilbutilacetamida, componente do feromônio sexual de *Bactrocera carambolae* (Diptera: Tephritidae)

6. Local: sala virtual - <https://meet.google.com/kah-yiuy-mxt>

7. Apresentação: Horário início: 9:02 Horário final: 9:22
Arguição: Horário início: 9:22 Horário final: 10:00

8. Nota final: 9,5

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 20 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 40 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 25 de Fevereiro de 2022

Documento assinado digitalmente



Vanderson Barbosa Bernardo
Data: 25/02/2022 10:41:21-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Presidente: _____

Documento assinado digitalmente



Jose Leandro da Silva Duarte
Data: 25/02/2022 11:34:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

1º Avaliador: _____

Documento assinado digitalmente



Leonardo Mendonca Tenorio de Magalhaes Oliv
Data: 25/02/2022 12:06:13-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

2º Avaliador: _____

3º Avaliador: _____

Candidato: _____

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me permitido chegar até aqui, pois sem ele nada poderia fazer e por todo o cuidado para comigo em todas as áreas da minha vida.

Aos meus pais, irmã, avó por todo amor, oração, compreensão, ensinamento e exemplo de caráter, persistência e fé.

As amizades que construí durante e antes de minha graduação por toda ajuda e ensinamentos, e em especial às minhas queridas amigas Ellen dos Santos e Karla Gabriella que são um instrumento de benção na minha vida por toda a amizade e apoio.

Ao professor Dr. Vanderson Barbosa Bernardo, meu orientador como fonte de aprendizado inestimável, por toda a paciência e dedicação e disponibilidade em ensinar sempre que o procurei com dúvidas. A toda equipe do Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais – Lpqrn que foram primordiais para o meu aprendizado, e colaboração durante grande parte do meu percurso da graduação, e principalmente ao professor Euzébio Goulart, por ter me dado a oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa.

A todos que participaram de forma direta e indiretamente de todo o meu percurso na graduação e que contribuíram em meu processo de conhecimento.

Dedico esse trabalho a minha família que me incentivou e me apoio em cada etapa da minha vida, que me educou e me ensinou a ser persistente e corajosa em tudo que eu me propor para fazer, a todos as amizades que construí durante a graduação, e a todos os professores que contribuíram como fonte de inspiração e no processo aprendizado.

RESUMO

A mosca-das-frutas é um complexo que compõe cerca de 500 gêneros, dos quais 50 são encontradas no Brasil, que tem por destaque a *Bactrocera*, *Ceratitis*, *Anastrepha*, *Dirioxa* e *Toxotrypana*. As pragas do gênero *Bactrocera* possuem importância na área do agronegócio, com cerca de 30 plantas hospedeiras, além da rápida expansão nas plantações, por serem pragas que não possuem predadores específicos para seu controle ecológico, visto que não são de origem brasileira, além disso, encontram condições ambientais propícias para proliferar no plantio de grande e pequeno porte. Ainda não existem feromônios sintéticos encontrados no mercado, o controle é feito por via de inseticidas, entre outras técnicas, porém possui registros rigorosos para evitar que se alastre. Com o uso de feromônios como estratégia de controle e monitoramento da praga *Bactrocera carambolae*, mais conhecida por mosca-da-carambola, estudada neste trabalho, é uma técnica de custo benefício para o ambiente, por não agredir e não deixar resíduos em frutas que são produzidas para o consumo externo e interno do país. Entre os três feromônios encontrados das espécies mosca-da-carambola, visou-se a síntese e caracterização da N-3-metilacetamida, por ser, conforme a literatura, um feromônio que emite respostas significativas de comunicação. A rota sintética proposta para a formação da molécula N-3-metilacetamida usa metabólitos primário (o aminoácido L-leucina) e secundário (o terpenoide *R*-carvona) como materiais de partida e resultou em um rendimento global de 45,66%. Tem-se ainda a perspectiva de otimização da metodologia para chegar ao produto com maiores proporções e possibilitar a realização de testes em campo para efetuar com veracidade a aplicabilidade. Para a determinação de todas as etapas da rota foi utilizado nas técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa, Ressonância Magnética Nuclear, nos quais identificaram o produto final (N-3-Metilbutilacetamida) sem interferentes, logo sem a necessidade de técnicas de isolamento e purificação, comprovando ser positiva a rota sintética imposta.

Palavras Chaves: *Bactrocera Carambolae*, Moscas-das-frutas, agronegócio, controle e feromônios.

ABSTRACT

The fruit fly is a complex that comprises about 500 genera, from which 50 are found in Brazil, highlighted by *Bactrocera*, *Ceratitis*, *Anastrepha*, *Dirioxa* and *Toxotrypana*. The pest of the genus *Bactrocera* is important to agribusiness, it has about 30 host plants, and presents a rapid expansion in plantations, due to pests not having specific predators for their ecological control, since they are not originally from Brazil. They also encountered in our country ideal environmental conditions to thrive both in large and small plantations. There are still no synthetic compounds found on the market to eradicate the insect population, the control is done through the use insecticides, but the is not enough to prevent it from spreading. However, the use of pheromones as a strategy for controlling and monitoring the pest *Bactrocera carambolae*, better known as star fruit fly, in this work, is a cost-effective technique for the environment, as it does not harm and does not leave residues on fruits that are for foreign and domestic consumption. Among the three pheromones found in the star fruit fly species, we aimed to synthesize and characterize the N-3-Methyl-Acetamide, as it is, according to the literature, a pheromone that emits significant communication responses. The synthetic route proposed for the formation of the molecule N-3-Methyl Acetamide employ primary (amino acid leucine) and secondary (terpenoids *R*-carvone) metabolites as starting materials and accomplished 45,66% global yield. There is also the perspective of optimizing the method to reach the product in higher proportions and allow us to test the compound attractiveness in the field. To determine all the steps of the route was used in the techniques of Gas Chromatography coupled to the Mass Spectrometer and Nuclear Magnetic Resonance were applied. in which they identified the final product (N-3-Methylbutylacetamide) without interfering, thus without the need for isolation and purification techniques, proving to be positive the synthetic route imposed.

Keywords: *Bactrocera carambolae*, fruit flies, agribusiness, control and pheromones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição geográfica de <i>Bactrocera carambolae</i>	17
Figura 2. O macho e fêmea da espécie <i>Bactrocera carambolae</i>	18
Figura 3. A) Cabeça. B) Cabeça e escutelo. C) Abdômen. D) Asa.	18
Figura 4. Ciclo de vida Moscas-das-frutas.....	19
Figura 5. A) Pouso para oviposição. B) Larvas da <i>B.carambolae</i> . C) Danos causados por larva <i>B.carambolae</i>	23
Figura 6. Armadilha usada para monitoramento em campo.....	24
Figura 7. Composto ativo da espécie <i>Bactrocera carambolae</i>	26
Figura 8. Cromatogramas gasosos de emissão volátil de machos de <i>Bactrocera carambolae</i> encontrados por Wee e Tan (2005)	27
Figura 9. A rota sintética descrita foi realizada para a obtenção do feromônio da <i>Bactrocera carambolae</i>	29
Figura 10. Cromatograma e espectro de massas da <i>R</i> -Carvona.....	31
Figura 11. Cromatograma mistura reacional na primeira etapa e espectro de massas da imina.....	32
Figura 12. Cromatograma e espectro de massas N-3-metilbutilacetamida.....	33
Figura 13. Espectro de RMN de ¹ H da N-3-MetilButilAcetamida.	34
Figura 14. Espectro de RMN de ¹³ C da N-3-MetilButilAcetamida	36
Figura 15. Espectro DEPT135 N-3-MetilButilAcetamida.....	37
Figura 16. A) Espectro HSQC N-3-MetilButilAcetamida. B) Espectro HSQC - Expansão N-3-MetilButilAcetamida	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Países que registram a presença de <i>B. Carambolae</i>	16
Tabela 2. Funções dos ferômonios na comunicação intraespecífico.....	25
Tabela 3. Dados NMR ^1H e ^{13}C , HSQC da N-3-Metilbutilacetamida.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BuOH - butanol

HCl – Ácido clorídrico

d- Duplete

ActOEt – acetato de etila

s- Simpleto

m- Multiplete

DCM – diclorometano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1Objetivos Gerais	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 Mosca-das-frutas espécie <i>Bactrocera Carambola</i>	15
3.2 Descrição e biologia <i>Bactrocera carambolae</i>	17
3.3 Plantas Hospedeiras	20
3.4 Importância econômica das plantas hospedeiras (primárias e secundárias) – fruticultura.....	20
3.5 Regiões de ataque da praga com prejuízo econômico relevante	22
3.6 Estratégias de controle da mosca-da-carambola	23
3.6.1 Medidas quarentenárias	24
3.6.2 Métodos mecânicos	24
3.6.3 Métodos culturais	25
3.6.4 Métodos de detecção e inspeção	25
3.7 A importância da comunicação química para os insetos (ferômonios)	25
3.8 Feromônios mediadores da espécie <i>B. Carambolae</i>	26
3.9 A síntese na produção de feromônios	27
4. METODOLOGIA.....	29
4.1 Sínteses do componente feromonal da <i>B. carambolae</i>	29

4.2	Preparação da N-3-metilbutilacetamida	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Síntese do componente do feromônio da <i>Bactrocera carambolae</i>.....	31
5.2	Síntese do N-3-metilbutilacetamida – GC-MS.....	31
5.3	Síntese do N-3-metilbutilacetamida –RMN.....	34
6	CONCLUSÃO.....	40
	REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

A mosca-das-frutas possui uma variedade de insetos-pragas que atingem culturas de frutíferas e não-frutíferas, insetos esses pertencentes à família Tephritidae que está em maior número na ordem díptera, possui cerca de 4000 espécies, divididas entre 500 gêneros, com cerca de 200 espécies de importância para o ramo do agronegócio. Destes cerca de 50 gêneros são encontrados no território brasileiro, destacando-se a *Bactrocera*, *Ceratitidis*, *Anastrepha*, *Dirioxa* e *Toxotrypana* (PARANHOS, B.J. 2008), possivelmente ainda possui espécies não registradas. Os estudos sobre tais moscas-das-frutas ainda são limitados a descrições, ocorrência e identificação de suas plantas hospedeiras.

Apenas com a chegada do inseto-praga conhecido vulgarmente por mosca-da-carambola ao estado de Amapá, por volta de 1996, houve a intensificação de pesquisas, e execução de programas para a erradicação, que na época foi coordenado pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), com o auxílio da Rede Amazônica de Pesquisa sobre Moscas-das-Frutas, liderado pela Embrapa Amapá, para que desse modo impedisse a migração da espécie do gênero *Bactrocera* para outros estados do Brasil (ZUCCHI *apud* SILVA *et al.*, 2011).

Embora classificada com importância quarentenária A₂ na fruticultura brasileira, o gênero *Bactrocera*, apresenta uma única espécie a *Bactrocera carambolae*, em que se computa cerca de 20 a 30 plantas hospedeiras nas regiões do Brasil, que pode utilizar como alimento a polpa do fruto durante os três estágios larvais, e tais frutas infestadas não devem ser transportadas a outros estados principalmente se estiverem embalados como frutas frescas (KNIGHT, 2000).

Com o monitoramento para avaliar o grau de infestação de focos e os pontos de entrada das moscas-das-frutas, em destaque a *B. carambolae*, são conhecidas algumas técnicas para esse trabalho de controle como a aniquilação de machos, destruição de plantas hospedeiras, a elaboração de certificados fitossanitários e expedições de permissão de trânsito para materiais vegetais, instalação e acompanhamento das populações de *B. carambolae* ao utilizar armadilhas de catação, às destruição de flores e frutos atacados e caídos no solo, uso de armadilhas com feromônios (LEMOS *et al.*, 2006).

Portanto, estes dados comprovam que a mais eficiente e econômica forma de prevenção para impedir a disseminação de *B. carambolae* no Brasil e no mundo é o controle, o qual será alcançado através da adoção de um programa bem-planejado e conduzido utilizando-se as

tecnologias do Manejo Integrado de Pragas (MIP) disponíveis, assim como de algumas das medidas acima destacadas (LEMOS *et al.*, 2006).

Além disso, é necessário destacar que os agroquímicos também são utilizados para a erradicação de espécies pragas em colheitas, porém desencadeiam uma série de impactos ambientais e de intoxicações humanas e pode ocorrer ainda com o uso intensivo a resistência da praga naquele local. De acordo com o Instituto de Saúde Coletiva da Universidade Federal da Bahia a (SANTANA *et al.*, 2012), é indicado a ocorrência de mais de 2.052 óbitos por intoxicação por agrotóxico no país por volta de 2000-2009 (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Portanto, o principal e mais eficaz meio para a proteção da produção e dos agricultores seria o uso das técnicas oferecidas pelo manejo de pragas para evitar a reprodução e, conseqüentemente, reduzir os danos ambientais acentuados a saúde humana. Um desses meios conhecidos seria o uso de produto sintético, caracterizados por utilizar feromônios para interromper a comunicação intraespecífico de insetos-pragas.

Dessa maneira, sintetizar compostos ativos expelidos por estas espécies seria útil como fonte de controle e monitoramento de pragas agrícolas que são consideradas uma das principais lacunas para aumentar a exportação de frutas a países ricos, já que o Brasil possui potencial, sendo o 3º maior produtor do mundo.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar um dos constituintes do feromônio da espécie *Bactrocera Carambolae*, usados para controlar e monitorar espécies nocivas de importância econômica agrícola.

2.2 Objetivos específicos

- Descrever aspectos da biologia *Bactrocera Carambolae* eficientes,
- Sintetizar a N-3-Metilbutilacetamida por uma rota eficiente e sustentável;
- Caracterizar o produto sintético por CG-EM e RMN, ^1H e ^{13}C .

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Mosca-das-frutas, espécie *Bactrocera Carambolae*

As moscas-das-frutas são conhecidas por pertencer à família Tephritidae, que tem por característica as larvas se desenvolverem no interior do fruto, tragando a polpa, formando galerias, que aceleram a maturação e, conseqüentemente a queda prematura dos frutos, tornando-o inviável ao consumo e a exportação. Está inserida entre importantes pragas, em virtude do prejuízo à fruticultura brasileira, por serem pragas de rápida expansão causando na produção, danos parciais ou totais a economia do agronegócio (Morgante *apud* Corsato, 2004).

A família Tephritidae apresenta uma extensa distribuição geográfica, dominante na região Neotropical, identificando-se cerca de 4000 espécies agrupadas em média em 500 gêneros (Norrbom *apud* Corsato, 2004), dos quais apenas cinco possuem importância econômica, em destaque o gênero *Bactrocera*, representado por uma única espécie, a *Bactrocera carambolae*, apesar do nome “mosca-da-carambola” não estar restrito a essa única planta hospedeira, mas a uma gama de frutíferas e não frutíferas, que são divididas por importância primária e secundária.

Essa espécie é nociva a cerca de 100 espécies de vegetais, cultivadas em diferentes partes do mundo, no entanto, no Brasil estimam-se entre 20 e 30 hospedeiras (KNIGHT, 2000; MALAVASI, 2001). Em 2001, a mosca-da-carambola apresentou o status regulatório de praga quarentenária A2 para o Brasil pelo COSAVE (Comitê de Sanidade Vegetal do Cone Sul), ou seja, apresenta distribuição limitada em uma área onde é oficialmente controlada (OLIVEIRA et al., *apud* SILVA 2010).

A mosca-da-carambola é uma das pragas que compõem o complexo das moscas-das-frutas-oriental (complexo *Bactrocera dorsalis*), proveniente da Indonésia, Malásia e Tailândia entre outros países relatos na Tabela 1, visto que nenhum controle inicial foi tomado na época, devido a uma errônea identificação taxonômica, e com o agravante da grande circulação das pessoas no continente e a falta de fundos e de coordenação de atividades na comunidade internacional ocasionaram a expansão desse organismo na região.

Surgiu no Brasil por volta de 1996, sendo a única espécie do gênero no país, introduzida no município de Oiapoque, na região fronteira entre a Guiana Francesa e Brasil,

localizada no norte do Estado do Amapá (KNIGHT, 2000 *apud* LEMOS et al. 2006). Após algum tempo, houve o ataque delas, no Pará e em Roraima. No mesmo ano, foi oficialmente declarada presente no País e está sob controle oficial por meio do Decreto 2226/1997(RICARDO, 2013). A tabela 1 mostra os países onde a praga já foi encontrada

Tabela 1. Países que registram a presença de *B. carambolae*

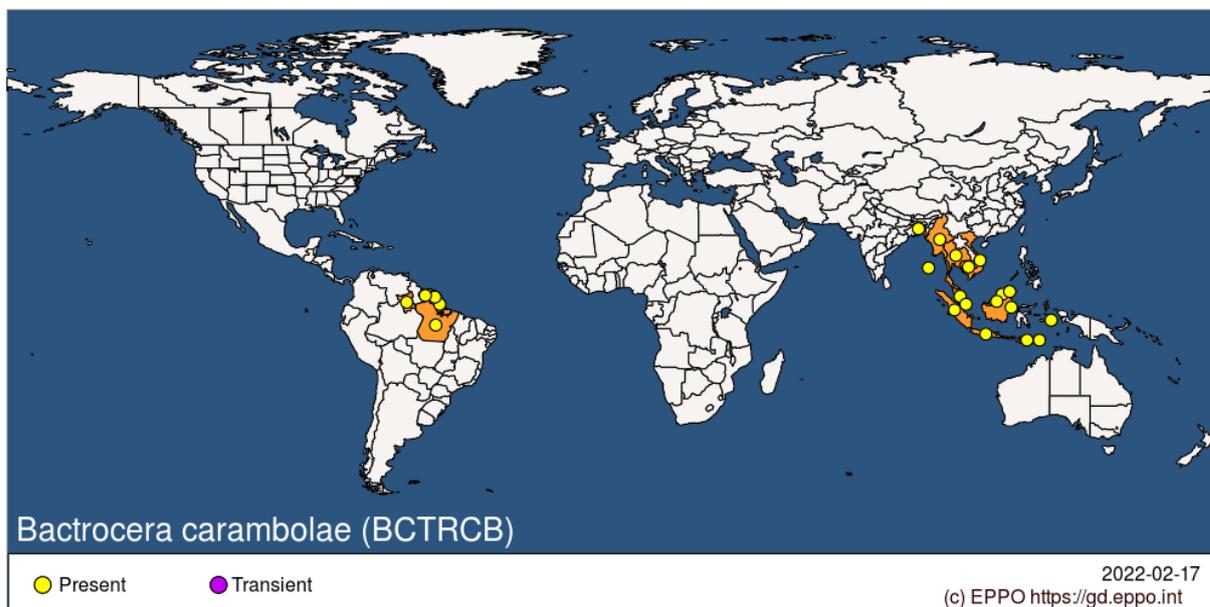
Região	País (Municípios)
América do Sul	Brasil:(Amapa, Pará e Roraima)
	Guiana Francesa
	Suriname
Ásia	Índia (Ilhas Andaman e Nicobar)
	Indonésia: (Java, Kalimantan, Maluku, Nusa Tenggara, Sumatra)
	Tailândia
	Vietnã
	Malásia (Sabah, Sarawak, Oeste),
	Bangladesh, Brunei Darussalam, Camboja, Timor Leste.

Fonte: Autora, 2022.

Relatam-se no mapa global abaixo (Figura 1) os pontos de ocorrência de populações *Bactrocera*. O mapa indica também que após ser registrada nas regiões, as

espécies ainda continuam presentes, ou seja, as zonas de possuem condições ambientais favoráveis para a permanência da espécie praga.

Figura 1: Distribuição geográfica de *Bactrocera Carambolae*



Fonte: EPPO (2022) *Bactrocera carambolae*. Fichas de dados da EPPO sobre pragas recomendadas para regulamentação. Disponível. <https://gd.eppo.int>.

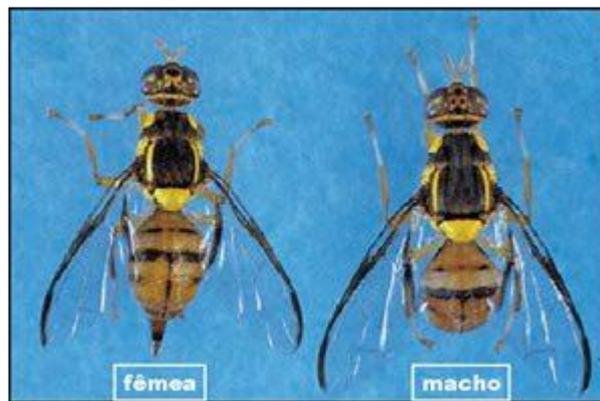
A distribuição geográfica de onde se encontram tais moscas-das-frutas é de grande valia para o estabelecimento de medidas de controle, por meio da classificação da espécie como nociva à cerca de 30 plantas hospedeiras, o que apresenta riscos à atividade socioeconômica do país. Apesar dos inúmeros locais citados, a praga apresenta potencial de adaptação às outras regiões do Brasil que possuem condições de temperatura e umidade favoráveis ao desenvolvimento da espécie, além da disponibilidade de frutos hospedeiros (PESSOA *et al.*, 2016), assim coloca a fruticultura em risco (LIMA *et al.*, 2018).

3.2. Descrição e biologia *Bactrocera carambolae*

Na fase adulta da *Bactrocera carambolae* (Figura 3) apresenta os seguintes caracteres para a sua classificação, em média possui 8 mm de comprimento, e apresenta na região superior do tórax coloração negra, o mesonoto com duas faixas longitudinais amarelas, escutelo amarelo, abdome amarelado e marcado por listras negras, que formam um “T”, tanto o macho quanto a fêmea. De acordo com MALAVASI (2001), em condições consideradas ideais de (26° C e 70% de UR), tem como informação sobre a espécie que o período embrionário dura de 1 a 2 dias, a fase larval de 6 a 9 dias e a fase de pupa de 8 a 9 dias. Em que logo após emergir

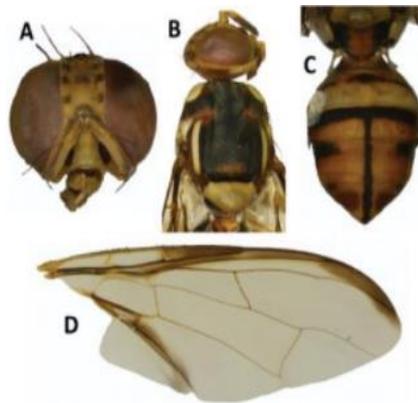
(passar do estado larval para fase adulta) e obter a expansão plena de suas asas, os adultos iniciam a atividade de voo. A figura 2 mostra os a diferença entre machos e fêmeas da espécie e a figura 3, as partes da anatomia do inseto.

Figura 2. O macho e fêmea da espécie *Bactroceracarambolae*



Fonte: IDARON, (2019).

Figura 3. A) Cabeça. B) Cabeça e escutelo. C) Abdômen. D) Asa.



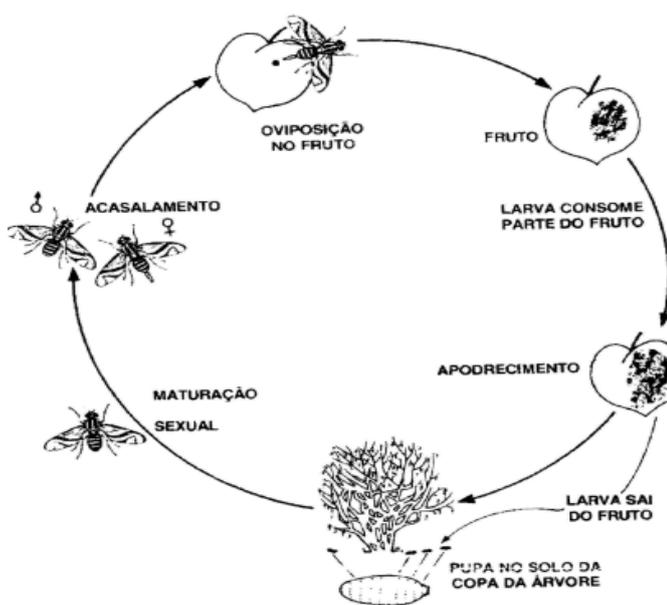
Fonte: LEBLANC et al. (2019).

O tempo de uma postura até a oferta de um adulto chega de 30 a 60 dias, atingindo sua maturação sexual entre 8 e 12 dias após a emergência, e ao longo do restante de seu ciclo de vida (Figura 4) a fêmea pode chegar a depositar em média 3.000 ovos em seu período total de vida (MALAVI *et al.*, 2013). Antecedente à fase adulta existe a fase larval, na qual o inseto passa seus 3 ínstaes dentro de um fruto dentre as opções de plantas hospedeiras, e logo após saírem da fruta, geralmente quando se encontra caída no solo, a *B. carambolae* pupa no interior do solo a cerca de 2 cm a 7 cm de profundidade. Esta fase que tem por duração um

período de cerca de 8 – 10 dias, a depender das condições de temperatura e umidade do solo em questão, logo ao emergir inicia suas atividades de néctar, e a busca ativamente por frutas.

Neste contexto, há o destaque de danos causados quando a mosca-da-carambola passa pelos 3 ínstares na polpa da fruta, alimentando-se e gerando galerias. Entretanto, quando a larva chega à fase final do 3º instar abandona o fruto, ocasionando a perda de qualidade e, conseqüentemente, riscos de exportação da produção da região, visto que, caso ocorra dispersão para os estados do país onde existam condições apropriadas para a infestação da mesma, ocasionará aos produtores de frutas para exportação, perdas na ordem de milhões de dólares (PARANHOS, 2008). Assim, torna-se o maior obstáculo do trânsito de frutos in natura no comércio mundial.

Figura 4. Ciclo de vida Moscas-das-frutas.



Fonte: ALMEIDA, 2008.

O ciclo de vida das moscas-das-fruta compõe quatro estágios divididos em ovo, larva, pupa e fase adulta, tendo como estágio principal relacionado aos danos nocivos à produção de frutos o estágio larval que se propaga em dano conforme as mudanças de ínstares que ocorrem ao desenvolver-se no interior do fruto. Ao se alimentar da polpa formam galerias, acelerando a maturação e provocando a queda precoce do fruto, tornando-o inviável ao consumo (FAVACHO, 2019).

3.3 Plantas Hospedeiras

Apesar do nome, a mosca-da-carambola não é restrita apenas a carambola, mas possui uma gama de plantas hospedeiras chegando a atacar 100 espécies diferentes, utilizando como alimento em seu processo de larva, e tais frutas infestadas não deve ser transportadas a outras zonas de cultivo. Podendo dividi-las como dois grupos: plantas hospedeiras primárias e secundárias. O primeiro grupo relaciona as plantas hospedeiras primárias: carambola (*Averrhoa carambola*); manga (*Mangiera indica*); sapoti (*Manikarazapota*); gingeira da Jamaica (*Malpighia glabra*); goiaba (*Psidiumguajava*); jambo branco (*Syzygiumsamaranguense*). Entre as hospedeiras secundárias encontram-se: caju (*Anacardiumoccidentale*); jaca (*Antocarpusheterophyllus*); gomuto (*Arenga pinnata*); lkuta-pão (*Artocapusaltilis*); bilimbi, carambola amarela, limão cayena (*Averrhoabilimbi*); pimenta picante, pimenta do diabo (*Capsicumannuum*); cainito (*Chrysophyllumcainito*); laranja carpira (*Citrus aurantium*); pomelo, toranja (*Citrus paradisi*); tangerina (*Citrus reticulata*); laranja doce (*Citrus sinensis*); pitangueira vermelha (*Eugeriaunflora*); bacupari (*Garciniadulcis*); tomate (*Licopersicumesculentum*); jambo-rosa (*Syzygium jambos*); jambo-vermelho (*Sypygiummalaccensis*); jambo d'água (*Sypygiumaqueum*); amendoeira (*Terminaliacatappa*); jujuba (*Ziziphusmauritiana e Z. jujuba*). No Brasil, além de atacar potencialmente a carambola possui cerca de 30 fruteiras, preferindo inclusive a manga, o sapoti, a goiaba e o jambo branco (VAN SAUERS-MÜLLER, 1996; MALAVASI, 2000).

3.4 Importância econômica das plantas hospedeiras (primárias e secundárias) – fruticultura

As espécies de moscas-das-frutas do gênero *Bactrocerat* têm como plantas hospedeiras primárias e secundárias frutíferas de grande importância econômica no Brasil pela crescente participação no comércio internacional e, principalmente, pelo abastecimento do mercado doméstico. Conforme a CNA (2017), são produzidos anualmente cerca de 43 milhões de toneladas de frutas, em uma área de 3 milhões de hectares, fornecendo um total de 6 milhões de empregos diretos e indiretos, pode-se dizer que a fruticultura possui um elevado potencial econômico em ascensão. Sendo um dos segmentos de maior destaque para agricultura brasileira, segundo informações do IBRAF (2017) que tem papel na economia do país, e fonte de renda de produtores de pequeno e grande porte. Além disso, com o aumento populacional, há necessidade cada vez maior de fontes de alimentos, sendo assim essencial

umentar tanto a quantidade quanto a qualidade da produção agrícola, para conseguir suprir as necessidades populacionais.

Segundo o coordenador do Centro de Agronegócios da FGV (RODRIGUES, 2021), estima-se que já houve produções de mais de 40 milhões de toneladas de frutas (no valor de R\$ 36 bilhões), mas destaca-se que é inversamente proporcional a produção e em relação à exportação, sendo exportado deste montante um pouco mais de 1 milhão de toneladas, 2,5% da produção de frutas em território brasileiro. Em 2020, as fontes que compõem o agronegócio no Brasil exportaram US\$ 100,8 bilhões, dos quais apenas cerca de US\$ 900 milhões foram do ramo da fruticultura – menos de 1% –, ou seja, o país possui potencial na produção de frutas. Entretanto, exporta em pequena quantidade, sendo o terceiro maior produtor atrás apenas da China e da Índia, porém é 24º na área de exportação.

E possui como principais fontes de exportação as seguintes frutas cultivadas: manga, goiaba, laranja caipira ou da terra, carambola, maçã, sapoti e jambo-vermelho, e, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Governo brasileiro (MAPA), algumas destas frutas destinadas ao mercado externo são hospedeiros de escolha para proliferação da *Bactrocera carambolae* (BARRETO, 2011).

Existem lacunas que inviabilizam a expansão da economia da fruticultura no âmbito da exportação, que tem como um dos principais fatores a ordem cultural e outras demandas de políticas públicas. Em primeiro lugar destaca-se que o mercado interno consome boa parte da produção, e é visto que internamente não há níveis de exigências de qualidade como os de países mais ricos, além disso, é visto que os pequenos produtores possuem dificuldades para atender às exigências de exportações, tanto fitossanitárias quanto barreiras comerciais tarifárias.

No entanto, criando estratégias que enlacen essas brechas na cadeia produtiva, é possível fortalecer o setor no Agronegócio brasileiro. Apesar dos desafios, é notória a existência de polos exportadores excepcionais, como em Petrolina (PE), em Mossoró (RN) e outros menores em diferentes estados.

Recentemente, a fruticultura tropical tem alcançado significativo desenvolvimento em distintas partes do mundo, particularmente o Brasil, devido ao comércio de polpas congeladas para sucos, sorvetes e geleias (BROGLIO-MICHELETTI; BERTI FILHO, 2000). Entretanto, a produtividade de algumas fruteiras demonstra resultados insatisfatórios com o aparecimento de pragas, pelos danos causados à produção causando impactos negativos no

crescimento econômico em polos considerados potencialmente promissores para o mercado interno e externo. Entre as inúmeras pragas, destacam-se em maior proporção de prejuízos à fruticultura nacional, as pragas que compõem o grande complexo das moscas-das-frutas. (MALAVASI, 2001).

3.5 Regiões de ataque da praga com prejuízo econômico relevante

A mosca-da-carambola possui importância econômica por ser um agravante na fruticultura brasileira, por apresentar uma ampla variedade de hospedeiros em que provoca perdas diretas associadas à redução na produtividade e qualidade dos frutos. Adicionalmente, perdas elevadas podem ocorrer no caso de a praga atingir especialmente regiões que possuam condições adequadas de temperatura e umidade proporcionadas pela prática da irrigação que torna o ambiente favorável para a proliferação (LIMA *et al.*, 2018).

Em princípio, podem-se identificar três grandes e distintos subsetores na fruticultura de acordo com regiões que possuem uma vasta produção para os mercados importadores. O primeiro subsetor localiza-se na região Sul do País, em que contém as principais frutas cultivadas que são a maçã, a uva comum, o pêsego, a banana e os cítricos. O segundo subsetor localiza-se na região Sudeste, onde as principais frutas cultivadas são as cítricas, a banana, a manga, o abacaxi, a uva de mesa (comum e fina), o abacate e o mamão. No terceiro subsetor e atualmente a principal exportadora de frutas fica localizada no território da região Nordeste do país, em destaque os estados da Bahia, Pernambuco e Rio Grande do Norte (SILVA *et al.*, 2011).

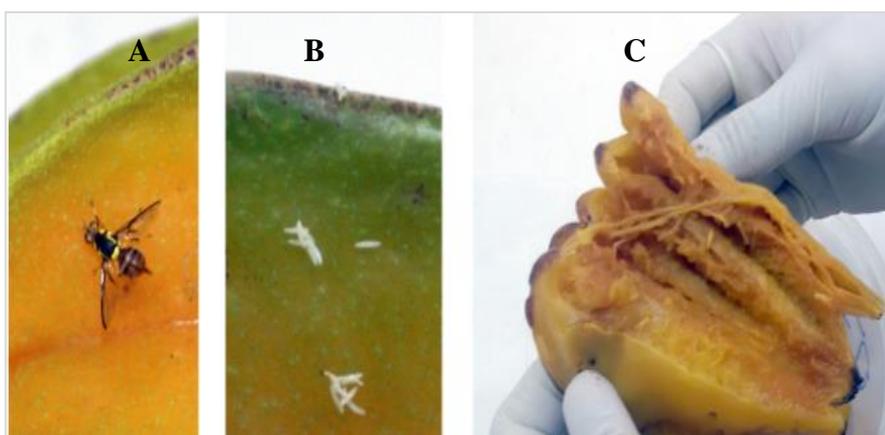
Além disso, é destacada entre os subsetores a região Nordeste do país em relação à dispersão da praga conhecida por mosca-da-carambola (Figura 5.), em consequência do intenso tráfego pelos estados do Pará, Maranhão, Piauí, Ceará, Bahia e Pernambuco; e sudeste, em virtude do tráfego de caminhões que retornam de Macapá-AP, após o transporte de produtos industrializados vindos das regiões Sul e Sudeste (MIRANDA *et al.*, 2015).

De modo que, a intensa produtividade de frutos que compõem as principais e secundárias plantas hospedeiras da espécie *B. carambolae*, intensifica o estabelecimento da praga nos campos produtores dos estados do nordeste (PESSOA *et al.*, 2016). E uma das consequências disto é a queda do potencial de postos de empregos, estimulado pelos prejuízos socioeconômicos associados à agricultura.

Considerando o levantamento da Relação Anual de Informações Sociais (Rais) do Ministério do Trabalho e Emprego, os prejuízos causados por focos da praga mosca-da-carambola especificamente destacando a região Nordeste do país e o estado de São Paulo estima-se que há perdas de R\$ 43,1 milhões e R\$ 51,9 milhões, respectivamente. Esses dados calculados consideram a uma única planta hospedeira a mangueira, restrita à região nordeste, e em São Paulo apenas a cultura de laranja são responsáveis por este expressivo valor econômico (MIRANDA *et al.*, 2015).

Portanto, estes dados comprovam que a mais eficiente e econômica forma de controlar a disseminação de *B. carambolae* no Brasil é a prevenção, a qual será conseguida a partir do Manejo Integrado de Pragas (MIP), assim como de algumas medidas relacionadas a seguir. (LEMOS *et al.*, 2006).

Figura 5. A) Pouso para ovoposição. B) Larvas da *B.carambolae*. C) Danos causados por larva *B.carambolae*.



Fonte: BARIANI *et al.*, 2016.

3.6 Estratégias de controle da mosca-da-carambola

No contexto atual, o uso de ferramentas para controle de pragas agrícolas é viável tanto em relação à economia quanto à preservação ambiental. Como a mosca-da-carambola apresenta, de acordo com COSAVE, o estatuto regulatório de praga quarentenária A₂ na fruticultura brasileira, ou seja, tem distribuição limitada em uma área onde é oficialmente controlada. Com isso, entende-se que é fundamental a adoção de medidas para manter o controle rigoroso para impedir a disseminação e/ou a introdução de espécies hospedeiras em campos de plantação de valor socioeconômico.

Para o controle e monitoramento têm destaque algumas metodologias que são aplicadas como controle das autoridades fitossanitárias, para evitar a proliferação dessas espécies pragas. Entre elas existem medidas quarentenárias, métodos mecânicos e métodos culturais.

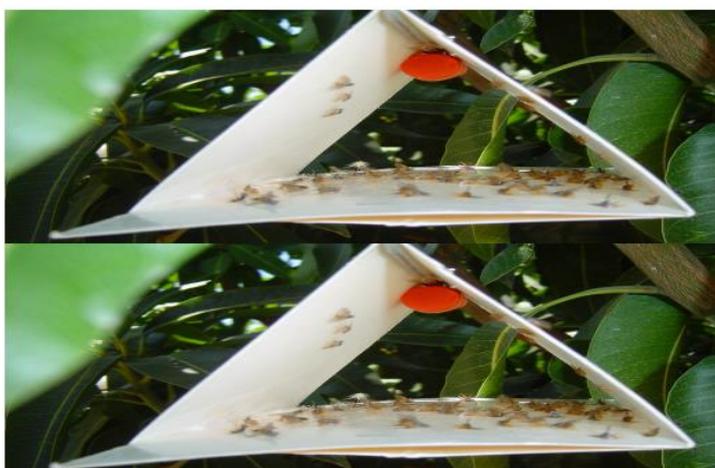
3.6.1 Medidas quarentenárias

A legislação brasileira utiliza de medidas quarentenárias para intensificar cuidados com a disseminação e entrada de espécies exóticas de caráter nocivo à plantação dos estados. Em destaque está a região Norte do país por encontrar focos controlados da espécie *B. carambolae*, porém são necessários cuidados como criar ou adequar tratamentos quarentenários pertinentes para *B. carambolae*, união de estados visando tomar medidas conjuntas de controle sobre pragas quarentenárias entre outras medidas para cuidados com os estados próximos a regiões infectadas. A facilidade de transporte pelos estados gera riscos acentuados para a introdução da praga em ambientes agrícolas (LEMOS 2006).

3.6.2 Métodos mecânicos

O método conhecido é utilizado como precaução e controle de possíveis focos registrados de pragas em lugares próximos infectados, que utiliza de técnicas como armadilhas (Figura 6), iscas tóxicas e aniquilação de machos de *B. carambolae* entre outros dispositivos para controlar o acesso do inseto a plantas de áreas consideradas indenes. (LEMOS et al.2006).

Figura 6. Armadilha usada para monitoramento em campo.



Fonte: PARANHOS, 2008.

3.6.3 Métodos culturais

Este método está diretamente ligado aos conhecimentos ecológicos e biológicos das espécies. Com isto é possível investir em técnicas para evitar o ataque ao plantio, e os meios mais conhecidos deste método cultural são a seleção de mudas, plantio antecipado de espécies atrativas e a prática de catação e destruição de frutos atacados e caídos no solo entre outros paliativos utilizados por manejo integrado de pragas. (LEMOS *et al.*, 2006).

3.6.4 Métodos de detecção e inspeção

Um dos métodos criados para detectar e atrair espécies em determinadas regiões de produção consiste em utilizar o metil eugenol como atraente (WEE *et al.*, 2002). Apesar de que, o metil eugenol é menos eficaz quando comparado com a proteção por inseticidas que utilizam de spray de como isca, com base no princípio de que os tefritídeos masculinos e femininos são fortemente atraídos por fonte de proteína da qual emana amônia. (EPPO, 2022).

3.7 A importância da comunicação química para os insetos (feromônios)

A comunicação química está interligada com funções (tabela 2.) vitais do ciclo de vida dos insetos (pragas), responsáveis por transmitir sinais de um organismo para o outro. Os feromônios, que são substâncias responsáveis pela comunicação intraespecífica, ou seja, responsáveis por comunicação de indivíduos da mesma espécie para o acasalamento, demarcação de território e outras categorias de comportamento. Conhecendo as categorias de feromônio responsáveis pelas funções principais é possível interromper a comunicação, logo os envolver no controle da praga no território em que houve a infestação (SILVA *et al.*, 2010).

Tabela 2. Funções dos feromônios na comunicação intraespecífico.

FEROMÔNIO	FUNÇÕES
Agregação	Atrair indivíduos de ambos os sexos
Sexual	Atrair o indivíduo de sexo oposto para a cópula.
Trilha	Orientar o próximo indivíduo o caminho a percorrer
Alarme	Avisar a aproximação de um suposto inimigo

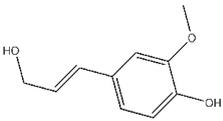
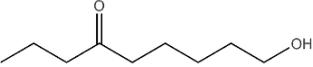
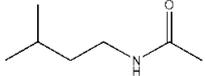
Fonte: Autora, 2022

3.8 Feromônios mediadores da espécie *B. carambolae*

Os feromônios mediadores para o processo vital da vida da mosca-das-frutas da *B. carambolae* foi estudado através de técnicas de remoção da glândula retal do inseto maduro e estas revelaram a presença de dois componentes (Figura 7.) principais, o 6-oxo-1-nonanol juntamente com outros componentes menores, incluindo uma amida, a N-3 metilbutilacetamida (PERKINS *et al.*, *apud* SUK-LING, WEE, 2005).

E ao decorrer da evolução do ciclo de vida foi revelado que o macho dessa espécie aumentou a produção desses componentes e expelia-os ao anoitecer, e de acordo com outras espécies conhecidas, este horário ao entardecer seria o observado para o comportamento de acasalamento (WEE; TAN, 2000), provocando respostas significativas quando em contato com as fêmeas.

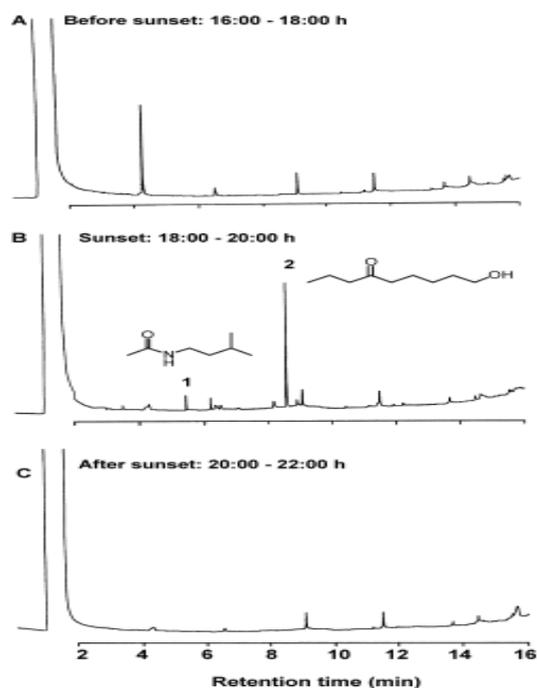
Figura 7. Composto ativo da espécie *Bactrocera carambolae*.

NOMECLATURA	MOLÉCULA
4-[(<i>E</i>)-3-Hidroxi-1-prop-1-enil]-2-metoxifenol	
6-oxo-Nonan-1-ol	
N-3-Metilbutilacetamida	

Fonte: Autora, 2022.

Os estudos desses compostos segundo Wee e Tan. (2005), foram observados por análise de cromatografia gasosa de eluição da Tenax TA, encontrando as moléculas 6-oxo-Nonan-1-ol e N-3-Metilbutilacetamida (Figura 8), sendo expelidos entre o período que normalmente esse gênero é acostumado ao acasalamento.

Figura 8. Cromatogramas gasosos de emissão volátil de machos de *Bactrocera carambolae* encontrados por Wee e Tan (2005).



Fonte: Wee e Tan, 2005.

3.9 A síntese na produção de feromônios

O primeiro feromônio sintético utilizado no Brasil foi em 1979, e desde então muito progresso tem sido visto no desenvolvimento dessas ferramentas ao controle de pragas que afetam o agronegócio. Em que diversos comportamentos vitais são mediados através do uso de feromônio, entre eles a cópula e a oviposição (ZARBIN *et al.*, 2009)

Estes compostos feromonais sintéticos incluídos na lista de semioquímicos atuam no manejo integrado de praga MIP, como atrativos intraespecíficos. Sendo a síntese uma etapa de importância para comprovar a identidade das moléculas, através de análises em equipamentos específicos.

Os produtos naturais elaborados têm como ponto de partida a criação dos insetos, para garantir que chegue a fase adulta, para então realizar o estudo, e por meio de técnicas identificar qual o sexo é o produtor do feromônio sexual. Em que por meio da qualificação das moléculas encontradas, sintetizá-las e colocar em campo para testes, quando encontrar rendimentos proveitosos na chegada do produto final.

Entretanto, a chegada em tais produtos sintéticos demanda tempo e descrições para efetuar as rotas sintéticas com otimização para obter condições precisas para gerar altos rendimentos. Além disso, encontrar produtos naturais como matérias de partida para tornar tais produtos acessíveis a pequenos e grandes agricultores.

3. METODOLOGIA

As sínteses realizadas demandaram de materiais e equipamentos, disponíveis no Lpqrn-Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais, onde foram realizados os experimentos descritos no presente trabalho.

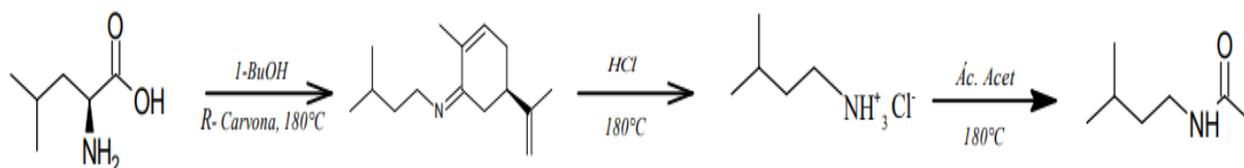
As análises cromatográficas foram feitas através de Cromatografia Gasosa acoplado com Espectrômetro de Massas (CG-EM), em cromatógrafo Shimadzu, modelo GC 17A, com hélio (He) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL.min⁻¹, e um espectrômetro Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A acoplado ao cromatógrafo. O modelo da coluna é NST01, com 30 m de comprimento, 0,25 µm de espessura e 0,25 mm de diâmetro. A rampa de aquecimento usada inicia com 5 min a 50 °C, e aumenta 12 °C por minuto até atingir 280 °C. Os espectros de massas foram obtidos por ionização eletrônica (IE) a 70 eV. E a amostra para injetar é preparada com DCM (grau HPLC), em uma proporção de 1 mL de solvente para 0,5 µL da amostra a ser analisada.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram realizadas em equipamento espectrômetro Bruker Avance 600 MHz, disponível no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN), disponibilizado no campus Universidade Federal de Alagoas — Campus AC. Simões.

4.1 Sínteses do componente feromonal da *b. carambolae*

A rota sintética a seguir vista no esquema na Figure 9, foi realizada para a obtenção do feromônio da *Bactrocera carambolae*

Figura 9. Rota sintética realizada para a obtenção do feromônio da *Bactrocera carambolae*.



Fonte: Autores, 2022.

4.2 Preparações da N-3-metilbutilacetamida

De posse de um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se 656 mg (5 mmol, 1 eq.) de L-Leucina (181,1 g/mol), e 1,502 g (10 mmol, 2 eq.) de R-Carvona (150,22 g/mol) sob medida de uma balança de precisão. E então foi adicionado 3 mL do solvente 1-butanol. Em seguida, a mistura foi mantida em condições de refluxo e sob agitação a temperatura de 190 °C, até a solubilização por cerca de 3 horas.

Logo após o sólido solubilizado, adicionou-se 4 mL de HCl 10% causando uma névoa no balão, então prosseguiu o sistema por 3 horas, sob as mesmas condições do início descritas. Foi utilizado após o fim da segunda etapa, para a extração dos componentes orgânicos, o clorofórmio (3 x 15 mL).

A solução da fase aquosa foi retornada para o balão. Deixando o balão aberto para evaporação da água, por cerca de 30 minutos a 180° C. Logo após, o sólido foi resfriado até a temperatura ambiente e adicionou-se Ácido Acético (0,3 mL, 5 mmol). A mistura foi agitada sob refluxo e temperatura 180 °C durante 4 horas.

Após resfriar até a temperatura ambiente, e adicionou-se 5mL de H₂O destilada e 10 mL de NaOH (3M), sob agitação por 10 minutos. E então, iniciou-se a lavagem para extrair e obter a fase orgânica. A extração foirealizada com AcOEt (3 x 20 mL). A fase orgânica reunida foilavada com H₂O destilada e solução saturada de NaCl. E filtrada com celite para reter possíveis impurezas e colocar para secar em Na₂SO₄, em que foi filtrada novamente com papel filtro e concentrada em evaporador rotatório.

E, ao pesar o produto, obteve-se 0,295 g, logo o rendimento foi de 45,66%. O produto foi analisado em GC- MS e RMN.

CG-EM (m/z): (70 eV; m/z; abundância relativa %):129 (3, M⁺), 114 (20), 73 (100), 43 (85).

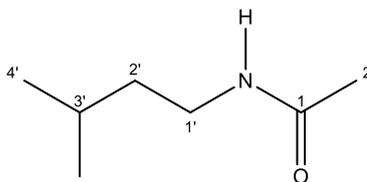
RMN de ¹H (600 MHz, ppm): 170,80; 26,52; 39,13; 26,52; 23,93; 23,07.

RMN de ¹³C (150 MHz, ppm):1,96 (s, 3H), 3,22 - 3,26 (t, 2H),1,35 - 1,39 (m, 2 H)1,57 - 1,63(m, 1H, J=8),0,89 - 0,90 (d, 6H).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

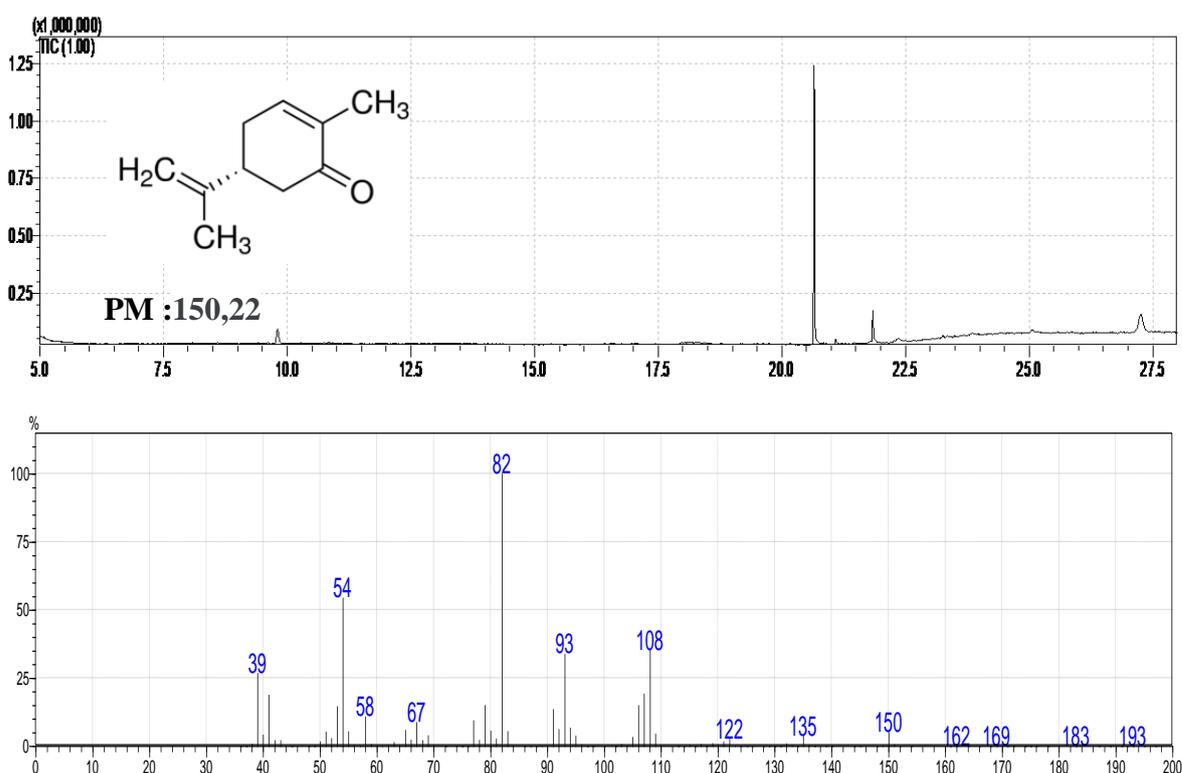
5.1 Síntese do componente do feromônio da *bactrocera carambolae*

5.1.1 Síntese do N-3-metilbutilacetamida – GC - MS



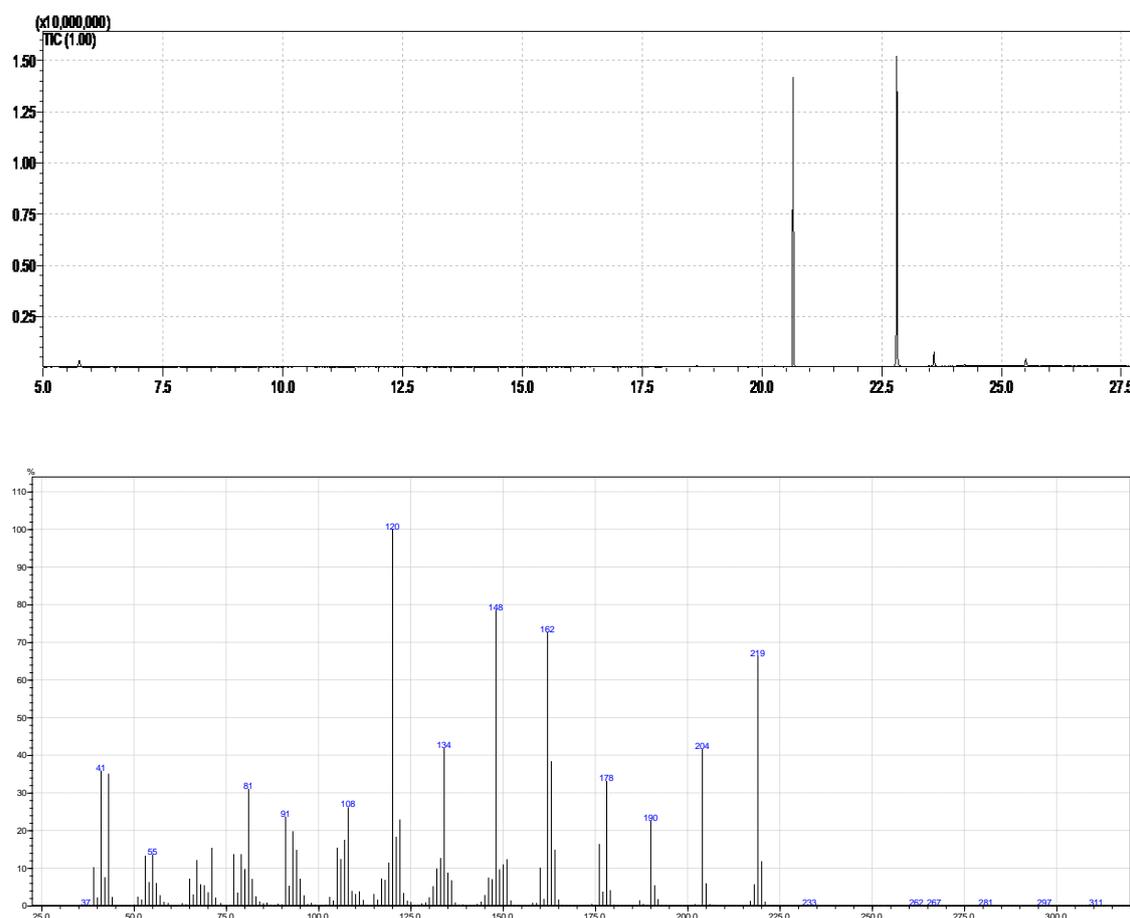
A formação desse produto tem como material de partida a L-Leucina, R-Carvona e 1-BuOH como solvente. Inicialmente ocorre a formação da imina, submetida a uma reação superaquecida utilizando R-carvona (2 equivalentes) que, de acordo com a literatura (DANIEL, R. MORRISON, *et al.*, 2005), o grupo de saída formado é mais estável com melhores resultados em questão de rendimento, a L-Leucina utiliza do par eletrônico disponível do nitrogênio como nucleófilo para atacar a carbonila da cetona e iniciar o processo da descarboxilação para a formação da imina. A figura 10 mostra o cromatograma e o espectro de massas da R-carvona (t.r. 20,65 min).

Figura 10. Cromatograma e espectro de massa da R-Carvona.



À medida que a reação prossegue, a imina vai sendo formada. A indicação visual para o término desta etapa é a formação de uma solução – não há mais precipitado – no balão reacional. Isso deve ao fato de a imina formada, diferente do aminoácido, ser solúvel no solvente usado. Isto é confirmado pela análise cromatográfica (Figura10), que mostra a formação do pico da imina (t.r. 22,79 min). A figura 11 mostra o cromatograma da mistura e espectro de massas da imina.

Figura 11. Cromatograma da mistura reacional na primeira etapa e espectro de massas da imina



Fonte: Autora, 2022.

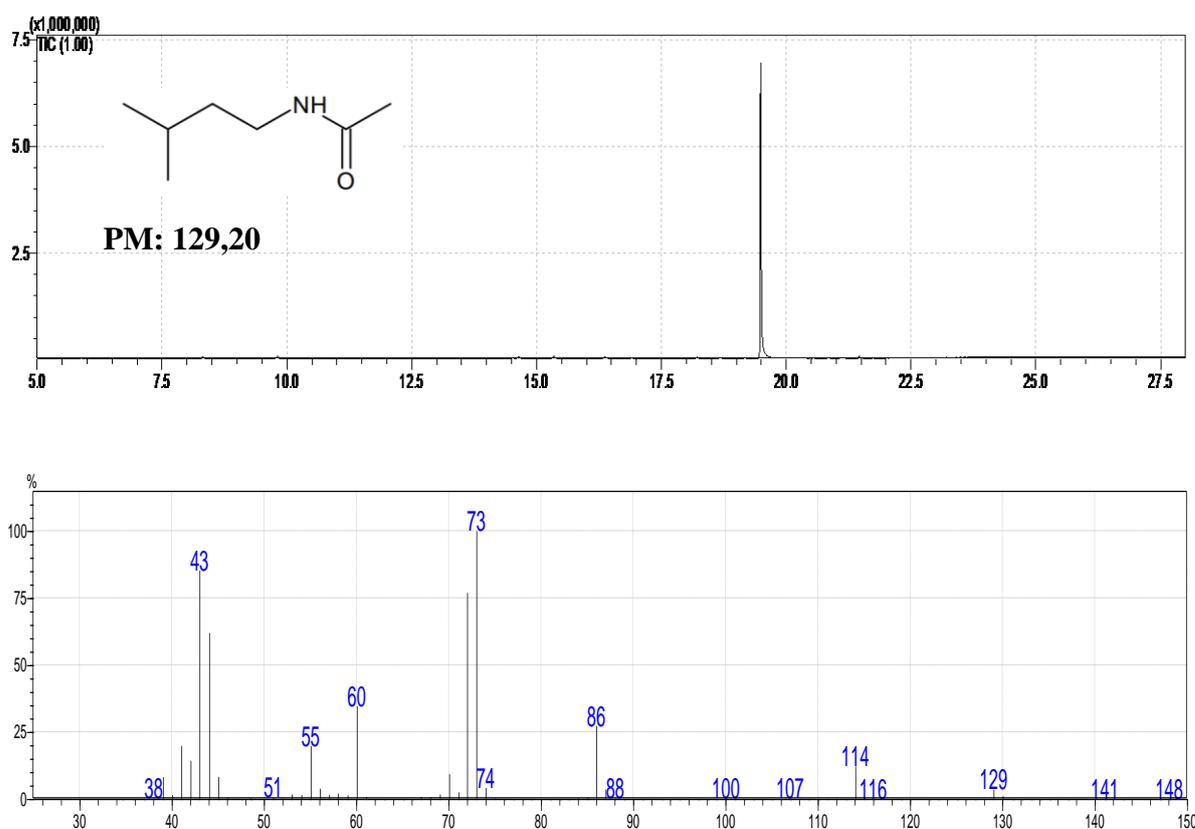
Ao decorrer da reação foi inserido o ácido clorídrico para gerar, a partir da imina, o segundo intermediário da reação: o sal de amônio (cloreto de 3-metilbutilamônio). Com o uso do solvente orgânico clorofórmio, para extração líquido-líquido, escolhido por apresentar menor probabilidade em comparativo que os outros de acidificar, logo não há competição no meio ácido, e então gerando a separação do carvacrol e de 1 equivalente da R-Carvona que

não reagiu, como esperado. O sal de amônio fica retido na fase aquosa e, depois da secagem do solvente sob aquecimento, vai ser usado na próxima etapa da reação.

Depois da última etapa, em que se utiliza ácido acético para a formação final do produto esperado N-3-metilbutilacetamida, há a formação do composto puro, sem contaminantes e sem a necessidade de etapas de isolamento, como pode ser observado no cromatograma da figura 11. Por ser uma amida secundária, destaca-se o pico do íon molecular ímpar devido à regra do hidrogênio, logo a partir da razão/massa carga (m/z) 129, determinam-se principais picos por meio da fragmentação (BUSTILLOS, 2020).

Analisamos no espectro de massa (Figura 12) o pico base, ou seja, o mais intenso do espectro com razão/massa carga (m/z) 73, o qual demonstra melhor absorção no espectro, por intermédio do pico ser formado em maior quantidade, e tendo como abundância relativa (%) 100, correspondendo a formação do fragmento catiônico, através da migração [1,3] hidreto. Outro pico característico para amida consiste na fragmentação da amina e a formação de um carbocátion, que gerou uma razão/massa carga (m/z) 43.

Figura 12. Cromatograma e espectro de massas N-3-metilbutilacetamida.



Fonte: Autora, 2022.

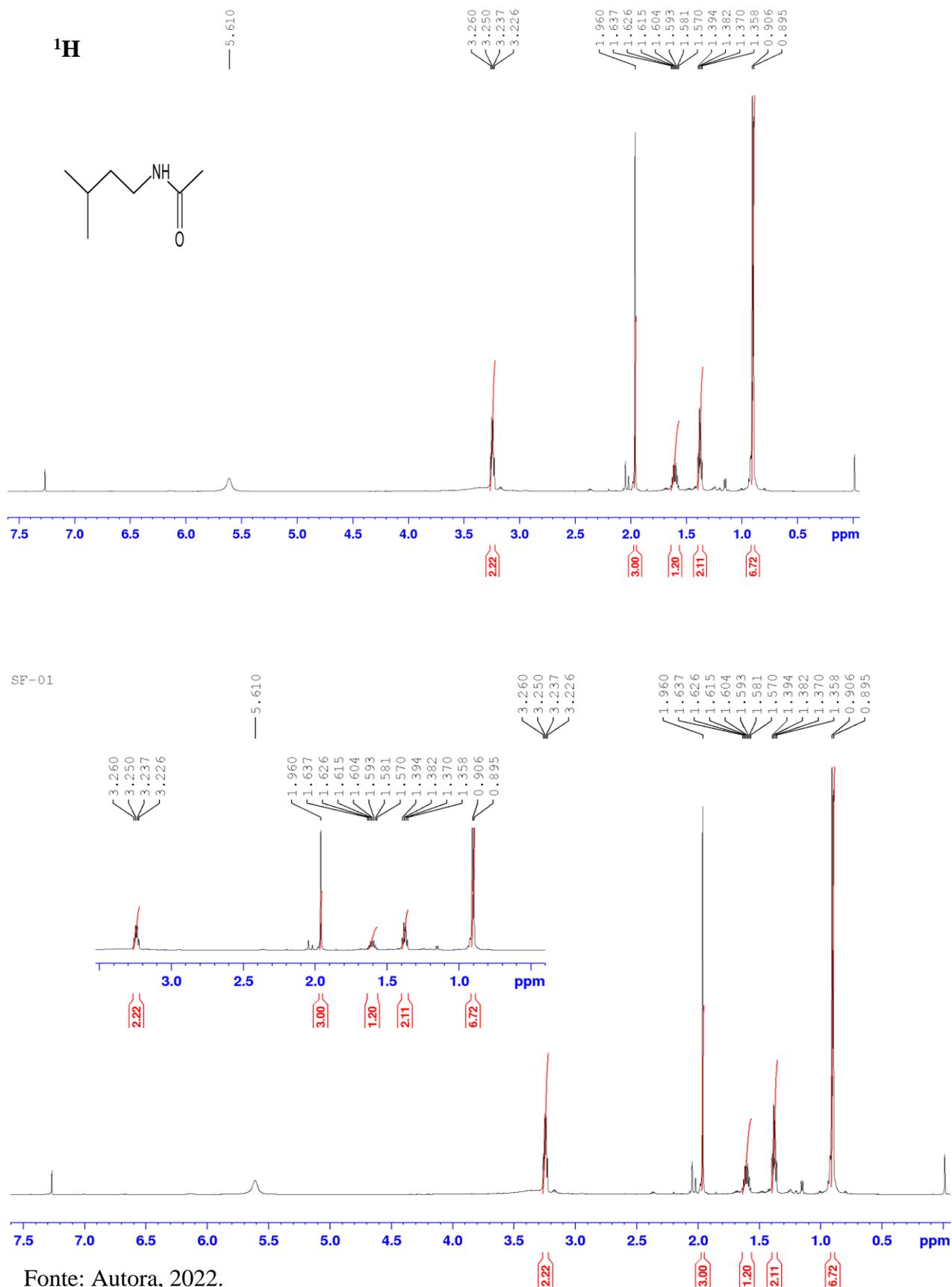
O produto foi então analisado por RMN ^1H , ^{13}C , DEPT 135 e HSQC.

5.1.2 Síntese do N-3-metilbutilacetamida – RMN

O espectro de RMN ^1H apresentou sinais que refletem a equivalência de hidrogênio vizinho ligados aos átomos de carbono. Apresentando no espectro da (figura 13) a presença de apenas cinco sinais de hidrogênio, pois existem dois grupos metilas considerados equivalentes, e uma carbonila que não possui hidrogênio ligado. Devido a esses fatores é notável a caracterização das moléculas por mais de uma técnica para relacioná-las com a molécula formada.

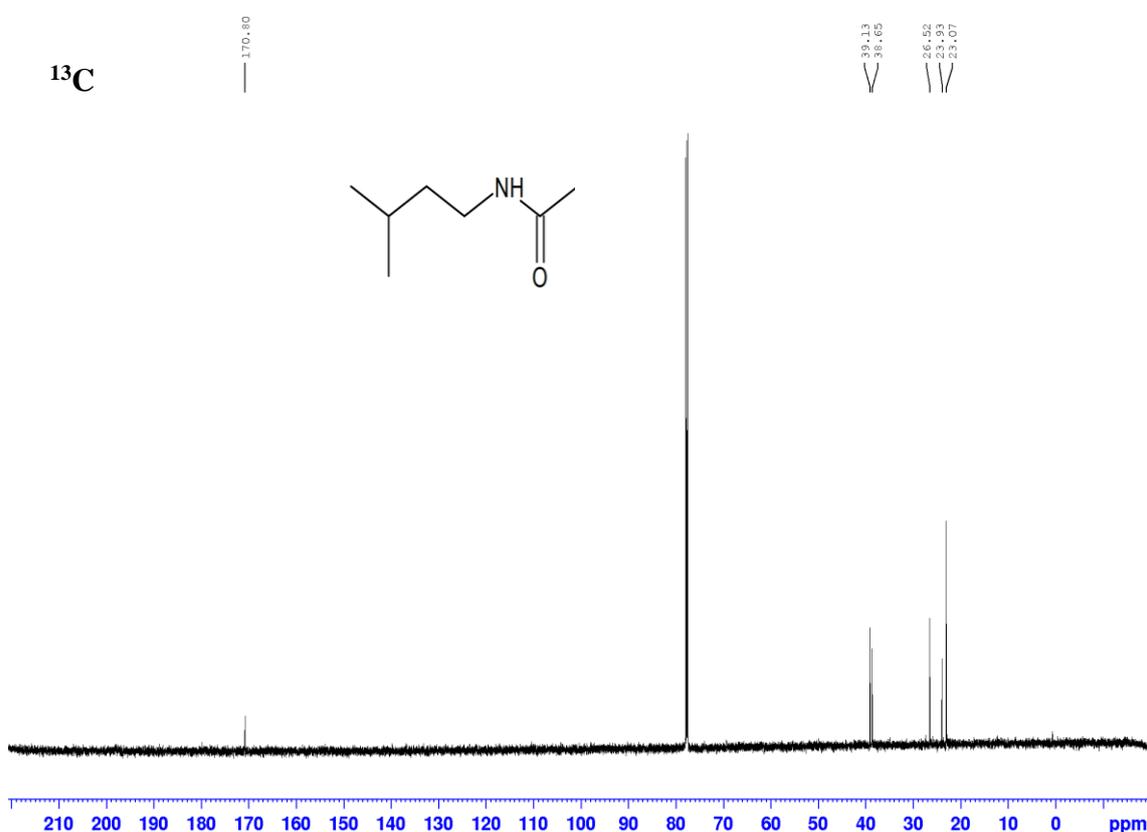
O principal sinal característico para a N-3-metilbutilacetamida do espectro ^1H RMN, é equivalente a 1,96 ppm (s, 3H), e conforme o valor calculado possui três hidrogênios esse C, logo é um carbono ligado a um heteroátomo por isso a formação de um simpleto. Outro referencial é a formação do valor de 0,89-0,90 (s, 6H), proveniente de duas metilas equivalentes, que mostrado no gráfico com a maior altura no sinal. Pode-se ver ainda os sinais de dois metilenos: um ligado ao nitrogênio (3,22-3,26 ppm, t, 2H); e um adjacente a este, formando um multipeto entre 1,35-1,39 (m, 2 H). O hidrogênio metínico aparece como um multipeto em 1,57-1,63 (m, 1H).

Figura 13. Espectro de RMN de ^1H da N-3-MetilButilAcetamida.



Existem números, bases para prever supostos sinais moleculares de um espectro para as dadas ligações, e assim relacioná-los para afirmar se a rota sintética utilizada viabilizou o processo de formação da molécula do feromônio estudada com êxito. Através do espectro de ^{13}C (figura 14) de RMN encontram-se característicos das regiões em que o carbono está diretamente ligado ao oxigênio que consiste em um átomo retirador de elétrons, logo deixando o carbono desprotegido, visto isso através do valor de δ 170,80 ppm proveniente do deslocamento químico para uma carbonila. Outro sinal característico é a ligação do nitrogênio com o carbono, que gera um δ 39,13 ppm.

Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C da N-3-MetilButilAcetamida.



Fonte: Autora, 2022.

O espectro DEPT 135 é uma técnica que visualiza apenas sinais de carbonos ligados a átomos de hidrogênio. Em que utiliza um ângulo de 135° para que os sinais sejam vistos no espectro com fases diferentes para a formação de CH e CH_3 (sinal positivo) e CH_2 (sinal negativo) (ANON, 2021), logo nesse experimento se tivesse um carbono quaternário não seriam vistos, mas também percebemos que contabilizou apenas cinco sinais, pois não veremos o carbono da carbonila e os dois grupos metil das extremidades por estar sendo posto como apenas um sinal de maior intensidade que os demais, sugerindo que dois grupos metilenos podem ter deslocamentos químicos coincidentes e isso se observa em todos os

espectros anteriores analisados, tanto do ^{13}C , quanto do ^1H . Através dessas técnicas de RMN correlaciona-se a descrição inequívoca da molécula do produto final.

Esse espectro de DEPT 135 mostra em δ 23,07 ppm o pico para os dois grupos característicos de proporção equivalente, e o δ 26,52 ppm é o valor descritivo do CH_3 que faz ligação com a carbonila o que o deixa mais desprotegido em relação às outras ligações. E os valores δ 39,13 e 38,65 ppm respectivamente mostram os dois metilenos formados na figura 15.

Figura 15. Espectro DEPT135N-3-MetilButilAcetamida

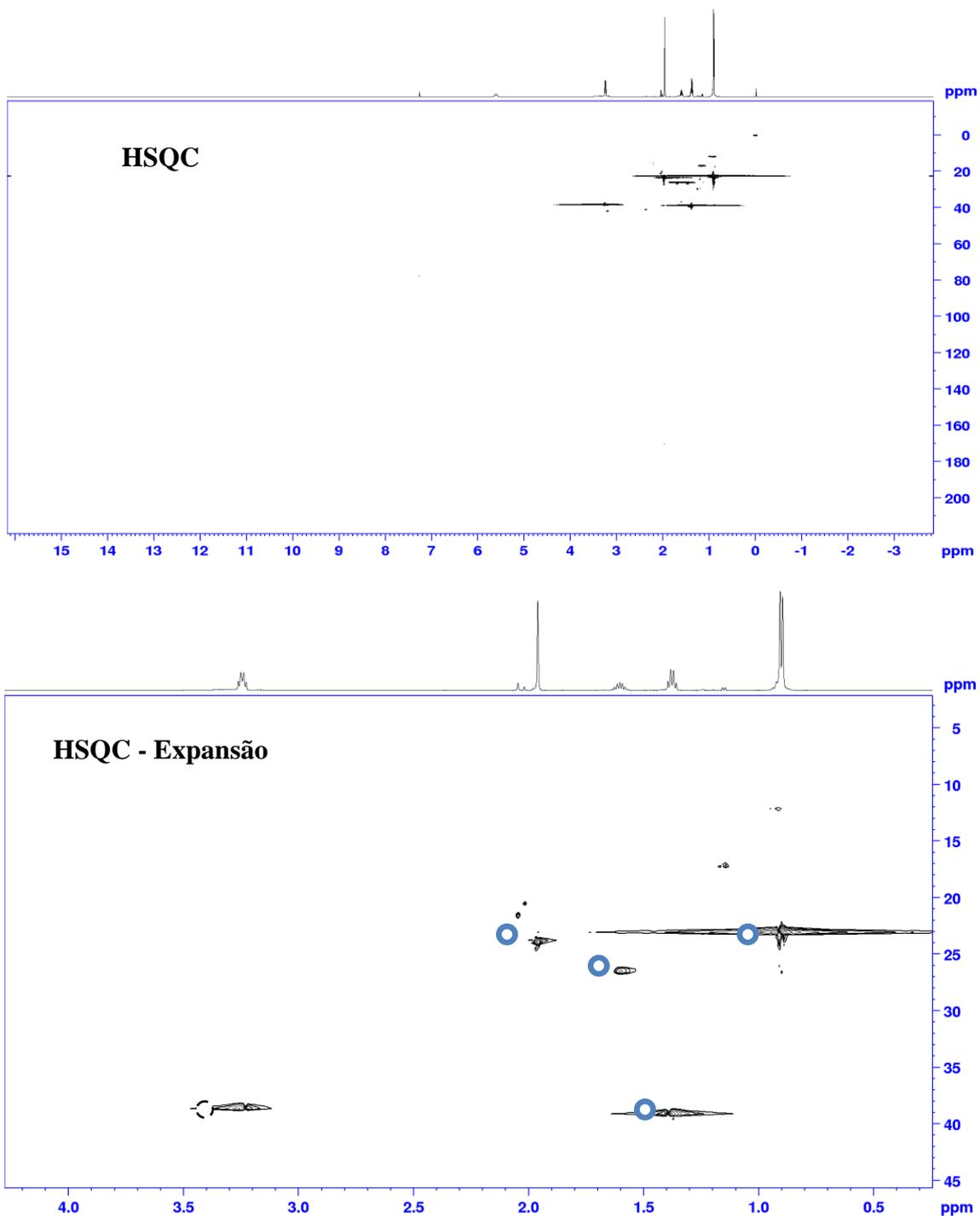


Fonte: Autora, 2022.

O experimento com HSQC possui duas dimensões que apresenta as correlações entre os núcleos envolvidos que estão distantes por uma ligação química. Assim, podemos visualizar no experimento com HSQC ^{13}C - ^1H os carbonos ligados a cada um dos hidrogênios da molécula orgânica (CARLOS, 2000). O espectro HSQC e o HSQC — Expansão na Figura 16 correlacionam como pontos característicos do sinal proveniente do C ligado a duas metilas e metileno em H 1,6 ppm - C 26ppm, outro pico característico é o C ligado ao carbono da carbonila que é gerado pelo ponto H 2,0 ppm – C 24 ppm, e os respectivos valores H 1,37 ppm – C 38 ppm, H 3,24 ppm – C 39,1ppm para os grupos metilenos ligados. No espectro HSQC – Expansão mostra melhor os hidrogênios e a qual carbono que se refere o seu respectivo ponto

no espectro, correlacionando com os valores preditos anteriormente pelo ^{13}C e ^1H , vê com clareza a formação de toda a molécula N-3-metilbutilacetamida neste espectro.

Figura 16. A) Espectro HSQC N-3-Metilbutilacetamida. B) Espectro HSQC - Expansão N-3-MetilButilAcetamida.



Fonte: Autora, 2022.

A partir dos espectros da (figura 13 e 14) correlacionou-se na tabela 3 a seguir os valores dos principais sinais de ^{13}C e ^1H para que haja a descrição da molécula do produto final. Assim, a N-metilbutilacetamida, um dos compostos do feromônio de *B. carambolae*, foi obtido, em três etapas e sem a necessidade de purificação, com um rendimento de 45,66 %.

Tabela 3. Dados NMR ^1H , ^{13}C e HSQC da N-3-metilbutilacetamida.

N°	^{13}C	^1H	HSQC
1	170,80	-	
2	26,52	1,96 (s, 3H)	3H 1,96–C 26,5 ppm
1'	39,13	3,22 - 3,26 (t, 2H)	2H 3,24 – C39,1 ppm
2'	38,65	1,35 - 1,39 (m, 2 H)	2 H 1,37 - C 38,6 ppm
3'	23,93	1,57 - 1,63(m, 1H)	1H 1,6 -C 23,9ppm
4' e 3'-Me	23,07	0,89 - 0,90 (d, 6H)	6H 0,9 -C 23,1ppm

Fonte: Autora, 2022.

6. CONCLUSÃO

A rota proposta para a esta síntese obteve respaldo em bases teóricas. As condições experimentais aplicadas foram eficientes em formar os intermediários, como visto através das análises cromatográficas e espectrométricas, desde a descarboxilação para formação de imina até o produto final, uma amida secundária (R-CO)₂NH.

O objetivo de realizar a síntese do feromônio sexual da *Bactrocera Carambolae* e caracterizá-lo através de RMN ¹³C e ¹H e CG-MS, foi alcançado através de uma rota eficiente e em poucas etapas, com rendimento de 45,66%. A identidade do composto alvo, N-3-metilbutilacetamida, foi comprovada de forma inequívoca através da análise dos espectros de RMN e Massas.

Estudos posteriores visando otimizar o rendimento reacional são necessários, de forma a obter o produto em maior escala para realizar futuros testes em campo e demonstrar a atratividade do feromônio em relação à espécie-praga *B. carambolae*.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, LÚCIA MARIA. **Distribuição diária do comportamento da mosca da fruta *AnastrephaZenildae* Zucchi, (Diptera: Tephritidae) em laboratório.** 84 f. Tese (Doutorado em Psicobiologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17198/1/LuciaMA.pdf>
- ANON, **Espectroscopia de RMN DEPT ¹³C,** 2021. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/31545> [Acessado em 20 de fevereiro de 2022].
- BARRETO, Milza C. et al. **Impactos socioeconômicos da dispersão da mosca-da-carambola [*Bactrocera carambolae*] á fruticultura nacional.** Cap.11. p. 185-195. Macapá: Embrapa Amapá, 2011. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/46319/1/AP-2011-cap-11.pdf>>.
- BUSTILLOS, O.V. **A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas – GC/MS.** Rev. Analytica, ed. 105. Fev/mar, 2020. Disponível em: <<https://revistaanalytica.com.br/a-cromatografia-a-gas-acoplada-a-espectrometria-de-massas-gc-ms/>>
- CARLOS R. K. **RMN 2D:** Detecção inversa e gradiente de campo na determinação estrutural de compostos orgânicos. Quím. Nova 23, Abr, 2000. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200014>.
- CARNEIRO FF, Pignati et al. **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** Associação Brasileira de Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, p 623, 2015. Disponível em: <<https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/26221/2/Livro%20EPSJV%20013036.pdf>>.
- DANIEL, R. MORRISON, et al. **RAPID CONVENTIONAL AND MICROWAVE-ASSISTED DECARBOXYLATION OF L-HISTIDINE AND OTHER AMINO ACIDS VIA ORGANOCATALYSIS WITH R-CARVONE UNDER SUPERHEATED CONDITIONS.** Department of Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia, USA, 2015.
- EPPO, Organização Europeia e Mediterrânea de Protecção de Plantas. **Banco de dados global EPPO** Disponível em: <<https://gd.eppo.int/>>.
- FAVACHO, S. C. **Aspectos biológicos do parasitoide *Fopius arisanus* (Sonam) (HYMENOPTERA: BRACONIDAE) em *Bactrocera carambolae* Drew & Hancock (DIPTERA: TEPHRITIDAE).** 41 f. Dissertação (Mestrado Biodiversidade Tropical) - Fundação Universidade Federal do Amapá, 2019.
- IDARON. **Mosca da Carambola.** AGÊNCIA DE DEFESA SANITÁRIA AGROSILVOPASTORIL DO ESTADO DE RONDÔNIA. 2019. Disponível em: <<http://www.idaron.ro.gov.br/index.php/gerencia-vegetal/pragas/mosca-da-carambola/>>.

KNIGHT, S.A. **Cooperative carambola fruit fly eradication program.** Riverdale: USDA/APHIS, 2000. Disponível em: <https://www.aphis.usda.gov/plant_health/ea/downloads/2018/fruitfly-final-eis.pdf>.

LIMA, Adilson L. et al. **Impactos da possível dispersão da mosca-da-carambola para regiões exportadoras de frutas no Brasil.** Macapá: Embrapa Amapá, Abril, 2018. 6 p. (Embrapa Amapá. Nota técnico, 146). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/185088/1/CPAF-AP-2018-NT-001-Impactos-possivel-dispersao.pdf>

LEBLANC, et. al. (2019). **Seisanos defrutap Pesquisas de mosca dentro Bangladesh: uma nova espécie, 33 novos país registros e descoberta de a altamente invasivo Bactrocera carambolae. (Diptera, Tephritidae).** Zookeys, 876,87-109. DOI: <http://dx.doi.org/10.3897/zookeys.876.38096>.

LEMO, Walkymário P. et al. **ESTRATÉGIAS DE CONTROLE DA MOSCA-DA-CARAMBOLA Bactrocera carambolae DREW & HANCOCK (DIPTERA: TEPHRITIDAE) VISANDO IMPEDIR SUA DISSEMINAÇÃO PARA ÁREAS LIVRES DE OCORRÊNCIA NO BRASIL.** Rev. ciências agrárias., Belém, n. 45, p. 297-307, jan./jun. 2006. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/43151/1/Ufra45-297.pdf>>.

MALAVASI, A. **Mosca-da-carambola, Bactrocera carambolae (Diptera: Tephritidae).** In: VILELA, E. F.; ZUCCHI, R. A.; CANTOR, F. (Ed.). **Histórico e impacto das pragas introduzidas no Brasil.** Ribeirão Preto: Holos, 2001. P.39-41

MALAVASI A, Midgarden D & De Meyer M (2013) **12 espécies de Bactrocera que representam uma ameaça para a Flórida: B. carambolae e B. invadens. Em potenciais pragas invasoras de culturas agrícolas** (ed Pena J), pp 214-227. CAB International, Wallingford (Reino Unido). Disponível em: <https://www.cabi.org/isc/FullTextPDF/2013/20133231097.pdf>

MIRANDA, S. H. G.; NASCIMENTO, A. M.; XIMENES, V. P. **Potenciais impactos socioeconômicos da expansão da mosca-da-carambola.** In: VILELA, E. F.; ZUCCHI, R. A. (Ed.). **Pragas introduzidas no Brasil: insetos e ácaros.** Piracicaba: FEALQ, 2015. p. 132-149. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/185088/1/CPAF-AP-2018-NT-001-Impactos-possivel-dispersao.pdf>>.

MORGANTE, J.S. **Moscas-das-frutas (Tephritidae): característica biológicas, descrição e controle.** Brasília: SENIR, 1991. 1p. (Boletim Técnico de Recomendações para os Perímetros Irrigados do Vale São Francisco, 2). Apud CORSATO, CLARICE D. A. **MOSCAS-DAS-FRUTAS (DIPTERA: TEPHRITIDAE) EM POMARES DE GOIABA NO NORTE DE MINAS GERAIS: BIODIVERSIDADE, PARASITÓIDES E CONTROLE BIOLÓGICO.** 83p. Tese (Dourado-Área de concentração: Entomologia). São Paulo. 2004.

NORRBOM, A.L. **fruit fly (Diptera: tephritidae) classification and diversity**. Disponível em: [https:// www.sel.barc.usda.gov/diptera/tephriti/Tephclas.htm](https://www.sel.barc.usda.gov/diptera/tephriti/Tephclas.htm). Apud CORSATO, CLARICE D. A. **MOSCAS-DAS-FRUTAS (DIPTERA: TEPHRITIDAE) EM POMARES DE GOIABA NO NORTE DE MINAS GERAIS: BIODIVERSIDADE, PARASITÓIDES E CONTROLE BIOLÓGICO**. 83p. Tese (Dourado-Área de concentração: Entomologia). São Paulo. 2004

OLIVEIRA, M.R.V. PAULA-MORAES, S.V.de. **Moscas-das-frutas quarentenárias potenciais para o Brasil**. Brasília, DF :Embrap Recursos Genéticos e Embrapa Cerrados, 2006.apud SILVA, SHIRLEY FRANX. **Abordagem biogeográfica: potencial de distribuição e extensão geográfica da mosca-da-carambolaeBactroceraCarambolae (Drew & Hancock, 1994) no Brasil**. 84f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Ciências Humanas, Univeridade de Brasília, 2010.

PARANHOS, B. A. J. Moscas-das-frutas que oferecem riscos à fruticultura brasileira. In: **Simpósio internacional de vitivini cultura, 1; Feira nacional da Agricultura irrigada-fenagri**, 2008, Petrolina. Minicursos. Petrolina: Prefeitura Municipal: Valexport: Embrapa Semi-Árido, 2008. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/158610>.

PESSOA, M. C. P. Y. **Estimativas de potencial adaptação de Bactrocera carambolae Drew & Hancock (Praga Quarentenária A2) - Estudo de caso para dois perímetros irrigados do Vale do Rio São Francisco**. Campinas, SP: Embrapa Gestão territorial 2016.2p. 2016.

RODRIGO, ROBERTO. **Agronegócio No Brasil: Como Será Daqui Dez Anos**. Disponível em: <https://blog.syngentadigital.ag/agronegocio-no-brasil/>. Acesso:22/01.

SILVA, SHIRLEY FRANX. **Abordagem biogeográfica: potencial de distribuição e extensão geográfica da mosca-da-carambolaeBactroceraCarambolae (Drew & Hancock, 1994) no Brasil**. 84f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Ciências Humanas, Univeridade de Brasília, 2010. Disponível em: https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8093/1/2010_ShirleyFranxSilva.pdf.

SAUERS-MULLER, A. Van. **An overview of the carambola fruit fl y Bactrocera species (Diptera: Tephritidae), found recently in Suriname**. Florida Entomologist, v. 74, p. 432-440, 1991. Disponível em : <https://www.jstor.org/stable/3494837>.

ZARBIN, Paulo H. G. RODRIGUES, M.A.C.LIMA, Eraldo R. **FEROMÔNIOS DE INSETOS: TECNOLOGIA E DESAFIOS PARA UMA AGRICULTURA COMPETITIVA NO BRASIL**.Quim. Nova, Vol. 32, 2009.

WEE, S.-L; K.H. TAN. **Female sexual response to male rectal volatile constituents in the fruit fly, Bactrocera carambolae (Diptera: Tephritidae)**.Appl. Entomol. Zool. Vol. 40.365-372.p.Malásia, 2005. Disponível em:<https://www.jstage.jst.go.jp/article/aez/40/2/40_2_365/_pdf/-char/en>.

Wee, S. L. and K. H. Tan. **Sexual maturity and intraspecific mating success of two sibling species of the *Bactrocera dorsalis* complex.** *Entomol. Exp. Appl.* P. 133–139, 2000.

Wee, S. L., A. K. W. Hee and K. H. Tan. **Comparative sensitivity to and consumption of methyl eugenol in three *Bactrocera dorsalis* (Diptera: Tephritidae) complex sibling species.** *Chemoecology.* p. 193–197, 2002.