



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**  
**QUÍMICA LICENCIATURA**



**ALLAN VICTOR COSTA DE CERQUEIRA**

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA O USO EM  
ECOLOGIA QUÍMICA**

**MACEIÓ**

**2022**

**ALLAN VICTOR COSTA DE CERQUEIRA**

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA O USO NA  
ECOLOGIA QUÍMICA**

**Trabalho de Conclusão de curso apresentado  
ao Curso de Graduação de Química  
Licenciatura do Instituto de Química e  
Biotecnologia da Universidade Federal de  
Alagoas, como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Licenciado em Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Vanderson Barbosa  
Bernardo**

**Co-orientador: M.Sc Igor Ferreira Pereira da  
Silva**

**MACEIÓ**

**2022**

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

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

C416s Cerqueira, Allan Victor Costa de.  
Síntese de derivados de ácidos carboxílicos para o uso na ecologia química /  
Allan Victor Costa de Cerqueira. – 2022.  
62 f. : il.

Orientador: Vanderson Barbosa Bernardo.  
Coorientador: Igor Ferreira Pereira da Silva.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) –  
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió,  
2022.

Bibliografia: f. 57-62.

1. Praguicidas. 2. Feromônios - Síntese. 3. Controle de pragas. 4. Ácidos  
carboxílicos - Derivados. 5. Ecologia química. I. Título.

CDU: 543.393



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: 08/04/2022

2. Aluno / matrícula: Matrícula: Allan Victor Costa de Cerqueira / 17111881

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: Vanderson Barbosa Bernardo / IQB  
Co-orientador: Igor Ferreira Pereira da Silva

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Vanderson Barbosa Bernardo	(Presidente)	Nota: 9,5
José Leandro da Silva Duarte	(1º avaliador)	Nota: 9,5
Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira	(2º avaliador)	Nota: 9,5
IGOR FERREIRA PEREIRA DA SILVA	(3º avaliador)	Nota: 9,5

5. Título do Trabalho: Síntese de Derivados de Ácidos Carboxílicos para o Uso em Ecologia Química

6. Local: Sala de reuniões do IQB

7. Apresentação: Horário início: 14:11 Horário final: 14:37  
Arguição: Horário início: 14:37 Horário final: 16:17

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 24 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 100 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, 08 de Abril de 2022

Presidente: Vanderson Barbosa Senardo

1º Avaliador:

Jonivaldo Silva Junior

2º Avaliador:

Leandro Afonso Tenório de M. Oliveira

3º Avaliador:

Igor Ferreira Pereira de Silva

Candidato:

Allan Victor G. de Carvalho

Dedicatória...

Dedico este trabalho à minha avó Gedalva (Vó Dalva) e ao meu avô José (Vô Galego) que tinham como um sonho me ver formado e não conseguiram realizá-lo em vida. Mas tenho certeza que, mesmo não estando neste plano, estão super orgulhosos do homem que o neto deles se tornou. Após esses acontecimentos, eu amadureci e fiquei mais convicto do caminho que eu queria trilhar, tudo isso para deixá-los orgulhosos de mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer a minha família, em especial aos meus pais Andreia e José Welliton (Neno) e minha avó Edna (Dona Nega) por sempre me apoiarem e incentivarem nos meus estudos e objetivos, pela dedicação e esforço em toda minha vida. Amo vocês!

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais, pelo auxílio, incentivo, amizade, brincadeiras e principalmente na troca de ideias.

Agradeço em especial ao meu orientador Vanderson e ao co-orientador Igor pela oportunidade, suporte e ensinamentos. Muito obrigado por terem me dado a chance de trilhar este caminho que culminou na geração deste trabalho.

"Devemos acreditar que somos talentosos para algumas coisas, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada."



## RESUMO

Tendo em vista que pragas agrícolas estão entre as principais ameaças à lavoura e, conseqüentemente, ao agronegócio, metodologias de controle são cada vez mais necessárias. Atualmente os pesticidas fazem grande parte da técnica de controle de pragas. Contudo, com os avanços na ciência e tecnologia, os feromônios sexuais estão sendo comumente usados para controle destas pragas. A produção desses feromônios no Brasil, por parte das indústrias, ainda é pequena, visto que existem empecilhos tais como o tempo reacional que acabam diminuindo a produção. Sendo assim, o uso da estratégia fica limitada e acabam voltando à utilização de pesticidas e praguicidas nas lavouras. A partir disso houve a necessidade de se pesquisar sobre alguns ácidos carboxílicos de cadeia longa, a fim de realizar sínteses de seus derivados em que tenham função de feromônio para o controle desses insetos-praga. Diante disso, o presente trabalho visou realizar a síntese dos álcoois de cadeia longa (Octadecan-1-ol; Hexadecan-1-ol; 9,12-Octadien-1-ol; 9-Octadecan-1-ol e Dodecan-1-ol) e dos acetatos (Acetato de Octadecanila; Acetato de Hexadecanila; Acetato de 9,12-Octadecadienila; Acetato de 9-octadecenila e Acetato de Dodecanila). Utilizando uma rota sintética já descrita e fazendo algumas modificações para reduzir a toxicidade, foi possível produzir todos os compostos com um rendimento entre 70% - 97%. Onde, podemos afirmar, comparando aos rendimentos presentes em sínteses descritas na literatura, que os compostos mencionados foram sintetizados com excelência, tendo sua função feromonal já descrita na literatura.

**Palavras-chave:** Pesticidas; Síntese de Feromônio; Controle de Pragas; Derivados de Ácidos Carboxílicos; Ecologia Química.

## ABSTRACT

Considering that agricultural pests are among the main threats to farming and, consequently, to agribusiness, control methodologies are increasingly necessary. Currently, pesticides are a major part of the pest control technique. However, with advances in science and technology, sex pheromones are being commonly used to control these pests. The production of these pheromones in Brazil, by the industries, is still small, since there are obstacles such as the reaction time that end up reducing production. Therefore, the use of the strategy is limited and they end up returning to the use of pesticides and pesticides in crops. From this, there was a need to research some long-chain carboxylic acids, in order to synthesize their derivatives in which they have a pheromone function for the control of these insect pests. Therefore, the present work aimed to carry out the synthesis of long chain alcohols (Octadecan-1-ol; Hexadecan-1-ol; 9,12-Octadien-1-ol; 9-Octadecan-1-ol and Dodecan-1-ol) and acetates (Octadecanyl Acetate; Hexadecanyl Acetate; 9,12-Octadecadienyl Acetate; 9-Octadecenyl Acetate and Dodecanyl Acetate). Using a synthetic route already described and making some modifications to reduce toxicity, it was possible to produce all compounds with a yield between 70% - 97%. Where, we can say, comparing to the present yields in syntheses described in the literature, that the mentioned compounds were synthesized with excellence, having their pheromonal function already described in the literature.

**Keywords:** Pesticides; Pest Control; Derivatives of Carboxylic Acids; Chemical Ecology.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Adultos da espécie <i>Bephratelloides pomorum</i> . A) Macho; B) Fêmea.....	14
<b>Figura 2.</b> Adulto da espécie <i>Bombus terrestris</i> .....	16
<b>Figura 3.</b> Lagartas e Mariposas <i>Diaphania hyalinata</i> . ....	17
<b>Figura 4.</b> Ataque da lagarta da broca europeia do milho.....	18
<b>Figura 5.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Octadecan-1-ol. ....	32
<b>Figura 6.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Octadecan-1-ol. ....	32
<b>Figura 7.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do Octadecan-1-ol. ....	33
<b>Figura 8.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Hexadecan-1-ol. ....	34
<b>Figura 9.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Hexadecan-1-ol. ....	35
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do Hexadecan-1-ol. ....	35
<b>Figura 11.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do 9,12-octadecadien-1-ol.....	36
<b>Figura 12.</b> Espectro de Massas do segundo pico.....	36
<b>Figura 13.</b> Espectro de Massas proposto do 9-octadecadecen-1-ol.....	37
<b>Figura 14.</b> Cromatograma do material de partida da reação. ....	37
<b>Figura 15.</b> Espectro de massas do segundo pico gerado pela contaminação do Ácido 9,12-Octadecadienoico.....	38
<b>Figura 16.</b> Espectro de massas proposto do Ácido 9,12-Octadecadienoico.....	38
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do 9,12-octadecadien-1-ol.....	39
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do 9,12-octadecadien-1-ol. ....	39
<b>Figura 19.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do 9-octadecadecen-1-ol. ....	40
<b>Figura 20.</b> Espectro de massas do segundo pico em análise. ....	41
<b>Figura 21.</b> Espectro de massas proposto.....	41
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 9-octadecadecen-1-ol. ....	42
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 9-octadecadecen-1-ol.....	42
<b>Figura 24.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Dodecan-1-ol.....	43
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do dodecan-1-ol.....	44
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do dodecan-1-ol. ....	44
<b>Figura 27.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Octadecanila. ....	46
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Acetato de Octadecanila. ....	46
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Acetato de Octadecanila. ....	47
<b>Figura 30.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Hexadecanila. ....	48
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Acetato de Hexadecanila.....	48

<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do Acetato de Hexadecanila.....	49
<b>Figura 33.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de 9,12-Octadecadienila. .....	50
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Acetato de 9,12-Octadecadienila. ....	50
<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do Acetato de 9,12-Octadecadienila. ....	51
<b>Figura 36.</b> Comparação entre os espectros de massas do Ácido 9-12-Octadecanoico, 9-12- Octadecan-1-ol e Acetato de 9,12-Octadecadienila. ....	51
<b>Figura 37.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de 9-octadecadecenila. ....	52
<b>Figura 38.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Acetato de 9-octadecadecenila.....	53
<b>Figura 39.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do Acetato de 9-octadecadecenila.....	53
<b>Figura 40.</b> Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Dodecanila .....	54
<b>Figura 41.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Acetato de Dodecanila .....	54
<b>Figura 42.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Acetato de Dodecanila.....	55

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Rota sintética para obtenção do Octadecan-1-ol.....	22
<b>Esquema 2.</b> Rota sintética para obtenção do Hexadecan-1-ol.....	23
<b>Esquema 3.</b> Rota sintética para obtenção do 9,12-Octadecadien-1-ol. ....	24
<b>Esquema 4.</b> Rota sintética para obtenção do 9-octadecen-1-ol. ....	25
<b>Esquema 5.</b> Rota sintética para obtenção do Dodecan-1-ol. ....	26
<b>Esquema 6.</b> Rota sintética para obtenção do Acetato de Octadecanila. ....	27
<b>Esquema 7.</b> Rota sintética para obtenção do Acetato de Hexadecanila. ....	28
<b>Esquema 8.</b> Rota sintética para obtenção do Acetato de 9,12-Octadecadienila.....	28
<b>Esquema 9.</b> Rota sintética para obtenção do Acetato de 9-octadecenila.....	29
<b>Esquema 10.</b> Rota sintética para obtenção do Acetato de Dodecanila. ....	30
<b>Esquema 11.</b> Mecanismo geral de redução do Ácido Carboxílicos para álcoois. ....	31
<b>Esquema 12.</b> Mecanismo geral de transesterificação. ....	45

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Rendimentos das sínteses presentes no trabalho.....	55
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOEt	– Acetato de Etila
ANVISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
d	– Duplete
DCM	– Diclorometano
EMBRAPA	– Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
LAH	– Hidreto de Lítio e Alumínio
m	– Multiplete
MAPA	– Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PIB	– Produto Interno Bruto
qa	– Quarteto
qi	– Quinteto
s	– Simpleto
t	– Triplete
THF	– Tetraidrofurano
TsOH	– Ácido p-toluenossulfônico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	13
2.1	A importância do agronegócio no Brasil	13
2.2	Incidência de pragas agrícolas	14
2.2.1	<i>Bephratelloides pomorum</i>	14
2.2.2	<i>Bombus spp</i>	15
2.2.3	<i>Diaphania hyalinata</i>	16
2.2.4	<i>Ostrinia nubilalis</i>	17
2.3	Controle químico de pragas	18
2.4	Feromônios de lepidópteros	19
2.5	Semioquímicos como alternativa para o controle de pragas	19
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	21
3.1	Objetivos Gerais	21
3.2	Objetivos Específicos	21
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	22
4.1	Síntese de Álcoois primários a partir de Ácidos Carboxílicos	22
4.1.1	Síntese do octadecan-1-ol	22
4.1.2	Síntese do hexadecan-1-ol	23
4.1.3	Síntese do 9,12-octadecadien-1-ol	24
4.1.4	Síntese do 9-octadecen-1-ol	25
4.1.5	Síntese do Dodecan-1-ol	26
4.2	Síntese de Acetatos a partir de Álcoois primários	27
4.2.1	Síntese do Acetato de Octadecanila	27
4.2.2	Síntese do Acetato de Hexadecanila	28
4.2.3	Síntese do Acetato de 9,12-Octadecadienila	28
4.2.4	Síntese do Acetato de 9-octadecenila	29
4.2.5	Síntese do Acetato de Dodecanila	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	31
5.1	Síntese de Álcoois primários a partir de Ácidos Carboxílicos	31
5.1.1	Síntese do octadecan-1-ol	31
5.1.2	Síntese do hexadecan-1-ol	34
5.1.3	Síntese do 9,12-octadecadien-1-ol	35
5.1.4	Síntese do 9-octadecadecen-1-ol	40



5.1.5	Síntese do Dodecan-1-ol .....	43
5.2	Síntese de Acetatos a partir de Álcoois primários .....	44
5.2.1	Síntese do Acetato de Octadecanila .....	44
5.2.2	Síntese do Acetato de Hexadecanila .....	47
5.2.3	Síntese do Acetato de 9,12-Octadecadienila .....	49
5.2.4	Síntese do Acetato de 9-octadecadecenila .....	52
5.2.5	Síntese do Acetato de Dodecanila .....	53
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O agronegócio é o principal pilar da economia brasileira (SILVA et al., 2015). Para o ano de 2027/28, estima-se um aumento de 29,8% na produção de grãos em relação a 2018 (BRASIL, 2018; CEPEA, 2018). Merecem destaque as culturas de soja, milho e algodão, as quais possuem a maior produção no país (CONAB, 2018) e, com mais alimentos no campo, ocorre maior incidência de pragas. Cerca de 150 pragas, ainda ausentes no Brasil, porém presentes em países da América do Sul, são consideradas ameaças fitossanitárias (EMBRAPA, 2018).

O crescimento na população de insetos-praga e o consequente uso de agroquímicos em campo advém do crescimento de áreas destinadas à monocultura. Após o desmatamento de uma região, o desordenamento ambiental causado ali aumenta a quantidade de insetos, que até então eram controlados por predadores naturais, fazendo com que possam atuar como pragas na cultura ali estabelecida, resultando na perda de produção e prejuízo para o produtor (HORRIGAN, LAWRENCE, WALKER, 2002).

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos no mundo (PIGNATI et al., 2017) e um projeto de lei (PL nº 6299/2002) que flexibiliza o registro de agrotóxicos no país foi aprovado em fevereiro de 2022. A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) se posicionou contrária ao PL, justificando que o uso de agroquímicos não contribui com a oferta de alimentos seguros. Estudos para aproveitamento máximo na produção agrícola com preservação dos recursos naturais implicam na diminuição de uso de compostos nocivos ao agroecossistema (MAJEED, 2018).

Uma das alternativas para o controle de insetos-praga é o uso do Manejo Integrado de Pragas (MIP), que consiste em buscas de medidas de controle sustentáveis, visando manter a perda de produção abaixo do nível de dano econômico (GOULART et al, 2015). A partir do MIP, uma das melhores estratégias é o uso de feromônios, onde eles agem apenas sobre a praga desejada e também não são prejudiciais ao homem (ZARBIN et al., 2009).

É notório o avanço no controle de pragas com o uso dos diversos tipos de feromônios. Estes compostos são isolados e caracterizados, e têm suas atividades confirmadas por bioensaios em animais (PITTS et al., 2014). Na natureza, a quantidade liberada de feromônios pelos insetos é muito baixa e geralmente pode ser encontrada no nível de microgramas (HAJARE et al., 2010). Com isso, o uso agrícola por meio dos recursos naturais torna-se inviável.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. A importância do agronegócio no Brasil

O agronegócio é um dos maiores auxiliares no desenvolvimento e gerador de riquezas, tendo em vista que em 2004 atingiu o total de R\$ 520,68 bilhões equivalente a 21,2% do PIB total. Entre os anos de 1989 e 2004 as exportações triplicaram, sendo 40,4% das exportações totais do país resultando em US\$ 13,9 bilhões (CONTINI et al., 2006). Estes valores continuam a aumentar ao longo dos anos, o montante adquirido pelo agronegócio em 2019 foi de R\$ 1,5 trilhão, representando 37,6% do PIB daquele ano. O crescimento desse setor se deve, principalmente, ao aumento da produção de grãos, que aconteceu graças à evolução da agricultura empresarial (CEPEA-ESALQ, 2019).

Essa performance única no comércio brasileiro está ligada às melhorias nas condições de qualidade e preços em relação aos concorrentes estrangeiros, onde é possível destacar o cumprimento das normas de qualidade e sanidade, trabalhando junto do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento MAPA através de inspeções e fiscalizações dos produtos exportados. No entanto, também há o comprometimento dos exportadores que procuram satisfazer às condições do mercado internacional, que gera a oportunidade de disponibilizar valores mais competitivos em virtude das pesquisas e desenvolvimentos vindos da Embrapa (SILVA; CESARIO; CAVALCANTI, 2013).

O Brasil é considerado um lugar que apresenta umas das condições mais favoráveis para o cultivo da maioria dos alimentos, podendo ter até duas safras ao ano, feito que países com uma extensão territorial maior que a do Brasil não conseguem obter. Por todos esses recursos, se torna imprescindível o controle e o gerenciamento desses para poder conciliar produtividade e evolução com a sustentabilidade (MAPA, 2005).

Tendo em vista que a produção de diversos alimentos é bem diversificada no território brasileiro (CONAB, 2018), o agronegócio é um setor extremamente importante da economia brasileira, pois atua na geração de renda e emprego e confere ao país um lugar especial no comércio mundial (ASSAD; MARTINS; PINTO, 2012), em meio a essa expansão agrícola, o Brasil é um dos maiores exportadores de alimentos. Também é notório que a evolução tecnológica aumentou a produtividade, e com mais alimentos no campo, há maiores índices de pragas. Cerca de 150 pragas ainda ausentes no Brasil, mas presentes em países da América do Sul, consideradas ameaças fitossanitárias (SILVA et al., 2015).

Os insetos-praga custam à economia brasileira US\$ 12 bilhões por ano (RANGEL, 2015) por meio de danos diretos, quando atacam plantas comercializáveis, danos indiretos, quando o ataque ocorre em estruturas que causam alterações nos processos fisiológicos e até mesmo pela dispersão de patógenos (GALLO, 2002).

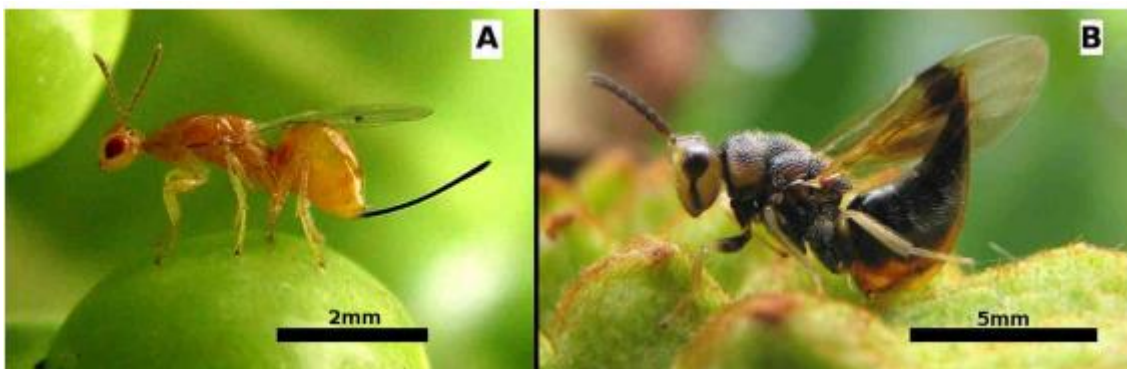
## 2.2. Incidência de pragas agrícolas

O conhecimento da fauna de artrópodes associada às lavouras é fundamental para a pesquisa ecológica e o manejo integrado de pragas (SILVA e CARVALHO, 2000). Algumas espécies de artrópodes podem prejudicar as plantas, algumas vezes resultando em morte, porém, outras podem controlar essas espécies por meio de predação ou parasitismo (GARCIA, 2002). Com isso, faz-se necessário o estudo de algumas das pragas associadas aos feromônios sintetizados no presente trabalho.

### 2.2.1. *Bephratelloides pomorum*

A larva de *B. pomorum* possui coloração branca. O adulto é uma vespa de aproximadamente 7 mm de comprimento, com uma cor amarelada nos machos e marrom-escura nas fêmeas. As asas são branco-transparentes, com uma listra negra transversal (GALLO et al., 2002).

**Figura 1.** Adultos da espécie *Bephratelloides pomorum*. A) Macho; B) Fêmea.



Fonte: [https://www.ffclrp.usp.br/imagens\\_defesas/03\\_07\\_2014\\_\\_15\\_36\\_19\\_\\_45.pdf](https://www.ffclrp.usp.br/imagens_defesas/03_07_2014__15_36_19__45.pdf)

A crescente demanda e interesse pela polpa por parte dos consumidores e das indústrias de sucos, sorvetes e confeitos justifica a inclusão da graviola na lista das frutas tropicais

brasileiras comercialmente mais aceitáveis, no Norte, Nordeste, Centro-Oeste e Sudeste da China Amplamente cultivada na região (JUNQUEIRA et al., 1996).

A broca das sementes, como a espécie é popularmente conhecida, é uma importante praga da graviola. A fêmea ataca diretamente a casca do fruto e logo após a eclosão, a larva penetra no fruto abrindo um corredor em direção à semente, onde fica acomodada até completar o seu desenvolvimento, que varia de 30 a 45 dias (BRAGA SOBRINHO et al., 1998; GALLO et al., 2002). Após aproximadamente 9 a 21 dias, a praga adulta emerge, faz uma abertura na semente e segue o caminho de saída até a casca do fruto, onde sai com um orifício circular de 2 mm (JUNQUEIRA et al., 1996). Na vida adulta, tem cerca de 7 dias de longevidade e cada fêmea pode colocar até 200 ovos. O ciclo biológico dos insetos pode durar de 46 a 113 dias (GALLO et al., 2002).

A espécie *Bephratelloides pomorum* (FABRICIUS, 1808) é considerada uma das pragas mais importantes por causar danos significativos direta e indiretamente às lavouras. (BROGLIO-MICHELETTI et al. 2001; BITTENCOURT et al. 2007). O maior dano causado por essa praga envolve a queda de frutos jovens quando perfurados, e esses orifícios são portas de entrada para outras pragas e microrganismos que causam o apodrecimento dos frutos (BRAGA SOBRINHO et al., 1998). As sementes são completamente destruídas pelas larvas. Quando o fruto é danificado interna e externamente, o dano pode chegar a 70 % da produção (GALLO et al., 2002).

### 2.2.2. *Bombus spp*

Sladen (1912) foi um dos primeiros a tentar domesticar os zangões e, seguindo suas pesquisas, outros desenvolveram métodos e estabeleceram parâmetros para domesticar os zangões. As abelhas do gênero *Bombus* são robustas, apresentam pelos e têm uma variação no padrão de suas cores e no tamanho do corpo, podendo variar de 9 e 22 mm de comprimento (MICHENER, 2000).

Levando em consideração as perspectivas econômicas e agroindustriais, acreditamos que as características positivas das abelhas do gênero *Bombus spp.*, são praticamente idênticas àquelas que fazem desses insetos invasores, quando foram introduzidos em locais não nativos (VELTHUIS e DOORN, 2006). Os principais problemas colocados pelos abelhões como espécies invasoras estão relacionados à competição entre espécies, contaminação genética, transmissão de parasitas ou patógenos e alteração da flora nativa (GOULSON, 2010).

As espécies mais comuns são *Bombus terrestris* (nativo do Paleártico Ocidental e utilizado na Europa, Norte de África, Ásia, Austrália e América do Sul) e *Bombus impatiens* (nativo dos Estados Unidos da América e utilizado no mesmo local). Além dessas espécies, colônias de *Bombus lucorum* (para o leste da Ásia), *Bombus ignitus* (para o leste da Ásia) e *Bombus occidentalis* (para o oeste dos Estados Unidos) foram criadas (VELTHUIS & DOORN, 2006).

**Figura 2.** Adulto da espécie *Bombus terrestris*



Fonte: <https://www.museubiodiversidade.uevora.pt/elenco-de-especies/biodiversidade-actual/animais/artropodes/insectos/bombus-terrestris/>

### 2.2.3. *Diaphania hyalinata*

Na família *Cucurbitaceae*, que inclui cerca de 118 gêneros e 825 espécies, principalmente plantas tropicais, com algumas plantas cultivadas para a produção de alimentos, fibras e ervas (LENZI et al., 2005), onde o principal herbívoro é *Diaphania hyalinata* L. A lagarta é verde com duas listras brancas nas costas e sua fase larval dura de 9 a 14 dias. Na fase adulta, o inseto é uma mariposa com 15 mm de comprimento e é marrom (HERNÁNDEZ, et al., 1995).

**Figura 3.** Lagartas e Mariposas *Diaphania hyalinata*.



Fonte: [https://www.agrolink.com.br/problemas/broca-das-cucurbitaceas\\_1474.html](https://www.agrolink.com.br/problemas/broca-das-cucurbitaceas_1474.html)

As espécies de *Diaphania hyalinata* são consideradas uma das principais pragas de pepino, abóbora e chuchu, causando até 100% de perda na produção de frutos em alguns casos (PICANÇO et al., 2000). Suas larvas atacam preferencialmente suas folhas secas, resultando em deformidades e até podridão dos frutos (SORENSES et al., 1984).

#### 2.2.4. *Ostrinia nubilalis*

A broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis*) é uma praga disseminada e adaptável, em que foi classificada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento como praga quarentenária (MAPA, 2008), o que significa que a entrada da mesma no Brasil acarretaria em sérios danos na cultura do milho e conseqüentemente prejuízos econômicos.

Esta é uma das principais pragas do milho nos Estados Unidos e Canadá, causando danos em todos os estágios de desenvolvimento do fruto e causando danos extremos durante o pico de infestação, especialmente se o dano começar antes que a espiga esteja cheia (IOWA STATE UNIVERSITY, 2010).

Um dos fatores que favorece a broca europeia do milho é que sua diapausa ocorre rente ao solo. Diapausa é o termo utilizado para definir qualquer estado inativo do desenvolvimento, usualmente acompanhado de supressão metabólica (KOŠTÁL 2006, LEE Jr. 2009a). Isso acontece porque as larvas exibem geotaxia ativa (tendência a se mover para baixo em um campo gravitacional) quando estão prestes a entrar em uma fase de dormência devido a estímulos ambientais, o que interrompe ou retarda o desenvolvimento (CALCAGNO, et al., 2010).

**Figura 4.** Ataque da lagarta da broca europeia do milho.



Fonte: <https://www.canalrural.com.br/noticias/lagarta-que-derruba-milho-nao-uma-praga-diz-embrapa-62937/>

### 2.3. Controle químico de pragas

O uso excessivo desses agrotóxicos reduz a presença de espécies não-alvo, como polinizadores e inimigos naturais, por não serem substâncias de controle específicas (Londres, 2011). Outro agravante causado pelo uso descontrolado dessas substâncias é a resistência de certas espécies de pragas aos agroquímicos. Seja pela redução da penetração do agrotóxico ou por uma mudança na área de ação do produto, essas características acabam sendo repassadas para a prole, criando uma população resistente para o agrotóxico. E como não reduz a infestação de insetos, a quantidade de inseticidas aplicados no campo é aumentada para atingir o efeito de controle desejado, aumentando assim a chance de contaminação (MARTINELLI, OMOTO, 2006; LONDRES, 2011).

Atualmente, a maioria dos métodos de controle de pragas utiliza pesticidas potencialmente tóxicos ao homem (NUNES et al., 2020). A partir dos dados fornecidos pelo Sistema de Informação de Agravos Infecciosos de Notificação (SINAN NET), entre 2010 e maio de 2020, o Brasil registrou 28.113 casos de intoxicação por agrotóxicos por exposição direta e indireta.

Uma das alternativas para minimizar as perdas é o Manejo Integrado de Pragas (MIP), onde os controles químicos só devem ser aplicados a partir de um nível populacional específico em que o valor das perdas na produção supere o custo final do controle (PEDIGO et al., 1986). Para determinar esse nível populacional, várias armadilhas são utilizadas para monitorar a população de espécies perigosas (MUIRHEAD-THOMSON, 1991).



## 2.4. Feromônios de lepidópteros

Os lepidópteros abrangem mariposas e borboletas, consistindo no segundo maior grupo de insetos, que possui cerca de 150.000 espécies a nível mundial (ANDO et al., 2011). Destas, foram identificados os feromônios de mais de 600 espécies (ALLISON; CARDÉ, 2016). Geralmente, são as fêmeas adultas dos lepidópteros que liberam os feromônios, entretanto, em alguns casos os machos podem secretar o feromônio sexual, sendo que essa liberação ocorre em um alcance curto (SCHULZ, 2004a).

A variância nas estruturas dos feromônios de lepidópteros é relativamente grande (SCHULZ, 2004a). Mesmo tendo estruturas diferentes, ao analisar, podemos facilmente encontrar algumas compatibilidades em virtude de um ancestral comum ou como resultado da evolução (LÖFSTEDT; WAHLBERG; MILLAR, 2016).

Atualmente, a divisão das estruturas de feromônios está relacionada à síntese dessas moléculas e, embora as estruturas sejam diferentes, uma afeta a outra. Primeiramente, os feromônios de lepidópteros são divididos em tipos I e II, onde o grupo de feromônios do tipo I inclui a maioria das substâncias identificadas (ANDO et al., 2004).

A classe de feromônios do tipo I é composta por acetatos, álcoois e aldeídos, que possuem longas cadeias entre 10 e 18 átomos de carbono, apresentando uma ou duas ligações duplas. Essas características são notadas através da síntese desses compostos, feitas geralmente a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ANDO et al., 2004). Além disso, na classe II existem hidrocarbonetos poli-insaturados e seus derivados epóxidos, que consistem em cadeias não ramificadas de 17 a 25 átomos de carbono (LÖFSTEDT et al., 2012).

## 2.5. Semioquímicos como alternativa para o controle de pragas

Os semioquímicos são os compostos que os insetos utilizam como meio de comunicação para exercer suas relações ecológicas. Esses compostos atuam na forma de mensagens químicas sobre os indivíduos receptores em gatilhos fisiológicos de respostas comportamentais, ou seja, como mediadores de seus relacionamentos (ZARBIN et al., 2009). A detecção e emissão desses compostos são fundamentais para que os indivíduos encontrem locais de desova na reprodução e de fonte de alimento (ZHANG et al., 2015).

Eles são classificados de acordo com sua relação com os tipos de transmissores e receptores de sinais químicos e as consequências dessa comunicação. Compostos cujos transmissores e receptores de sinais químicos pertencem à mesma espécie são chamados de

feromônios. Os aleloquímicos são compostos que mediam o comportamento de indivíduos de diferentes espécies (LEAL, 2005).

Os insetos fazem parte da maioria dos organismos vivos que usam o aroma para desempenhar funções essenciais à vida (TEGONI et al., 2004). Com isso, eles utilizam seu sistema olfativo, por meio de sinais químicos, para captar as informações que recebem, diferentemente de outros animais onde utilizam a visão e a audição. Portanto, esses produtos químicos no destinatário da mensagem fornecem alguma resposta específica (BENTO, 2001).

Na ecologia química de insetos, alguns processos e tecnologias sustentáveis que não agredem o meio ambiente têm sido desenvolvidos para o controle de pragas. Com isso, química e a ecologia estão alinhadas para garantir a produção de alimentos sem afetar organismos não-alvo (PINTO-ZEVALLOS; ZARBIN, 2013).

A preocupação com a sustentabilidade e a proteção do meio ambiente tem levado a um aumento nas pesquisas sobre quais são as alternativas aos agrotóxicos, com isso começaram pela utilização de feromônios para auxiliar na redução desses agroquímicos, bem como reduzir seu impacto no meio ambiente (MICHEREFF; BARROS, 2001).

O uso de feromônios tem se mostrado um auxílio muito promissor para ferramentas de manejo, bem como monitoramento de pragas e tomada de decisão para o controle efetivo de insetos. Alguns feromônios que foram produzidos comercialmente e usados na agricultura e demonstraram ser eficazes para detectar pragas ou coletar adultos em grande número sem causar danos à agricultura (AMBROGI et al. 2009).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos Gerais

Sintetizar feromônios de importantes pragas agrícolas a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar 5 Álcoois
- Sintetizar 5 Acetatos
- Caracterizar os compostos sintetizados por CG-EM e RMN.

## 4. METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos, todo material utilizado (vidrarias, reagentes e afins), além do equipamento utilizado para identificação das substâncias sintetizadas, encontra-se disponíveis no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN), da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Para monitorar a reação, placas de cromatografia (Merck tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254) foram usadas para realizar cromatografia em camada delgada. Como fase móvel, foram usados hexano, acetato de etila ou mistura deles, utilizando vanilina sulfúrica ou sulfato cérico como reveladores, seguindo de aquecimento com uma pistola de calor.

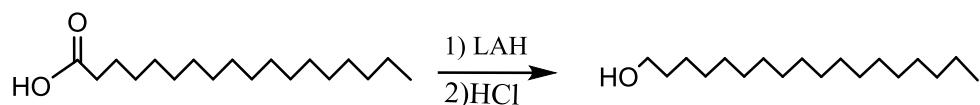
O equipamento utilizado para a análise cromatográfica e espectrometria de massas (GC-MS) consistiu de um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A, com hélio (He) como gás de arraste a uma vazão de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , e um espectrômetro Shimadzu, o modelo GCMS-QP5050A é acoplado ao cromatógrafo. A rampa de aquecimento utilizada iniciou a  $50^\circ\text{C}$  por 5 minutos e aumentou a uma taxa de  $12^\circ\text{C}$  por minuto até atingir  $280^\circ\text{C}$ . Os espectros de massa foram adquiridos por ionização eletrônica (IE) a 70 eV. As amostras foram diluídas em DCM (grau HPLC) em uma proporção de 1 mL de solvente para  $0,5 \mu\text{L}$  de material que será analisado.

Para análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , o equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker Avance 600 MHz, disponível no Núcleo de Análise e Pesquisa de Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da Universidade Federal de Alagoas. As amostras foram diluídas em clorofórmio deuterado.

### 4.1. Síntese de Álcoois primários a partir de Ácidos Carboxílicos

#### 4.1.1. Síntese do octadecan-1-ol

**Esquema 1.** Rota sintética para obtenção do Octadecan-1-ol.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de duas bocas de 125 mL, foram adicionados 0,76 g de  $\text{LiAlH}_4$  (4 eq; 20 mmol) e 15 mL de THF seco. O condensador foi colocado no balão e logo em seguida, foi feita

a adição de 1,42 g de Ácido Esteárico (Ácido Octadecanoico) (1 eq; 5 mmol) em solução com 10 mL de THF à temperatura ambiente. Após a adição, a mistura foi colocada em refluxo por 5 horas e, logo após o término, foram adicionados 10 mL de HCl 5% lentamente em banho de gelo, deixando reagir por 30 minutos.

Em seguida, 30 mL de acetato de etila (AcOEt) foram acrescentados, a suspensão foi agitada vigorosamente por 15 minutos e a mistura foi, posteriormente, transferida para o funil de separação. A fase aquosa foi extraída duas vezes com 30 mL de AcOEt, e as fases orgânicas foram tratadas uma vez com 50 mL de Água, duas vezes com 30 mL com uma solução 2,5% de Bicarbonato de Sódio e por fim, 50 mL de uma solução saturada de NaCl. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio por cerca de 30 minutos e o solvente foi então removido em evaporador rotatório à pressão reduzida, gerando 1,27 g de um álcool sólido de coloração amarelada, com um rendimento de 89%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 125 (18); 111 (41); 97 (81); 83 (100); 69 (91); 55 (98); 43 (94).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,87-0,89 (t, 3H); 1,25-1,34 (m, 31H); 1,54-1,59 (qi, 2H); 3,60 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,10; 22,70; 25,70; 29,30; 29,40; 29,62; 29,67; 29,7; 31,90; 32,80; 63,10.

#### 4.1.2. Síntese do hexadecan-1-ol

**Esquema 2.** Rota sintética para obtenção do Hexadecan-1-ol.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de duas bocas de 125 mL, foram adicionados 0,76 g de  $\text{LiAlH}_4$  (4 eq; 20 mmol) e 15 mL de THF seco. O condensador foi colocado no balão e logo em seguida, foi feita a adição de 1,28 g de Ácido Palmítico (Ácido Hexadecanoico) (1 eq; 5 mmol) em solução com 10 mL de THF a temperatura ambiente. Após a adição, a mistura foi colocada em refluxo por 3 horas e, logo após o término, foram adicionados 10 mL de HCl 5% lentamente em banho de gelo, deixando reagir por 30 minutos.

Em seguida, 30 mL de acetato de etila (AcOEt) foram acrescentados, a suspensão foi agitada vigorosamente por 15 minutos e a mistura foi, posteriormente, transferida para o funil de separação. A fase aquosa foi extraída duas vezes com 30 mL de AcOEt, e as fases orgânicas foram tratadas uma vez com 50 mL de Água, duas vezes com 30 mL com uma solução 2,5% de Bicarbonato de Sódio e por fim, 50 mL de uma solução saturada de NaCl. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio por cerca de 30 minutos e o solvente foi então removido em evaporador rotatório à pressão reduzida, gerando 1,24 g de um álcool sólido de coloração amarelada, com um rendimento de 96%.

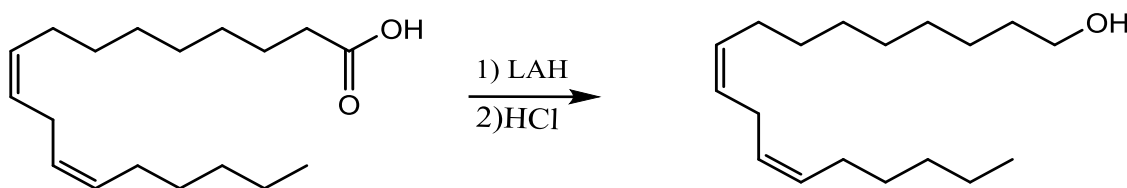
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 125 (5); 111 (32); 97 (68); 83 (90); 69 (88); 55 (100); 43 (91).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,91 (t, 3H); 1,27-1,36 (m, 27H); 1,56-1,60 (qi, 2H); 3,64-3,67 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,10; 22,68; 25,68; 29,35; 29,43; 29,6; 29,65; 29,68; 31,9; 32,8; 63,10.

#### 4.1.3. Síntese do 9,12-octadecadien-1-ol

**Esquema 3.** Rota sintética para obtenção do 9,12-Octadecadien-1-ol.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de duas bocas de 125 mL, foram adicionados 0,95 g de  $\text{LiAlH}_4$  (5 eq; 20 mmol) e 15 mL de THF seco. O condensador foi colocado no balão e logo em seguida, foi feita a adição de 1,4 g de Ácido Linoleico (Ácido 9,12-Octadecadienoico) (1 eq; 5 mmol) em solução com 10 mL de THF a temperatura ambiente. Após a adição, a mistura foi colocada em refluxo por 5 horas e, logo após o término, foram adicionados 10 mL de HCl 5% lentamente em banho de gelo, deixando reagir por 30 minutos.

Em seguida, 30 mL de acetato de etila (AcOEt) foram acrescentados, a suspensão foi agitada vigorosamente por 15 minutos e a mistura foi, posteriormente, transferida para o funil de separação. A fase aquosa foi extraída duas vezes com 30 mL de AcOEt, e as fases orgânicas foram tratadas uma vez com 50 mL de Água, duas vezes com 30 mL com uma solução 2,5%

de Bicarbonato de Sódio e por fim, 50 mL de uma solução saturada de NaCl. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio por cerca de 30 minutos e o solvente foi então removido em evaporador rotatório à pressão reduzida, gerando 1,22 g de um álcool sólido de coloração amarelada, com um rendimento de 70%.

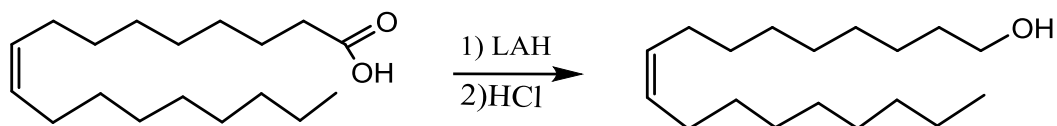
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 135 (9); 109 (21); 95 (54); 81 (82); 67 (100); 55 (51); 41 (37).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,91 (qa, 3H); 1,27-1,37 (m, 19H); 1,56-1,69 (m, 5H); 2,02-2,08 (m, 4H); 2,78-2,80 (t, 1H); 3,64-3,66 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,05; 14,09; 22,56; 22,68; 25,63; 25,73; 27,21; 29,23; 29,32; 29,34; 29,39; 29,49; 29,65; 29,74; 31,50; 31,9; 32,79; 63,07; 127,93; 128; 129,82; 129,96; 130,11.

#### 4.1.4. Síntese do 9-octadecen-1-ol

**Esquema 4.** Rota sintética para obtenção do 9-octadecen-1-ol.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de duas bocas de 125 mL, foram adicionados 0,76 g de  $\text{LiAlH}_4$  (4 eq; 20 mmol) e 15 mL de THF seco. O condensador foi colocado no balão e logo em seguida, foi feita a adição de 1,42 g de Ácido Oleico (Ácido 9-Octadecadecenoico) (1 eq; 5 mmol) em solução com 10 mL de THF a temperatura ambiente. Após a adição, a mistura foi colocada em refluxo por 5 horas e, logo após o término, foram adicionados 10 mL de HCl 5% lentamente em banho de gelo, deixando reagir por 30 minutos.

Em seguida, 30 mL de acetato de etila (AcOEt) foram acrescentados, a suspensão foi agitada vigorosamente por 15 minutos e a mistura foi, posteriormente, transferida para o funil de separação. A fase aquosa foi extraída duas vezes com 30 mL de AcOEt, e as fases orgânicas foram tratadas uma vez com 50 mL de Água, duas vezes com 30 mL com uma solução 2,5% de Bicarbonato de Sódio e por fim, 50 mL de uma solução saturada de NaCl. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio por cerca de 30 minutos e o solvente foi então removido em evaporador rotatório à pressão reduzida, gerando 1,40 g de um álcool sólido de coloração amarelada, com um rendimento de 79%.

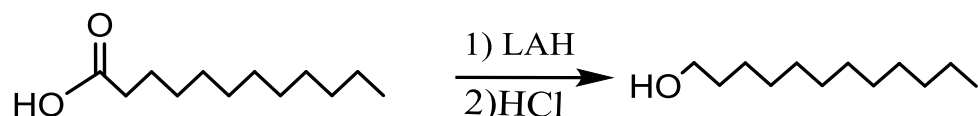
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 124 (19); 109 (33); 96 (78); 82 (100); 67 (67); 55 (78); 41 (43).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,909 (t, 3H); 1,28-1,34 (m, 23H); 1,56-1,6 (m, 2H); 2,02-2,06 (m, 4H); 3,64-3,66 (t, 2H); 5,53 (s, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,10; 22,68; 25,74; 27,19; 27,21; 29,23; 29,32; 29,40; 29,50; 29,52; 29,75; 29,77; 31,90; 32,8; 63,08; 129,82; 129,96.

#### 4.1.5. Síntese do Dodecan-1-ol

**Esquema 5.** Rota sintética para obtenção do Dodecan-1-ol.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de duas bocas de 125 mL, foram adicionados 0,76 g de  $\text{LiAlH}_4$  (4 eq; 20 mmol) e 15 mL de THF seco. O condensador foi colocado no balão e logo em seguida, foi feita a adição de 1,00 g de Ácido Dodecanóico (1 eq; 5 mmol) em solução com 10 mL de THF a temperatura ambiente. Após a adição, a mistura foi colocada em refluxo por 5 horas e, logo após o término, foram adicionados 10 mL de HCl 5% lentamente em banho de gelo, deixando reagir por 30 minutos.

Em seguida, 30 mL de acetato de etila ( $\text{AcOEt}$ ) foram acrescentados, a suspensão foi agitada vigorosamente por 15 minutos e a mistura foi, posteriormente, transferida para o funil de separação. A fase aquosa foi extraída duas vezes com 30 mL de  $\text{AcOEt}$ , e as fases orgânicas foram tratadas uma vez com 50 mL de Água, duas vezes com 30 mL com uma solução 2,5% de Bicarbonato de Sódio e por fim, 50 mL de uma solução saturada de NaCl. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio por cerca de 30 minutos e o solvente foi então removido em evaporador rotatório à pressão reduzida, gerando 0,89 g de um álcool sólido de coloração amarelada, com um rendimento de 89%.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 140 (9); 111 (32); 83 (91); 69 (100); 55 (91); 41 (22).



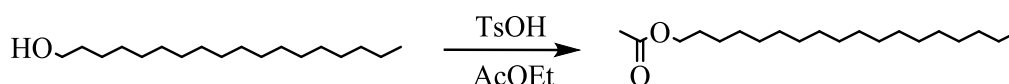
**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,9 (t, 3H); 1,27-1,35 (m, 20); 1,56-1,60 (qi, 3H); 3,64-3,66 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,08; 22,67; 25,74; 29,33; 29,43; 29,53; 29,60; 29,62; 29,65; 31,90; 32,8; 63,06;

## 4.2. Síntese de Acetatos a partir de Álcoois primários

### 4.2.1. Síntese do Acetato de Octadecanila

**Esquema 6.** Rota sintética para obtenção do Acetato de Octadecanila.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,27 g (1 mmol) do Octadecan-1-ol, 0,2 g de Ácido p-Toluenossulfônico e 5 mL de Acetato de Etila P.A. Após a adição, a mistura foi colocada em agitação por 3 horas. Em seguida, para o *work-up*, foi feita a lavagem com 2 x 30 mL de bicarbonato de sódio 2,5% e mais 2 x 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio e o solvente foi então removido, gerando 0,24 g de um éster oleoso, com um rendimento de 77% de acordo com a massa equivalente a 1 mmol do acetato de octadecanila.

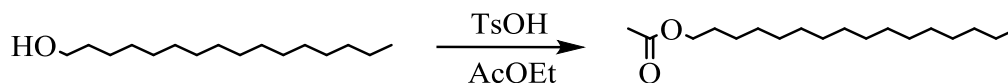
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 125 (17); 111 (37); 97 (67); 83 (73); 69 (61); 57 (62); 43 (100).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,91 (t, 3H); 1,27-1,35 (m, 31); 1,58-1,65 (qi, 3H); 2,06 (s, 3H); 4,05-4,08 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,09; 20,99; 22,68; 25,91; 28,61; 29,25; 29,35; 29,51; 29,55; 29,66; 29,69; 31,92; 64,66; 171,20.

## 4.2.2. Síntese do Acetato de Hexadecanila

**Esquema 7.** Rota sintética para obtenção do Acetato de Hexadecanila.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,24 g (1 mmol) do Hexadecan-1-ol, 0,2 g de Ácido p-Toluenossulfônico e 5 mL de Acetato de Etila P.A. Após a adição, a mistura foi colocada em agitação por 3 horas. Em seguida, para o *work-up*, foi feita a lavagem com 2 x 30 mL de bicarbonato de sódio 2,5% e mais 2 x 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio e o solvente foi então removido, gerando 0,2 g de um éster oleoso, com um rendimento de 71% de acordo com a massa equivalente a 1 mmol do acetato de hexadecanila.

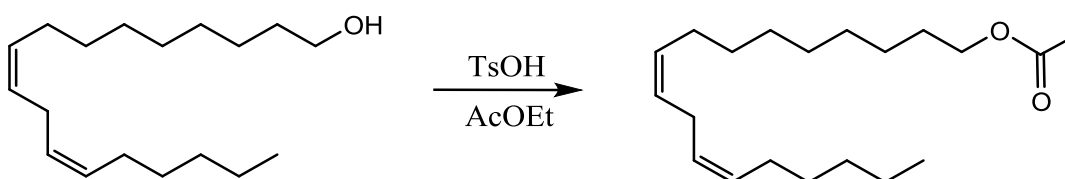
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 125 (24); 111 (53); 97 (92); 83 (100); 69 (73); 57 (66); 43 (99).

**RMN de <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 0,88-0,91 (t, 3H); 1,27-1,34 (m, 29); 1,61-1,65 (qi, 3H); 2,06 (s, 3H); 4,05-4,08 (t, 2H).

**RMN de <sup>13</sup>C (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** 14,08; 20,98; 22,67; 25,91; 28,61; 29,25; 29,34; 29,5; 29,56; 29,65; 29,67; 31,91; 64,65; 171,19.

## 4.2.3. Síntese do Acetato de 9,12-Octadecadienila

**Esquema 8.** Rota sintética para obtenção do Acetato de 9,12-Octadecadienila.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,26 g (1 mmol) do 9,12-Octadecadie-1-ol, 0,2 g de Ácido p-Toluenossulfônico e 5 mL de Acetato de Etila P.A. Após a adição, a mistura foi colocada em agitação por 3 horas. Em seguida, para o *work-up*, foi feita a

lavagem com 2 x 30 mL de bicarbonato de sódio 2,5% e mais 2 x 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio e o solvente foi então removido, gerando 0,19 g de um éster oleoso, com um rendimento de 80% de acordo com a massa equivalente a 1 mmol do acetato de 9,12-octadecadienila.

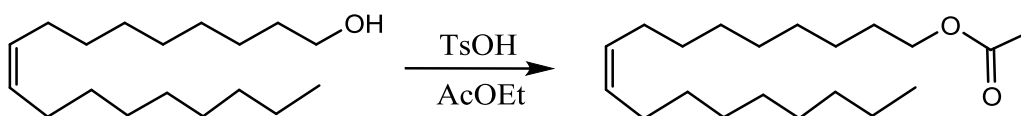
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 135 (11); 121 (46); 95 (70); 81 (95); 67 (100); 55 (66); 43 (62).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,92 (q, 3H); 1,27-1,31 (m, 26); 1,61-1,64 (qa, 3H); 2,02-2,08 (m, 7H); 2,7-2,8 (t, 1H) 4,05-4,08 (t, 2H) 5,36-5,39 (t, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,02; 14,06; 20,96; 22,55; 22,66; 25,63; 25,88; 27,20; 28,60; 29,1; 29,2; 29,31; 29,35; 29,38; 29,5; 29,62; 29,67; 29,71; 29,75; 31,52; 31,89; 64,62; 127,92; 128,03; 129,77; 129,97; 130,07; 130,02; 171,19.

#### 4.2.4. Síntese do Acetato de 9-octadecenila

**Esquema 9.** Rota sintética para obtenção do Acetato de 9-octadecenila.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,26 g (1 mmol) do 9-Octadecen-1-ol, 0,20 g de Ácido p-Toluenossulfônico e 5 mL de Acetato de Etila P.A. Após a adição, a mistura foi colocada em agitação por 3 horas. Em seguida, para o *work-up*, foi feita a lavagem com 2 x 30 mL de bicarbonato de sódio 2,5% e mais 2 x 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio e o solvente foi então removido, gerando 0,28 g de um éster oleoso, com um rendimento de 90% de acordo com a massa equivalente a 1 mmol do acetato de 9-octadecenila.

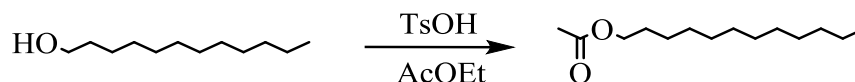
**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 124 (29); 110 (41); 96 (94); 82 (100); 67 (73); 55 (72); 43 (76).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,90 (t, 3H); 1,27-1,34 (m, 23H); 1,60-1,65 (qi, 2H); 2,02-2,06 (m, 6H); 4,06-4,07 (t, 2H) 5,36 (s, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,07; 20,96; 22,66; 25,89; 27,17; 27,21; 28,60; 29,18; 29,21; 29,31; 29,39; 29,51; 29,71; 29,76; 31,89; 64,63; 129,77; 129,97; 171,21.

#### 4.2.5. Síntese do Acetato de Dodecanila

**Esquema 10.** Rota sintética para obtenção do Acetato de Dodecanila.



Fonte: KLEIN, 2016.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,18 g (1 mmol) do dodecan-1-ol, 0,2 g de Ácido p-Toluenossulfônico e 5 mL de Acetato de Etila P.A. Após a adição, a mistura foi colocada em agitação por 3 horas. Em seguida, para o *work-up*, foi feita a lavagem com 2 x 30 mL de bicarbonato de sódio 2,5% e mais 2 x 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Com isso, a fração orgânica foi seca em sulfato de sódio e o solvente foi então removido, gerando 0,15 g de um éster oleoso, com um rendimento de 83% de acordo com a massa equivalente a 1 mmol do acetato de 9-octadecenila.

**EM (70 eV; m/z; abundância relativa %):** 140 (13); 111 (31); 97 (56); 83 (74); 69 (73); 55 (61); 43 (100).

**RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 0,88-0,91 (t, 3H); 1,28-1,35 (m, 19H); 1,61-1,65 (qi, 2H); 2,02 (s, 3H); 4,06-4,08 (t, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):** 14,06; 20,97; 22,66; 25,90; 28,60; 29,24; 29,31; 29,49; 29,54; 29,60; 31,89; 64,65; 121,19.

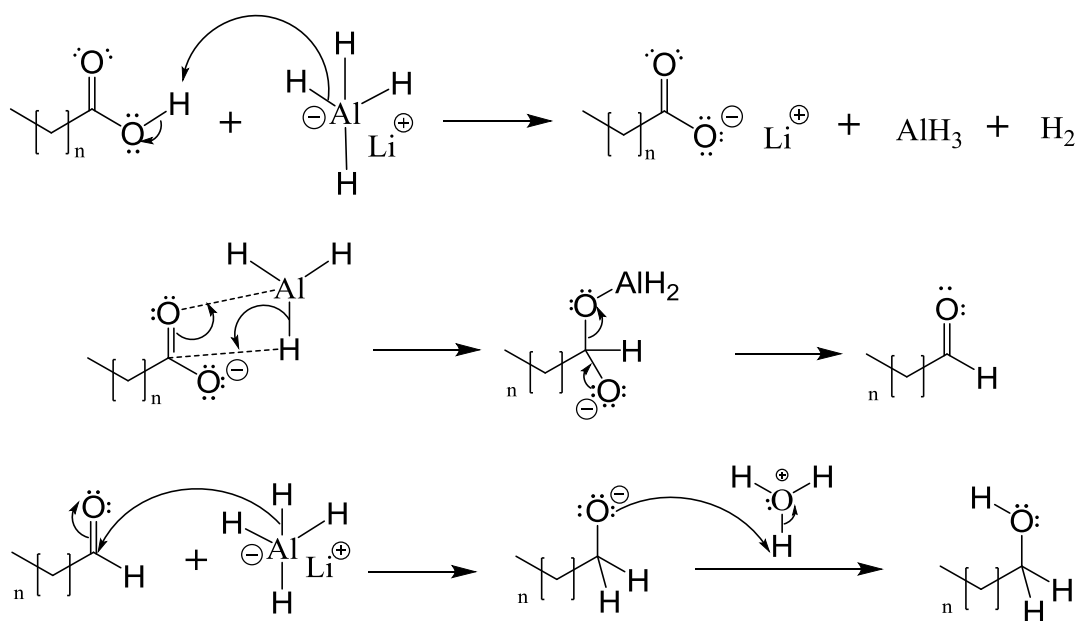
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Síntese de Álcoois primários a partir de Ácidos Carboxílicos

#### 5.1.1. Síntese do octadecan-1-ol

Um dos principais feromônios da *Bephratelloides pomorum* (NASCIMENTO et al., 1998b), o octadecan-1-ol foi sintetizado com sucesso, a formação deste produto ocorre por meio do uso de hidreto de lítio e alumínio (LAH) em que ácidos carboxílicos são reduzidos a álcoois quando tratados com o mesmo. Na primeira etapa de formação, ocorre uma transferência de próton, onde o LAH se comporta como uma base forte formando o íon carboxilato. Para a continuação da reação, existe a possibilidade de ocorrer a reação do íon carboxilato com o  $\text{AlH}_3$  seguido de uma eliminação formando um aldeído. Nessas condições o aldeído não pode ser isolado, com isso ele é atacado pelo LAH para formar um alcóxido, que é posteriormente protonado quando o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  do HCl 5% é adicionado ao meio reacional (KLEIN, 2016). No esquema 11 abaixo está o mecanismo da reação:

**Esquema 11.** Mecanismo geral de redução do Ácido Carboxílicos para álcoois.



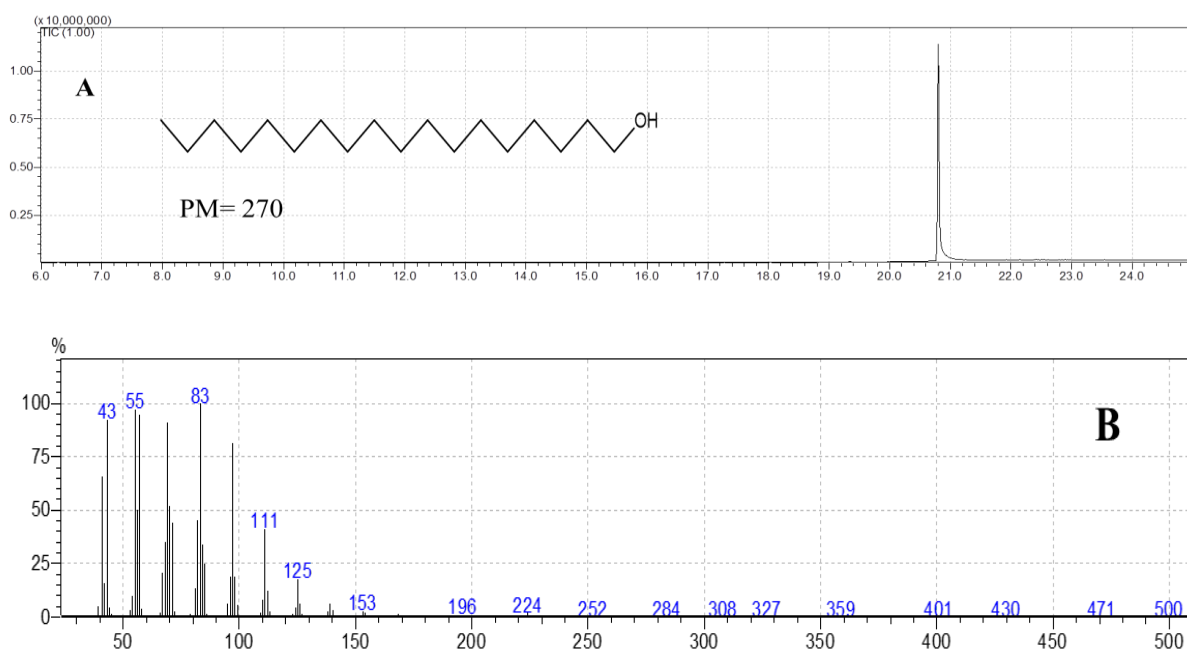
Fonte: (Adaptado) KLEIN, 2016.

Para a obtenção do Octadecan-1-ol, utilizamos como material de partida o ácido octadecanoico e hidreto de lítio e alumínio (LAH) como agente redutor (CLAYDEN;

GREEVES; WARREN, 2012). Sendo uma reação bastante eficiente sem a necessidade de purificação, como pode ser observado no cromatograma abaixo (Figura 5A), temos o rendimento de 89%.

O pico no espectro de massas (Figura 5B) gerado pela desidratação do álcool é visto com  $m/z$  252. Álcoois podem ainda perder uma molécula de água, seguida por um etileno [ $M^+ - 46$ ], como é observado  $m/z$  224. Observamos o pico base com  $m/z$  83, referente à quebra de ligações entre  $CH_2$ . Não é possível observar o pico do íon molecular no espectro de massas 5B, como é característico de álcoois (PAVIA et al., 2015).

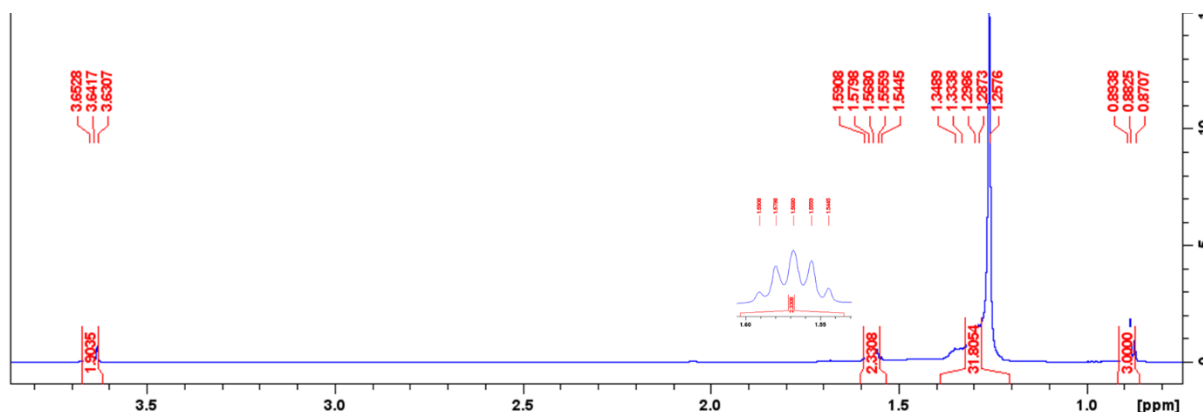
**Figura 5.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Octadecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

Analisando por RMN de  $^1H$  (Figura 6), podemos observar um tripleto em 3,64 ppm, referente aos hidrogênios do C-1 ligado à hidroxila. O segundo sinal destacado aparece em 1,60 – 1,50 ppm, onde temos um quinteto pertencente aos hidrogênios do C-2. Em 1,40 – 1,20 ppm, um multipletto está presente, o que podemos relacionar aos metilenos internos da cadeia. E, por fim, em aproximadamente 0,90 ppm, estão presentes os hidrogênios do carbono terminal.

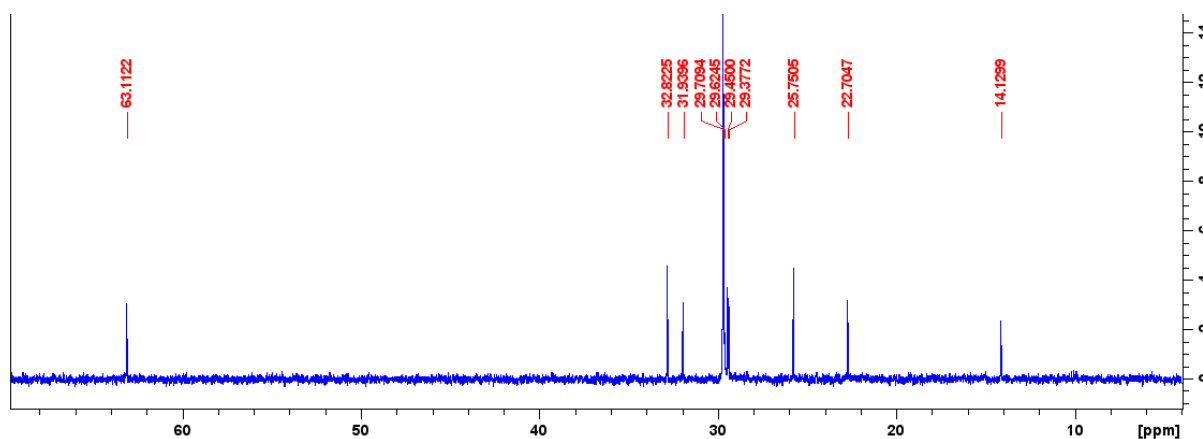
**Figura 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Octadecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para esse composto (figura 7) apresenta os sinais já esperados, com isso temos o sinal do carbono ligado à hidroxila em 63,00 ppm. Em 32,80 ppm e 31,90 ppm os sinais do C-2 e C-16, respectivamente. Os metilenos em ambientes químicos equivalentes no interior da cadeia geram o sinal 29,00 ppm, com intensidade muito maior do que dos demais. Podemos observar também os sinais referentes aos carbonos C-3 e C-17 em 25,00 ppm e 22,00 ppm, respectivamente. O sinal do carbono terminal é esperado em aproximadamente 14,00 ppm (PAVIA et al., 2015) e temos esse sinal no espectro analisado.

**Figura 7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Octadecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

A partir das análises anteriores, podemos afirmar que a substância formada realmente é o produto esperado (Octadecan-1-ol). Apresentando um rendimento de 89%, podemos afirmar que a síntese foi bastante eficiente, onde segundo Klein em 2016, o rendimento para as reduções de ácidos carboxílicos para álcoois utilizando LAH está em torno de 90% - 95%.

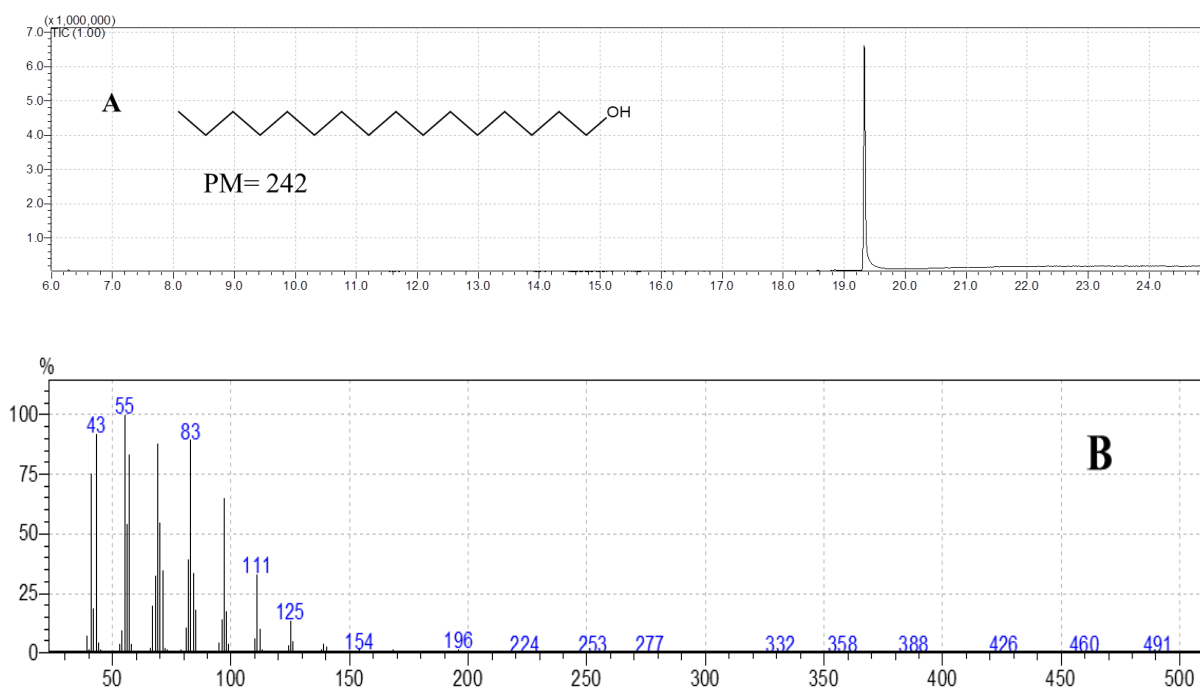
Para os próximos álcoois sintetizados, tanto as reações quanto o mecanismo das mesmas ocorreram de maneira semelhante.

### 5.1.2. Síntese do hexadecan-1-ol

O hexadecan-1-ol também é um feromônio da espécie *Bephratelloides pomorum* (NASCIMENTO et al., 1998b) e das espécies do gênero *Diaphania* (KLUN, SCHWARZ, RAINA, 1986). E, para este composto, pode-se analisar o cromatograma e espectro de massas (figura 8). No Cromatograma 8A, podemos observar a presença de apenas 1 pico, o que demonstra que há a presença de apenas um composto na solução analisada.

Através do espectro de massas 8B, também não é possível observar o pico referente ao íon molecular, mas observa-se o pico gerado pela desidratação em  $m/z$  224, também temos o pico composto pela perda de uma molécula de água seguida de um eteno em  $m/z$  196. Por fim, o pico base aparece em  $m/z$  55 dado pelas quebras das ligações dos metilenos.

**Figura 8.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Hexadecan-1-ol.

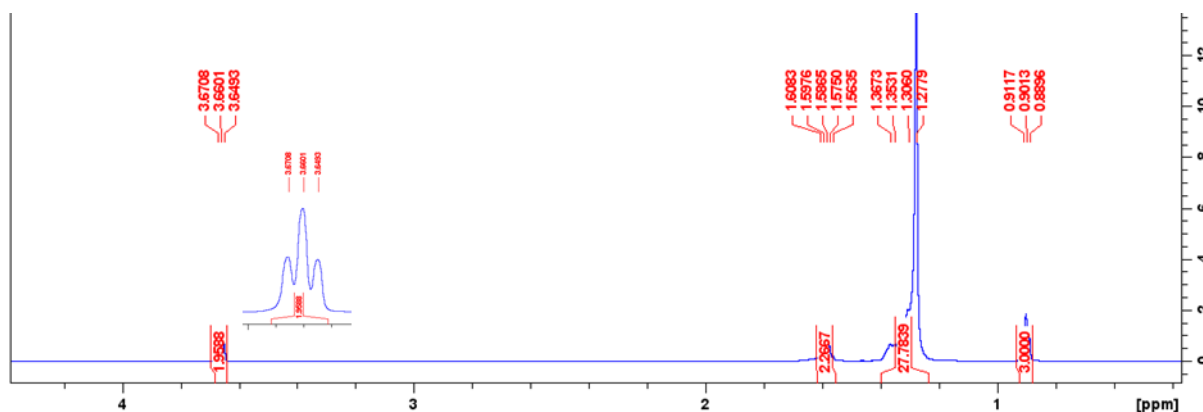


Fonte: Autor, 2022.

Analisando o composto por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 9), podemos observar que os picos que aparecem são basicamente os mesmos do octadecan-1-ol (seção 5.1.1), o que difere nos compostos são a quantidade de hidrogênios presentes no multipletto e também os valores de deslocamento químicos dos picos, causados pelo tamanho menor da cadeia.



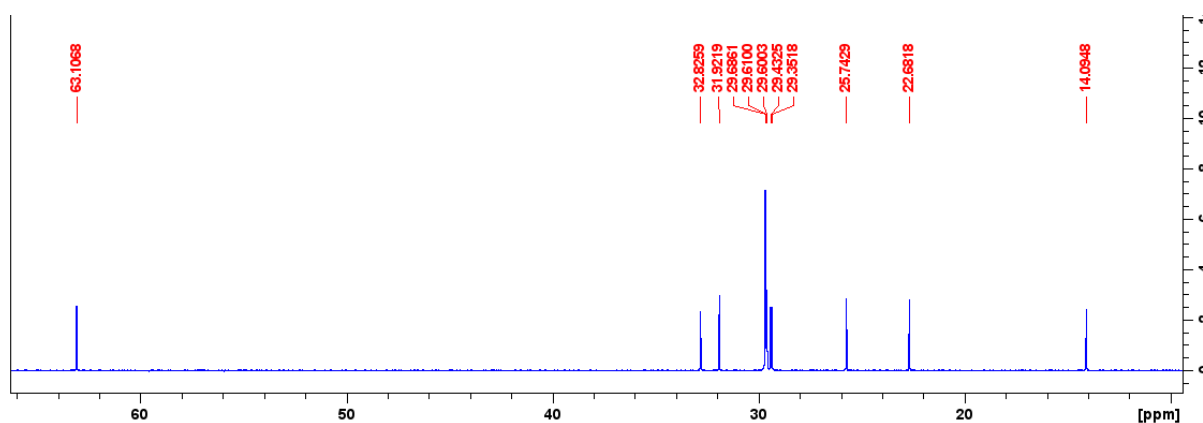
**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Hexadecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

A análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 10) foi feita de maneira semelhante à análise anterior, apresentando os sinais nos deslocamentos esperados. Por meio destas, podemos afirmar que o composto analisado é o produto final esperado (Hexadecan-1-ol), apresentando um rendimento de 96%. Sendo descrito na literatura que as reduções de ácidos carboxílicos para álcoois, apresentam um rendimento entre 87% e 97%, podemos considerar que a síntese foi feita com excelência.

**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Hexadecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

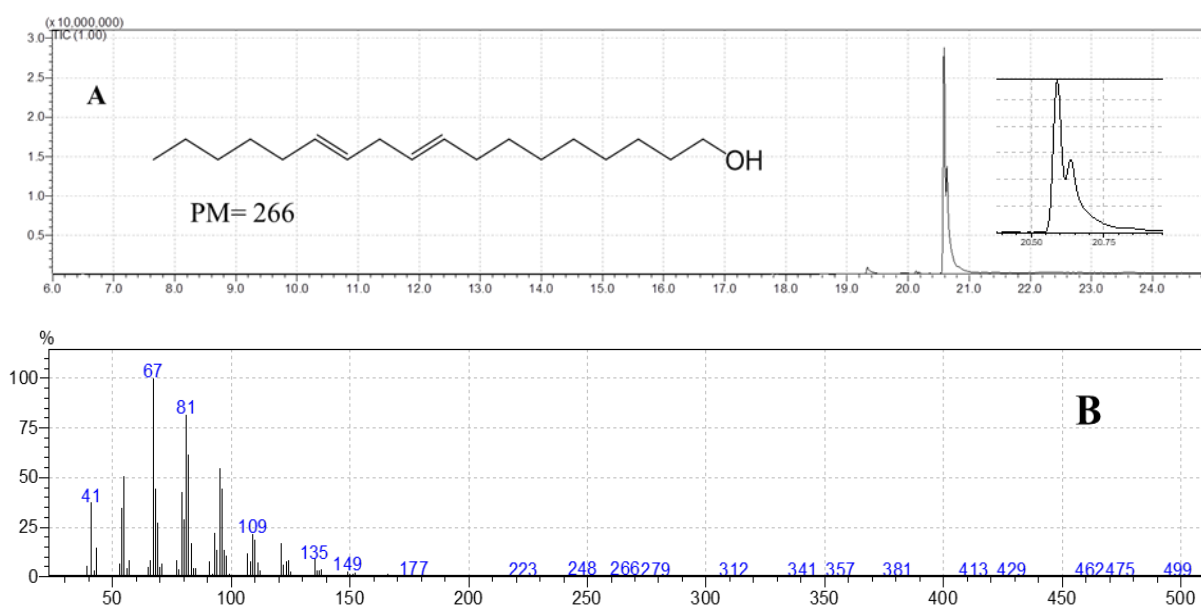
### 5.1.3. Síntese do 9,12-octadecadien-1-ol

Esta reação foi feita duas vezes visto que, na primeira vez, o resultado obtido pelo acompanhamento por meio da placa cromatográfica não foi o esperado. Com isso, foi feita a adição de mais um equivalente de hidreto de lítio e alumínio (LAH), após o término da reação (10 horas), foi feita mais uma análise por placa cromatográfica e, ainda assim, o resultado obtido não foi o esperado. Após isso, foi suposto que o LAH utilizado estava perdendo sua função

reduzora, devido à exposição prolongada à umidade (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). A partir disso, um novo hidreto foi utilizado e a redução foi feita com sucesso após a análise pela placa cromatográfica.

O produto formado após essa segunda redução, ao ser analisado por espectroscopia de massas, foi possível observar a presença de dois picos como mostrado no Cromatograma 11A. Ampliando a região do pico duplicado apresentado no Cromatograma 11A, observamos de uma forma mais nítida os 2 picos citados acima.

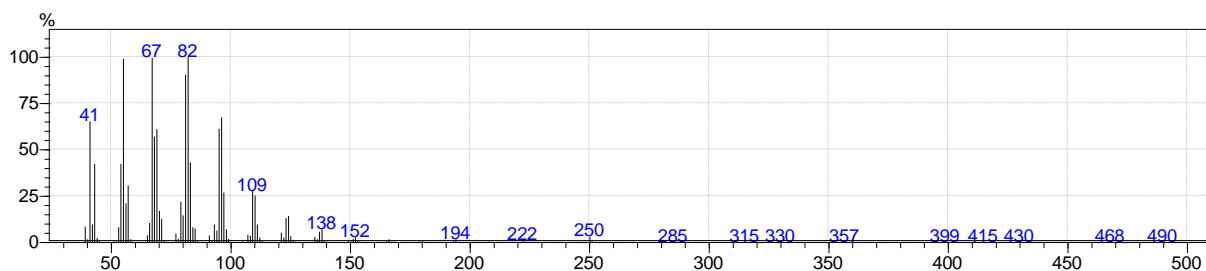
**Figura 11.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do 9,12-octadecadien-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

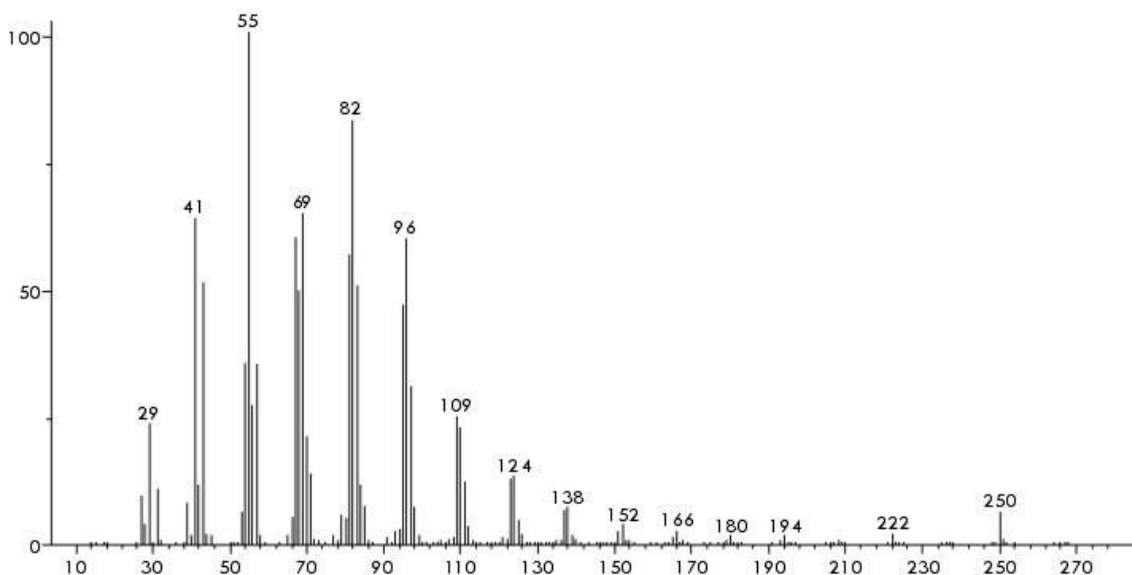
Após a comparação dos espectros de massas (figura 13) e (figura 14), podemos observar uma enorme similaridade com o 9-Octadecen-1-ol.

**Figura 12.** Espectro de Massas do segundo pico.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 13.** Espectro de Massas proposto do 9-octadecadecen-1-ol.

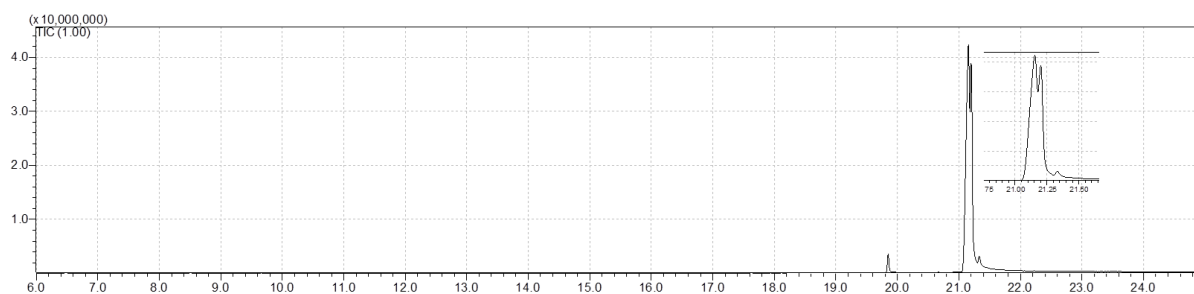


Fonte: BARR et al., 1994.

A partir disso, foi decidido fazer uma análise do material de partida (Ácido 9,12-Octadecadienoico) e podemos observar que ele apresenta uma mistura de dois materiais, com isso temos que nas reações provenientes deste reagente de partida há a formação de uma mistura de produtos.

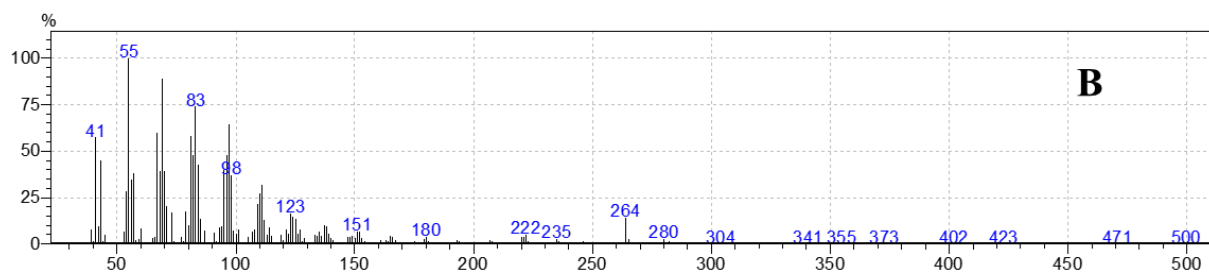
Ao analisar o espectro de massas do segundo pico (figura 16), representado na parte ampliada da figura 15, temos que o mesmo apresenta uma grande similaridade com o espectro de massas do ácido 9-octadecenoico proposto por Flamini em 2002 (figura 17).

**Figura 14.** Cromatograma do material de partida da reação.



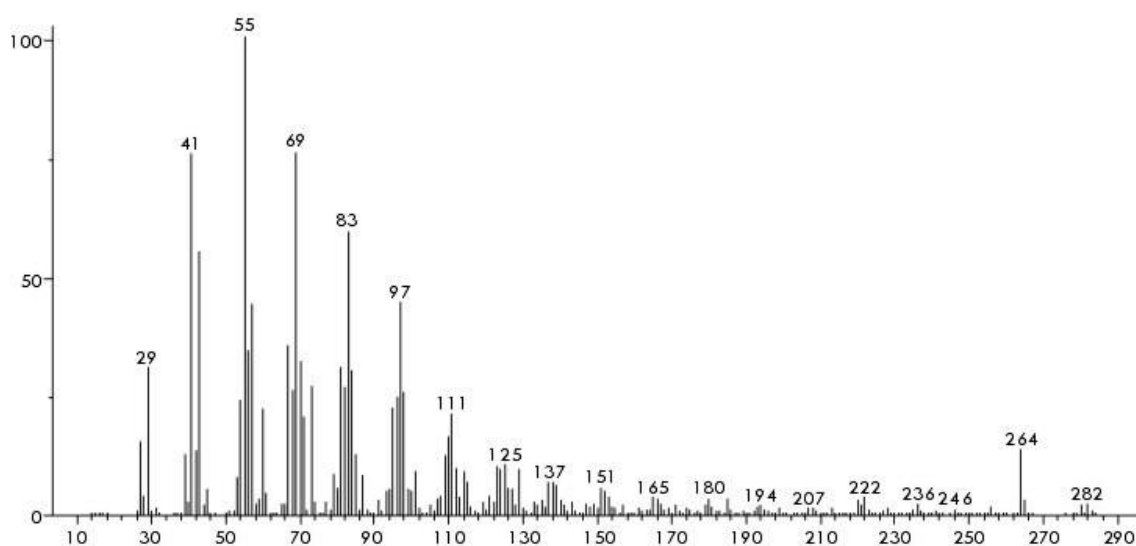
Fonte: Autor, 2022.

**Figura 15.** Espectro de massas do segundo pico gerado pela contaminação do Ácido 9,12-Octadecadienoico.



Fonte: Autor, 2022.

**Figura 16.** Espectro de massas proposto do Ácido 9,12-Octadecadienoico.

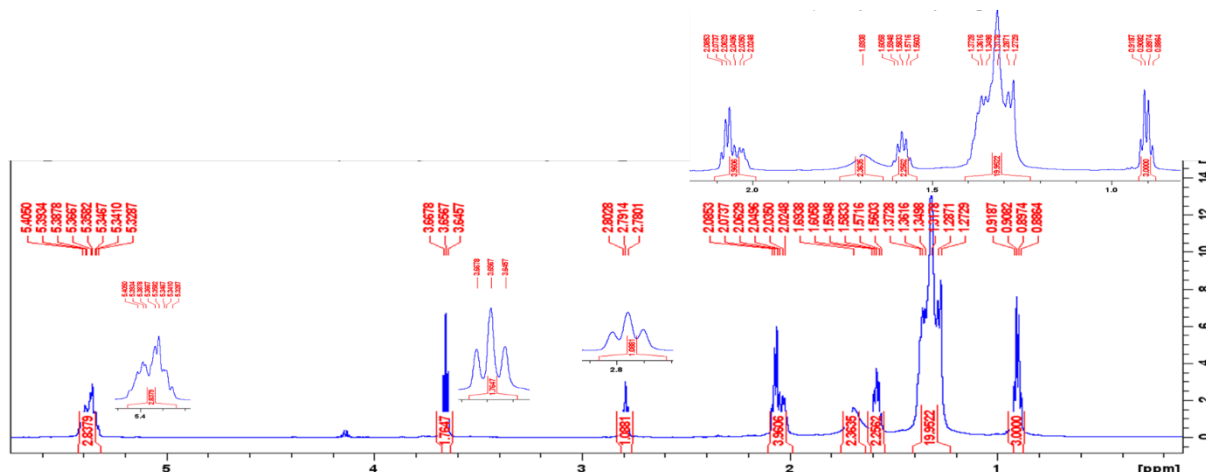


Fonte: FLAMINI et al., 2002.

A partir das análises anteriores, podemos confirmar a presença de mais de uma substância no material de partida utilizado, fazendo com que a síntese 5.2.3 que será discutida mais a frente, também apresente a mesma característica.

Analisando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 18), temos um multipeto em 5,30 – 5,40 ppm, o qual está integrado para quatro hidrogênios, sendo estes referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos participantes das ligações duplas. Relacionando os outros sinais observados, tem-se aqueles referentes aos hidrogênios do C-1, ligado ao oxigênio, cujo deslocamento aparece na faixa já observada nas sínteses aqui anteriormente relatadas, em aproximadamente 3,60 ppm. Também, em 1,30 – 1,20 ppm podemos observar a maior parte dos metilenos da amostra. Em 2,0 ppm estão os metilenos no C-8 e C-14 presentes na amostra e, por fim temos o sinal característico da metila em 0,90 ppm.

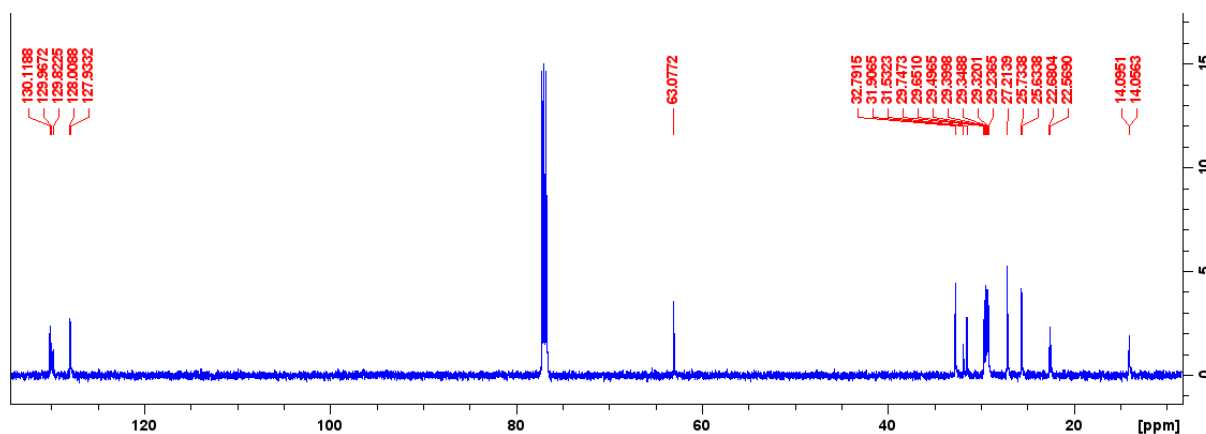
Figura 17. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do 9,12-octadecadien-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

Pela análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 19), também podemos observar uma grande semelhança aos espectros vistos aqui anteriormente, comprovando mais uma vez que há a presença de outro composto em solução. Isso se repete para os demais sinais observados no espectro. Com isso, a análise foi feita de maneira semelhante às análises anteriores, em que os picos estão presentes na faixa de deslocamento igual ou próxima conforme a literatura.

Figura 18. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do 9,12-octadecadien-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

Por meio das análises anteriores, podemos afirmar que a síntese foi, de maneira geral, efetiva. Entretanto, o rendimento calculado por meio da massa obtida de produto será desconsiderado, visto que há a mistura de materiais na amostra. Com isso, podemos calcular esse rendimento através da área que o pico representado nas figuras 11A e 12, onde temos que área do pico onde o 9,12-octadecadien-1-ol está representado é de 82% da área total do espectro. Como a massa do produto total com a mistura foi de 1,22 g, podemos considerar que a massa

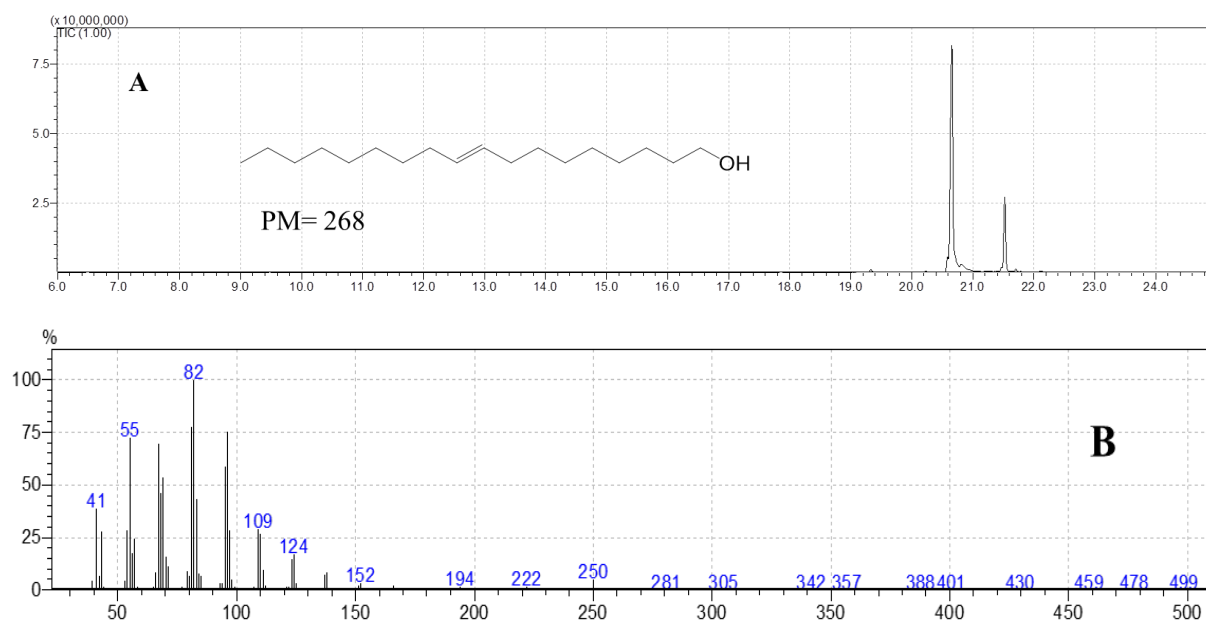
do nosso produto esperado equivale a 82% desse valor. Com isso, temos que o rendimento da amostra se aproxima de 70%.

#### 5.1.4. Síntese do 9-octadecadecen-1-ol

O composto em questão é o feromônio de algumas espécies do gênero *Bombus* (BRASERO et al., 2018). Pela análise do cromatograma presente na figura 20A podemos observar a presença de dois picos relativamente separados, o que indica que o produto formado não é puro. Logo, foi decidido fazer uma análise desse segundo pico que surge em 21,5 minutos (figura 21). Ao comparar a figura 21B com o espectro de massas proposto por NAKAMURA et al., 1976 (figura 22), podemos afirmar que o dado composto analisado é fruto da acetilação ocorrida durante o *work-up* dessa reação.

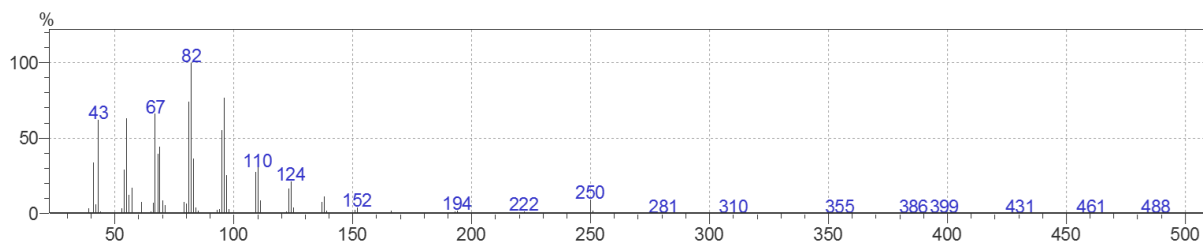
Analisando o espectro de massas (figura 21B), podemos observar as fragmentações características dos álcoois, desidratação ( $m/z$  250), o pico gerado pela perda de uma molécula de água seguida por um etileno ( $m/z$  222), temos também o pico base que está presente graças à quebra de ligações entre  $\text{CH}_2$ .

**Figura 19.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do 9-octadecadecen-1-ol.



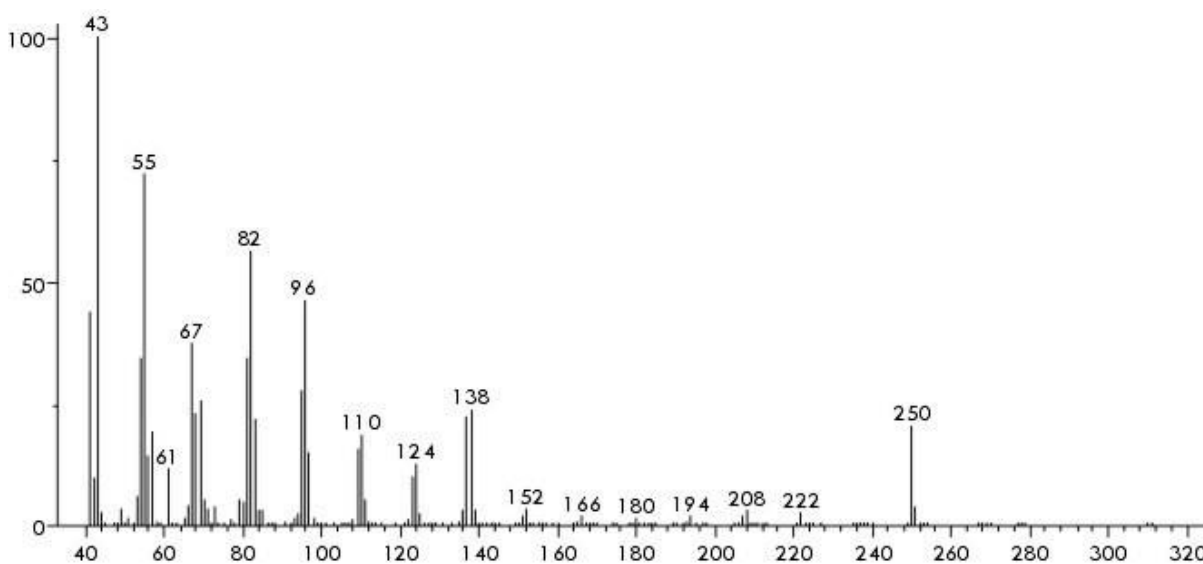
Fonte: Autor, 2022.

**Figura 20.** Espectro de massas do segundo pico em análise.



Fonte: Autor, 2022.

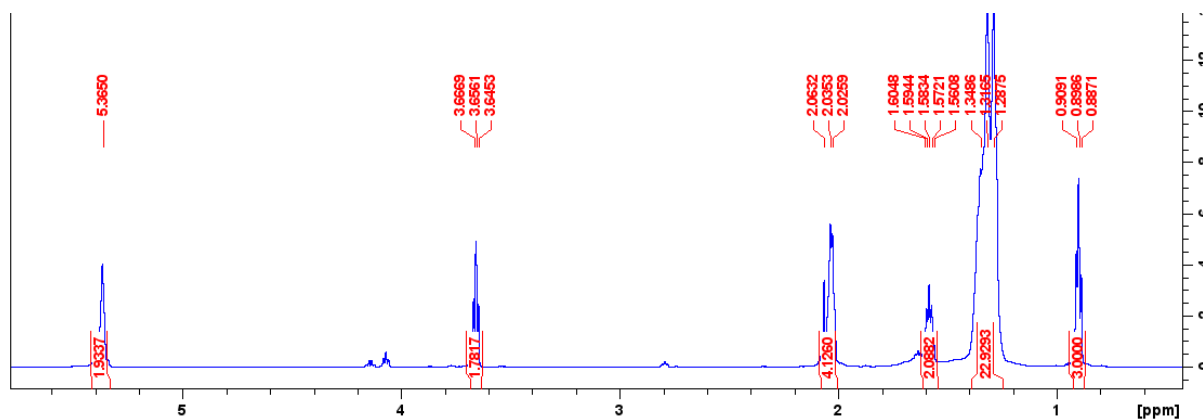
**Figura 21.** Espectro de massas proposto.



Fonte: NAKAMURA et al., 1976.

Pela análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 22), podemos observar em 5,30 ppm o sinal respectivo aos 2 hidrogênios da dupla ligação. Temos também, em 3,60 ppm um tripleto o qual está relacionado aos hidrogênios vizinhos do C-2. Em aproximadamente 2,00 ppm tem-se um multipletto que está integrado para 4 hidrogênios que podemos relacionar aos carbonos C-8 e C-11 vizinhos à dupla ligação.

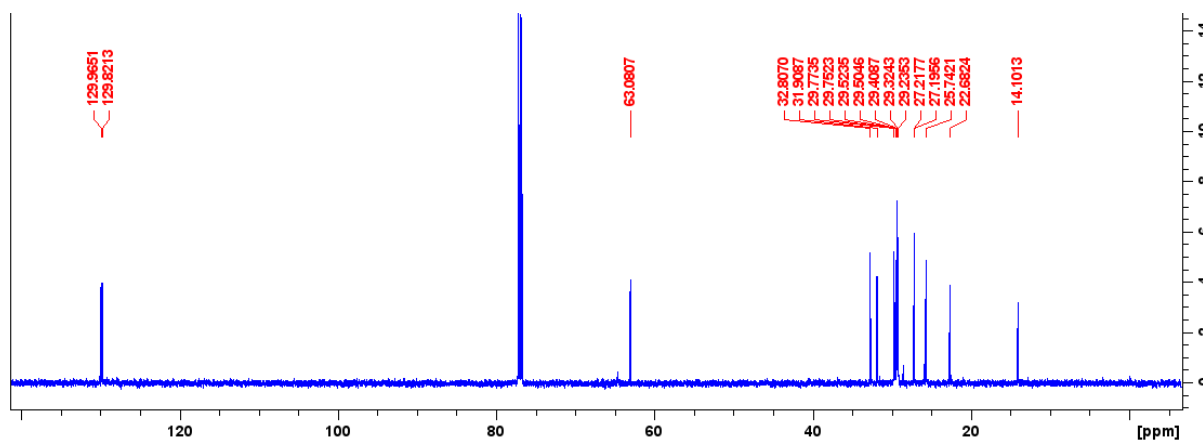
**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 9-octadecadecen-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

Analisando a figura 24, referente ao espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto em questão, podemos observar dois sinais em 130,00 ppm, em que é neste deslocamento, aproximadamente, que os carbonos de duplas ligações estão localizados (PAVIA et al., 2015). Temos em 63,00 ppm um pico que está relacionado ao 1C ligado à hidroxila e, os outros picos são semelhantes aos espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  analisados anteriormente.

**Figura 23.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do 9-octadecadecen-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

Com isso, podemos concluir que o composto em análise é o 9-octadecadecen-1-ol e que também temos uma mistura de compostos na solução analisada. Portanto o rendimento calculado através apenas da massa do ácido 9-octadecenoico e sim pela área obtida pelo pico que apresenta o composto analisado (figura 20A), onde temos um rendimento aproximado de 79%, em que podemos considerar um bom rendimento diante do que foi exposto anteriormente.

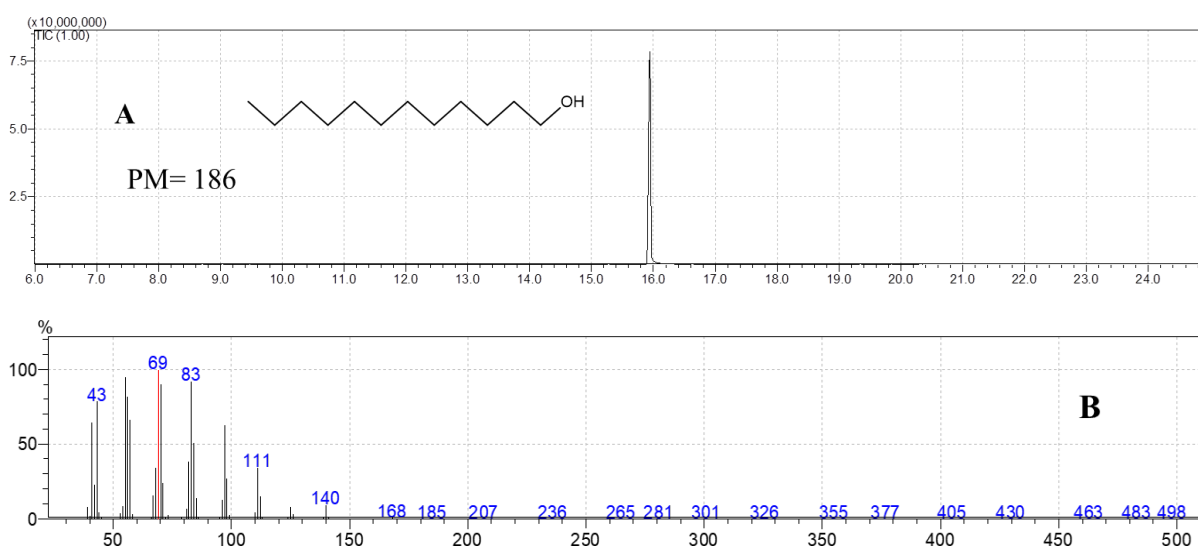
Como o segundo pico cromatográfico veio da acetilação acidental do reagente, iremos discutir mais à frente o espectro do composto (Seção 5.2.3).



### 5.1.5. Síntese do Dodecan-1-ol

Através da análise do cromatograma presente na figura 25A, podemos observar a presença de apenas um pico, o que nos indica que o produto formado é de alta pureza. E, por meio do espectro de massas (figura 25B) podemos observar a presença do pico gerado pela desidratação com  $m/z$  168, também temos outra fragmentação presente em álcoois [ $M^+ - 46$ ] como é observado em  $m/z$  140 e, o pico base aparece com  $m/z$  69, referente às quebras de ligações entre metilenos.

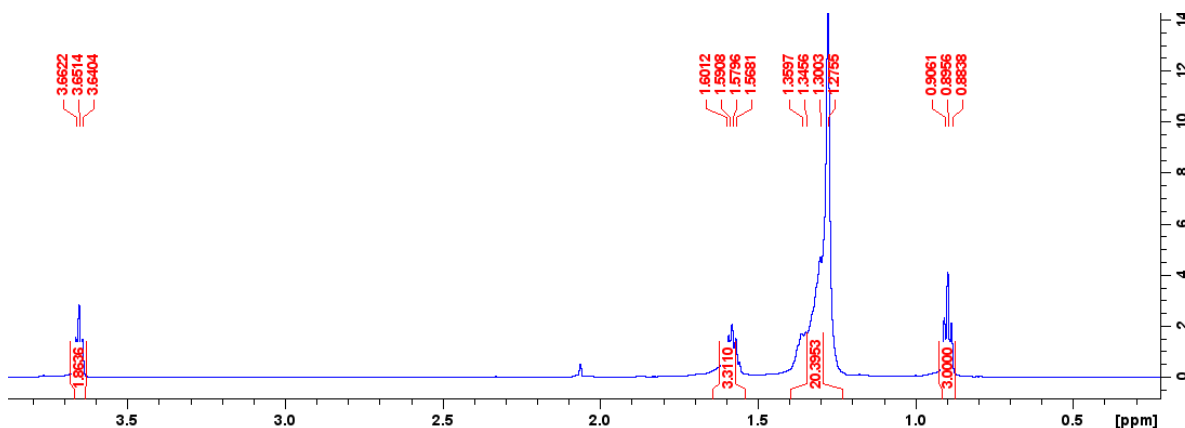
**Figura 24.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Dodecan-1-ol



Fonte: Autor, 2022.

Analisando o composto por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 26), podemos observar que os picos que aparecem são basicamente os mesmos dos álcoois insaturados que foram analisados anteriormente, o que difere nos compostos são a quantidade de hidrogênios presentes no multipletto e os valores de deslocamentos químicos dos picos, causados pelo tamanho menor da cadeia, além da ausência de hidrogênios vinílicos

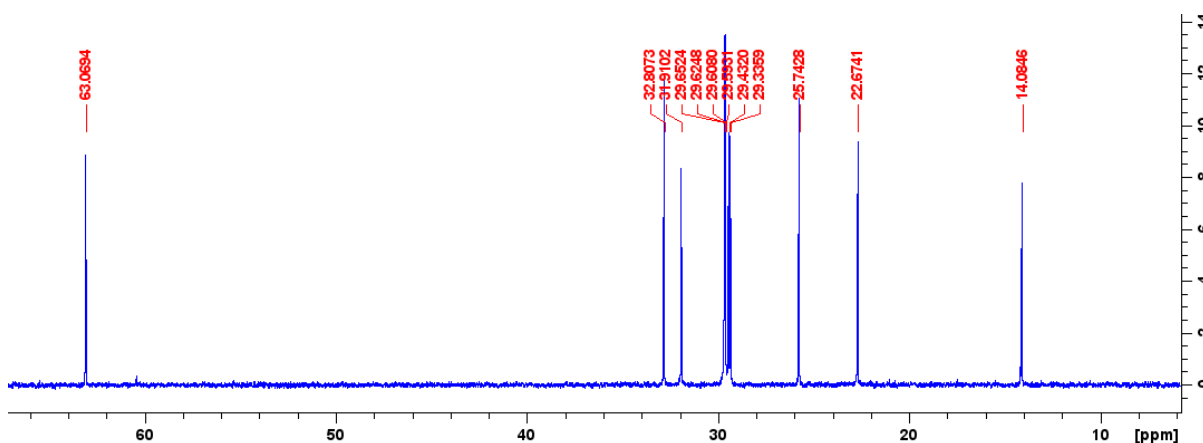
**Figura 25.** Espectro de RMN 1H do dodecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

A análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 27) foi feita de maneira semelhante à análise dos álcoois insaturados feita anteriormente, apresentando os picos nos deslocamentos esperados. Por meio destas, podemos afirmar que o composto analisado é o produto final esperado (Dodecan-1-ol), apresentando um rendimento de 89%.

**Figura 26.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do dodecan-1-ol.



Fonte: Autor, 2022.

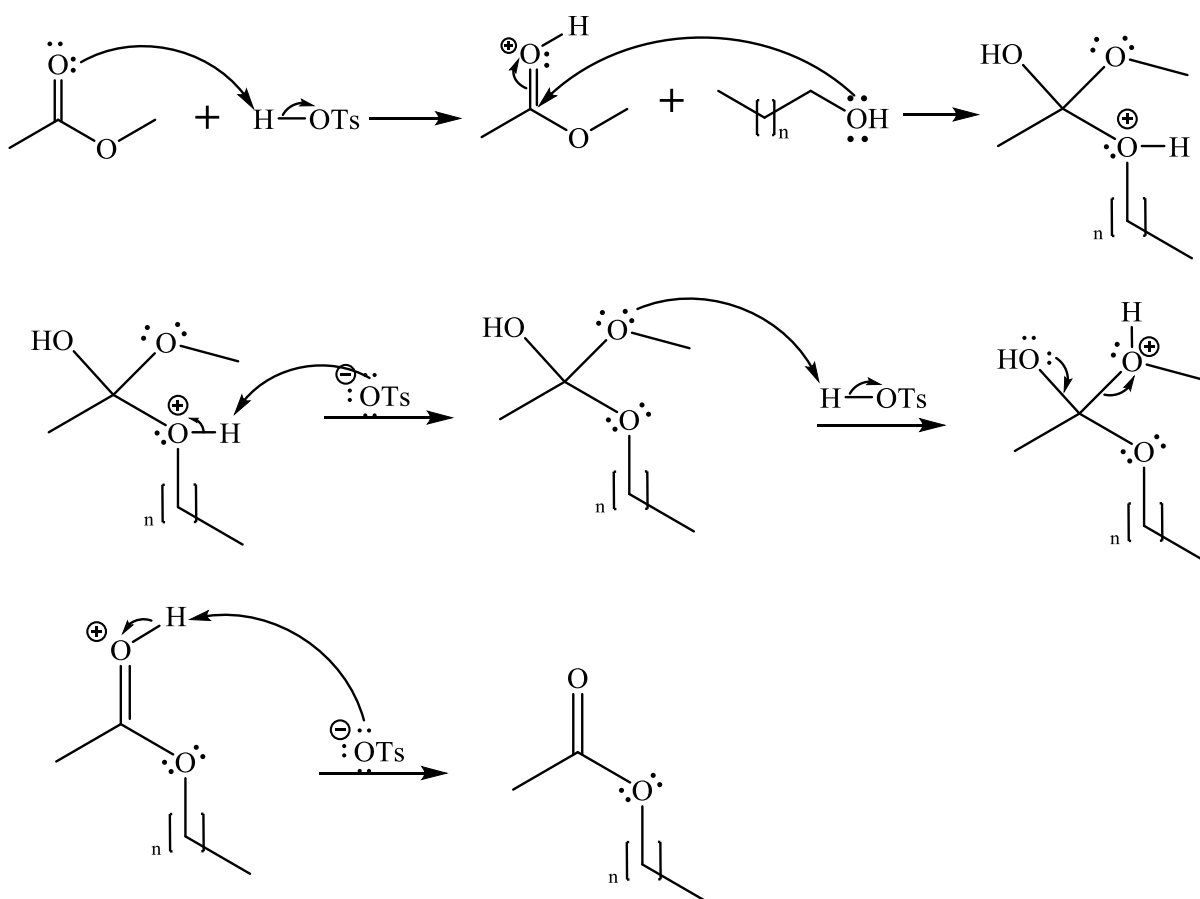
## 5.2. Síntese de Acetatos a partir de Álcoois primários

### 5.2.1. Síntese do Acetato de Octadecanila

Quando temos um éster reagindo com um álcool com o intuito de produzir um novo éster, damos o nome de transesterificação (SOLOMONS, 2009). O acetato de etila é uma substância pouco reativa, com isso devemos utilizar um ácido (TsOH) como catalisador. Na primeira etapa do mecanismo o oxigênio da carbonila é protonado para fazer com que o carbono

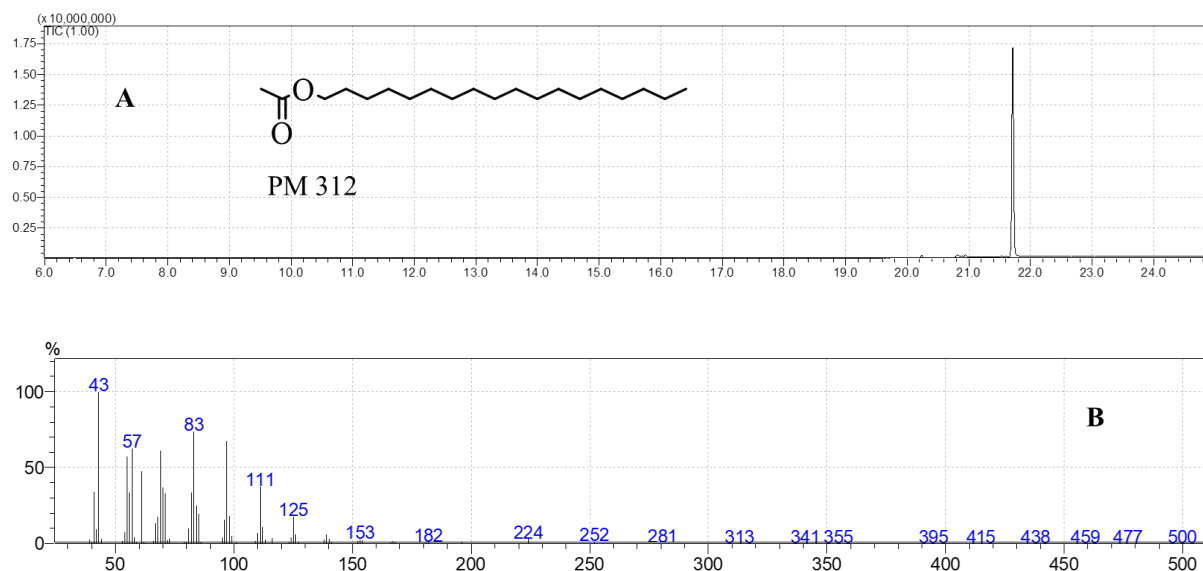
se torne mais eletrofílico, com isso, o álcool se comporta como um nucleófilo e passa a atacá-lo. A partir da desprotonação do grupo adicionado, podemos adicionar um próton no grupo EtO para convertê-lo em um melhor grupo de saída. Após a saída do grupo abandonador EtOH, a carbonila é formada novamente, entretanto ainda temos um hidrogênio ligado ao oxigênio da carbonila, com isso, a base conjugada  $\text{TsO}^-$  retira esse hidrogênio, fazendo com que o novo éster seja formado (KLEIN, 2016). No esquema 12 abaixo está o mecanismo da reação:

**Esquema 12.** Mecanismo geral de transesterificação.



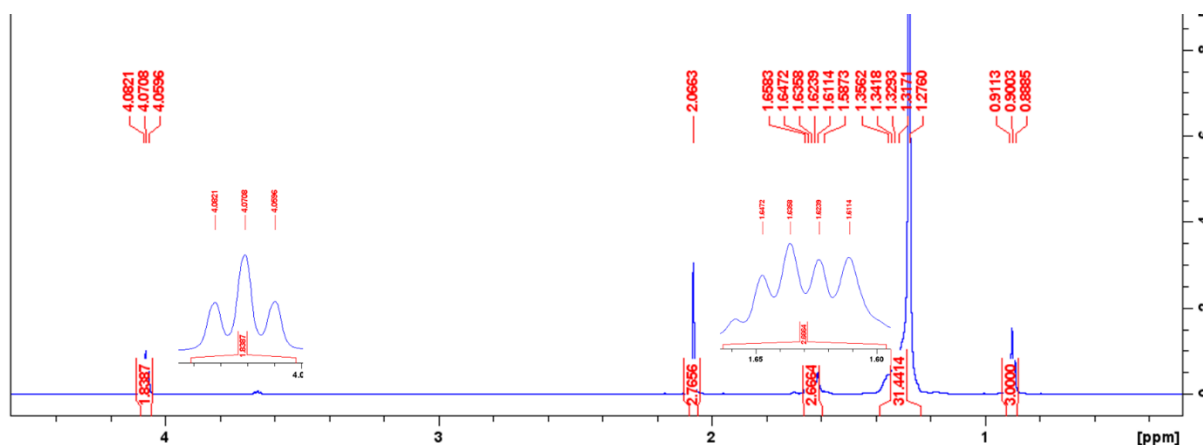
Fonte: SOLOMONS, 2009 (Adaptado)

Para a obtenção do Acetato de Octadecanila, utilizamos como material de partida o octadecan-1-ol, sendo uma reação bastante eficiente e não necessitando purificação, como pode ser observado no cromatograma da figura 28A. Analisando o espectro de massas para esse composto (figura 27B), vemos a presença do pico base com razão massa/carga ( $m/z$ ) 43, correspondente ao fragmento do grupo acetila. Outro pico característico para ésteres consiste na perda do fragmento de ácido acético (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), onde para esse composto observou-se o pico  $m/z$  252, referente à perda desse fragmento.

**Figura 27.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Octadecanila.

Fonte: Autor, 2022.

Analisando por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 29), podemos observar um triplete em 4,0 ppm, referente aos hidrogênios do C-1. O segundo sinal destacado aparece em 2,0 ppm, onde temos um simpleto pertencente aos hidrogênios da metila ligada à carbonila. Em 1,65-1,58 ppm, um multipeto está presente, o que podemos relacionar aos hidrogênios do C-2 e C-3. Temos também em 1,35-1,27 ppm um multipeto relacionado aos metileno internos da cadeia. E, por fim, em aproximadamente 0,90 ppm, estão presentes os hidrogênios do carbono terminal.

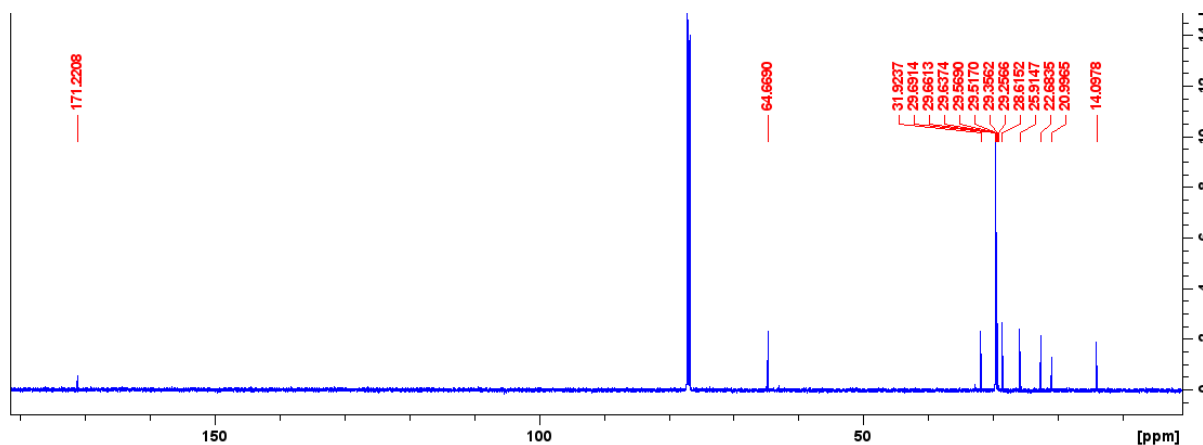
**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Acetato de Octadecanila.

Fonte: Autor, 2022.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para esse composto (figura 30) apresenta os sinais já esperados segundo a literatura. Com isso, temos em 171,00 ppm o sinal respectivo ao carbono da carbonila e em 64,00 ppm temos o pico do C-1. Os sinais apresentados entre 32,00-22,00

ppm são os sinais referentes aos metilenos da cadeia. Os sinais das metilas primarias aparecem em 20,00 ppm e 14,00 ppm (PAVIA et al., 2015). Temos também a presença de alguns sinais sobrepostos, por conta do tamanho da cadeia.

**Figura 29.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Acetato de Octadecanila.



Fonte: Autor, 2022.

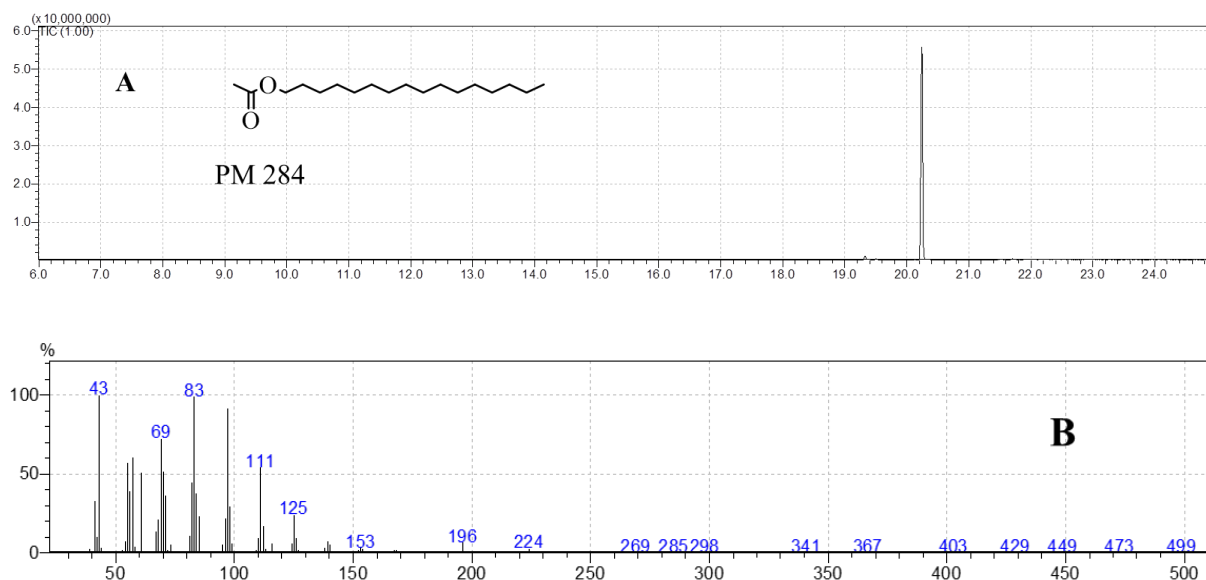
A partir das análises anteriores, podemos afirmar que a substância formada realmente é o produto esperado (Acetato de Octadecanila), apresentando um rendimento de 77%.

De maneira geral, a técnica utilizada é bastante simples de se executar, pelo fato de não precisar de aquecimento e principalmente pelo fato de não usar reagentes possivelmente tóxicos ao ser humano. Em que, as técnicas mais utilizadas pela literatura, utilizam substâncias com algum grau nocivo.

### 5.2.2. Síntese do Acetato de Hexadecanila

Por meio da análise do cromatograma 31A podemos observar a presença de apenas um pico, o que demonstra que há a presença de apenas um composto na solução analisada. E, através do espectro de massas 32B podemos observar, que as fragmentações ocorreram de forma semelhante comparando com o composto discutido anteriormente.

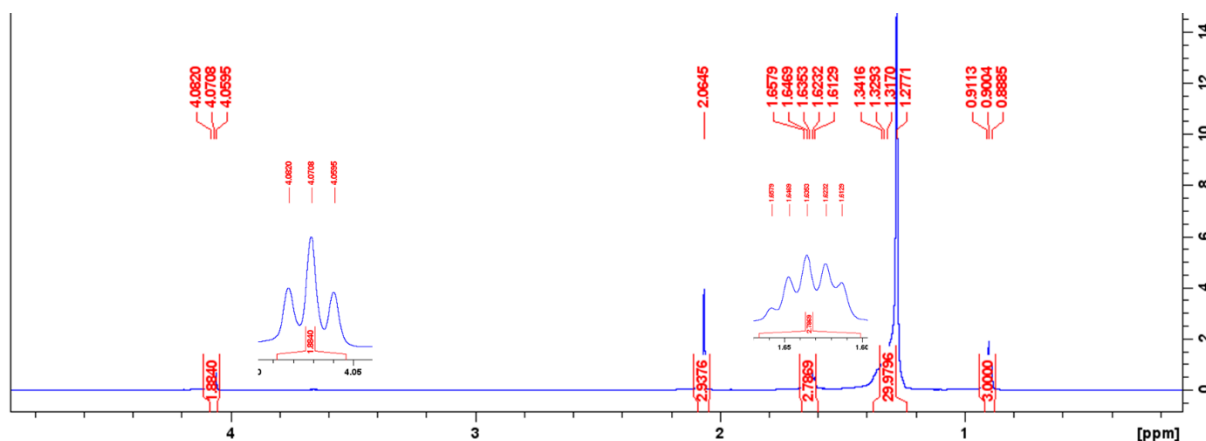
**Figura 30.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Hexadecanila.



Fonte: Autor, 2022.

Analisando o composto por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 32), podemos observar que os picos que aparecem são basicamente os mesmos do acetato de octadecanila, os compostos diferem no número de hidrogênios presentes no multipeto e os picos com valores de deslocamento químico, causados por cadeias menores.

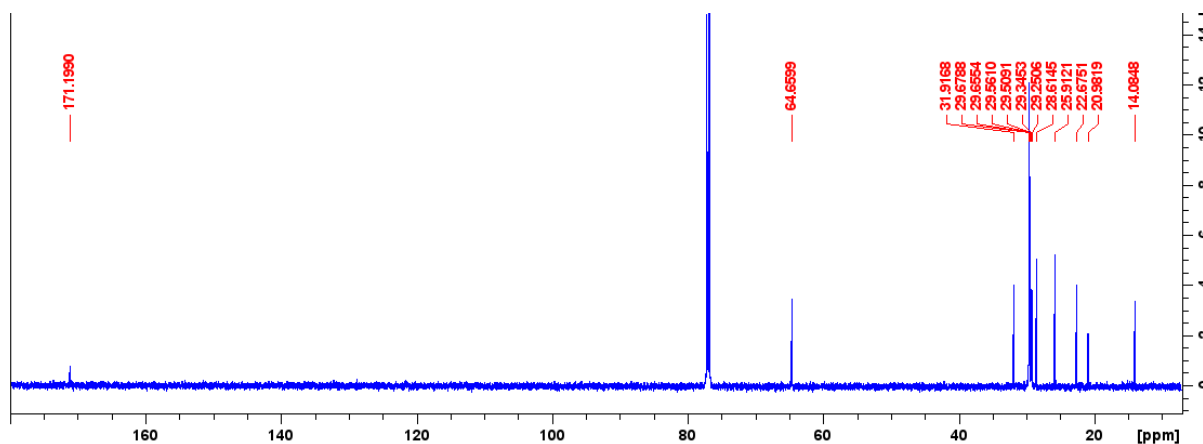
**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Acetato de Hexadecanila.



Fonte: Autor, 2022.

A análise do espectro  $^{13}\text{C}$  (Figura 33) foi realizada de forma semelhante à análise anterior, apresentando picos nos deslocamentos esperados. A partir destes, podemos dizer que o composto analisado é o produto final esperado com 71% de rendimento.

**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Acetato de Hexadecanila.

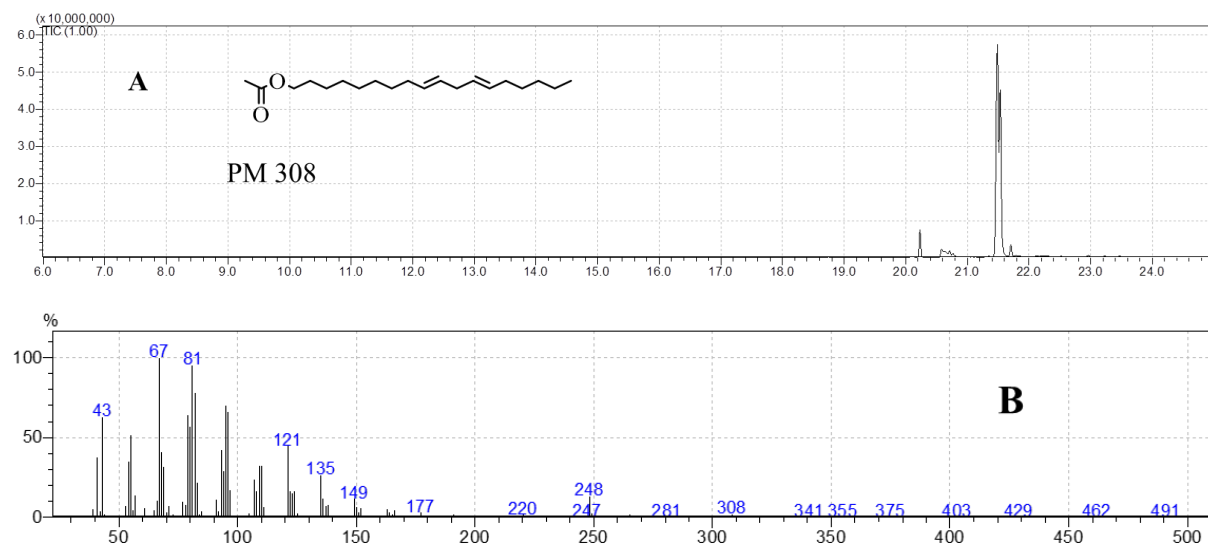


Fonte: Autor, 2022.

### 5.2.3. Síntese do Acetato de 9,12-Octadecadienila

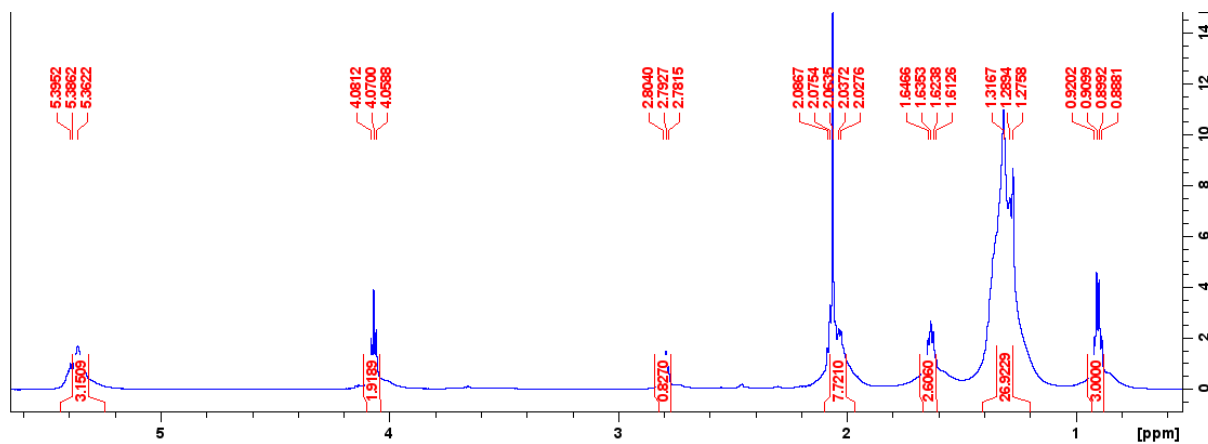
Como foi discutido na seção 5.1.3, havia uma mistura de compostos no reagente utilizado, com isso para as reações que tiveram o mesmo como reagente primário, também terão uma mistura de substâncias nos produtos.

A partir disso, podemos observar que no cromatograma 34A existem dois picos, o que confirma que temos uma mistura de substâncias no produto formado, entretanto, através da análise do espectro de massas de um dos picos formado (figura 34B), podemos observar o pico de razão massa/carga 308 o que pode nos dizer que existe o produto esperado na mistura analisada. Também observamos o pico referente à fragmentação (M-60) onde indica a perda de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e aparece com  $m/z$  248. E, nela temos o pico referente à perda do grupo acetil com  $m/z$  43.

**Figura 33.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de 9,12-Octadecadienila.

Fonte: Autor, 2022.

Analisando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 35), temos um multipeto em 5,30 ppm, o qual está integrado para três hidrogênios, sendo estes referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos participantes das duplas. Para o próximo sinal observado em 4,00 ppm, aquele relacionado aos hidrogênios do C-1. Em 2,0 ppm, tem-se o sinal referente à primeira metila ligada à carbonila. Também, em 1,64 – 1,27 ppm podemos observar a maior parte dos metilenos da amostra e, por fim temos o sinal característico da metila da cadeia principal em 0,90 ppm.

**Figura 34.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Acetato de 9,12-Octadecadienila.

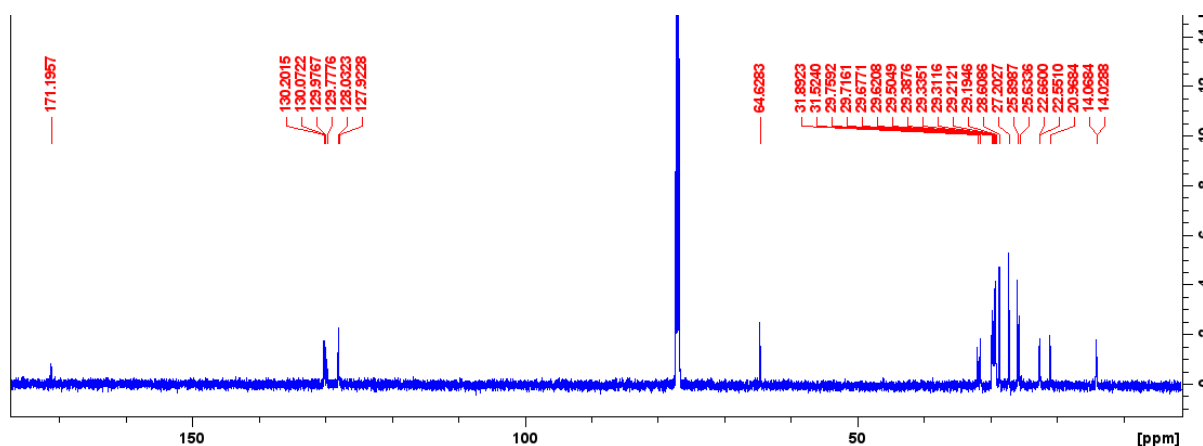
Fonte: Autor, 2022.

Pelo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , também podemos comprovar a presença de dois compostos em solução, visto que em 130,00 – 127,00 ppm era esperado aparecer 4 sinais, que seriam referentes aos carbonos que participam das duas ligações, entretanto, é mostrado a



presença de 6 sinais indicando que há outro composto com dupla ligação, o que se repete para os próximos sinais. A partir disso, podemos afirmar que os picos estão presentes na faixa de deslocamento esperada conforme a literatura, aparecendo outros sinais por conta dessa mistura de compostos.

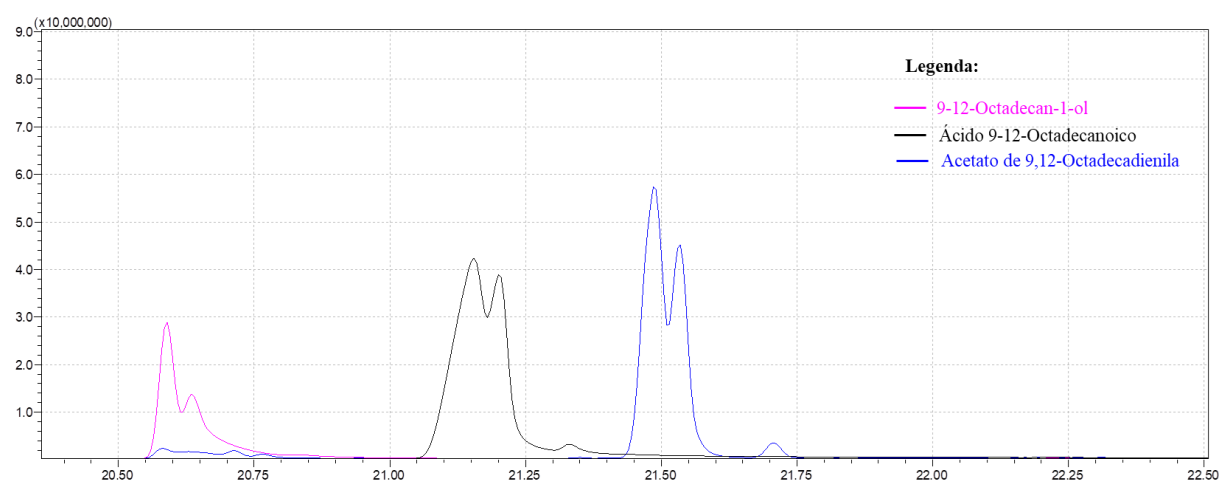
**Figura 35.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Acetato de 9,12-Octadecadienila.



Fonte: Autor, 2022.

Podemos observar por meio de comparação (figura 37), que existe um padrão seguido entre Ácido 9-12-Octadecanoico (produto de partida da primeira reação desta série), 9-12-Octadecan-1-ol e Acetato de 9,12-Octadecadienila, em que se pode observar a presença de dois picos juntos em todos os compostos.

**Figura 36.** Comparação entre os espectros de massas do Ácido 9-12-Octadecanoico, 9-12-Octadecan-1-ol e Acetato de 9,12-Octadecadienila.



Fonte: Autor, 2022.

Por meio das análises anteriores, podemos afirmar que a síntese foi, de maneira geral, efetiva. Entretanto, o rendimento calculado por meio da massa obtida de produto será

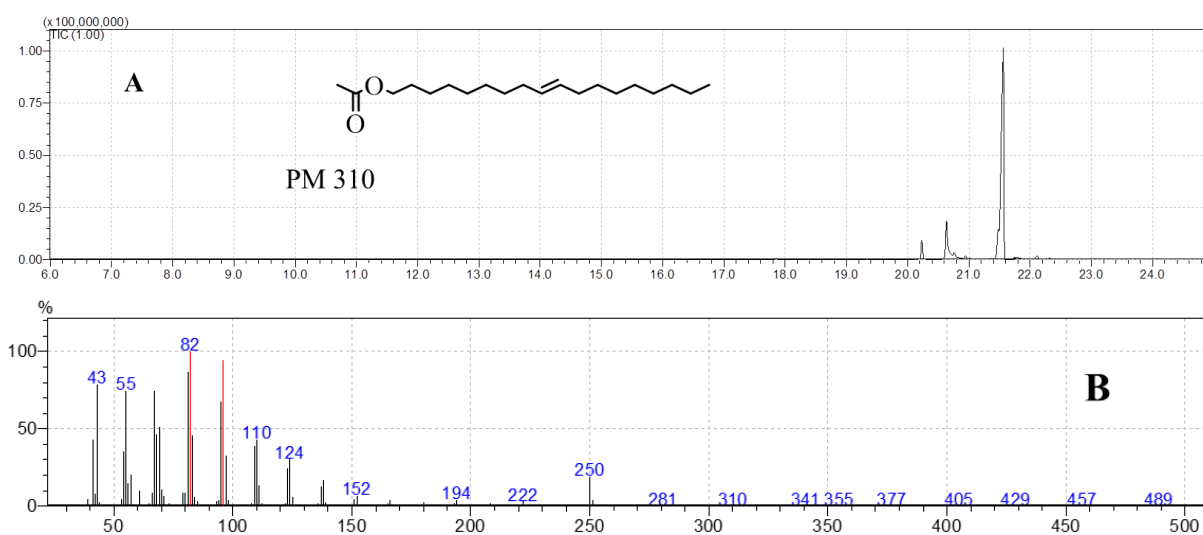
desconsiderado, visto que há a mistura de materiais na amostra. Com isso, podemos calcular esse rendimento através da área do pico, onde temos que área onde o Acetato de 9,12-Octadecadienila está representado é de 76% da área total do cromatograma da amostra. Como sabemos qual é o álcool presente na mistura, podemos usá-lo para o cálculo do rendimento.

Temos que a área aproximada de 1 mmol do 9,12-octadien-1-ol equivale a 24% da área total do espectro, logo a massa que este pico apresentaria seria 0,0624 g. Então podemos subtrair da massa esperada de 1 mmol do Acetato de 9,12-Octadecadienila, com isso temos uma massa equivalente a 0,25 g de acetato. Logo, temos que o rendimento da amostra se aproxima de 80%.

#### 5.2.4. Síntese do Acetato de 9-octadecadenila

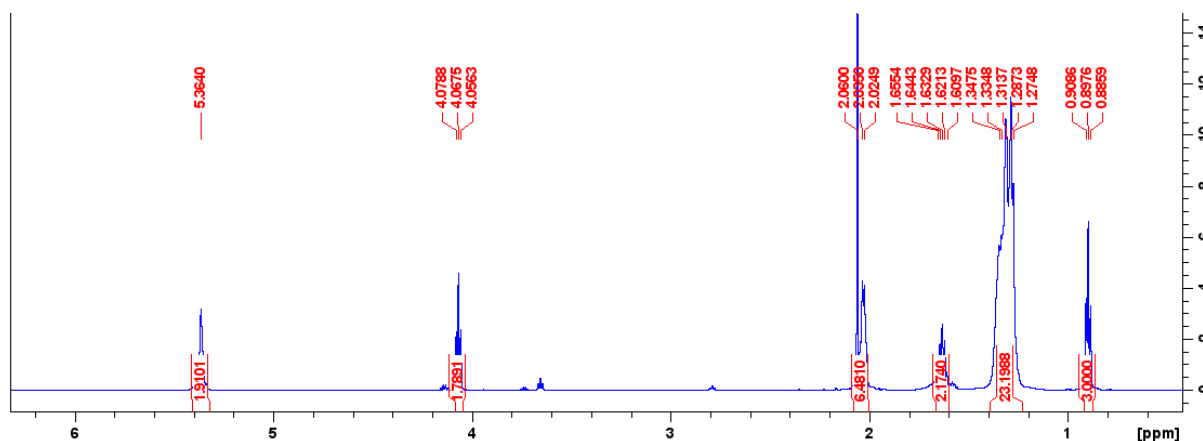
Analisando o espectro de massas (figura 38B), conseguimos observar o pico do íon molecular com  $m/z$  310 e também as outras fragmentações características de acetatos, como a perda de uma molécula de ácido acético ( $m/z$  250).

**Figura 37.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de 9-octadecadenila.



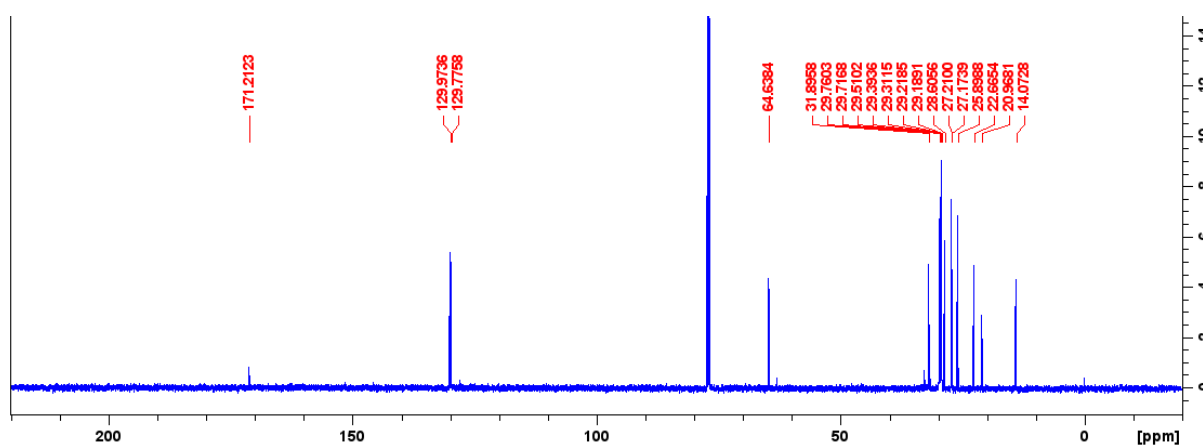
Fonte: Autor, 2022.

Por meio do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 39), podemos observar o sinal onde o deslocamento coincide com os sinais onde duplas ligações geralmente estão presentes (aproximadamente 5,40 ppm). Vemos também em 2,00 ppm o sinal referente à metila ligada diretamente à carbonila da substância. E, por fim, temos em 0,90 ppm um triplete característico de  $\text{CH}_3$  terminal.

**Figura 38.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Acetato de 9-octadecadecenila

Fonte: Autor, 2022.

Analisando o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 40), podemos observar dois sinais em 130,00 ppm, um para cada carbono participante da dupla ligação. Temos em 170,00 ppm, um sinal referente à carbonila presente no composto. Os outros sinais foram analisados de maneira semelhante nas seções anteriores.

**Figura 39.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Acetato de 9-octadecadecenila

Fonte: Autor, 2022.

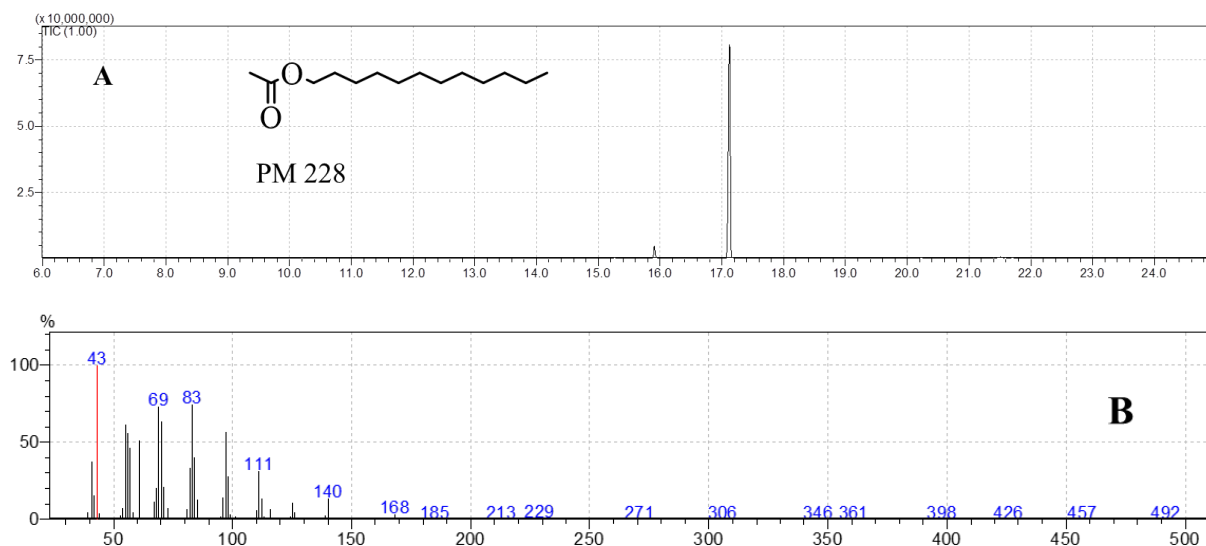
A partir das análises podemos confirmar que o composto em questão se trata, realmente, do Acetato de 9-octadecadecenila apresentando uma pequena mistura de compostos. Essa mistura, alterou o cálculo do rendimento utilizando apenas a massa obtida de produto, então temos um rendimento de 90%.

### 5.2.5. Síntese do Acetato de Dodecanila

Através da análise do cromatograma presente na figura 41A, podemos observar a presença de dois picos. Por ter uma concentração baixa, iremos desconsiderar a análise do

primeiro que aparece. Com isso, o espectro de massas (figura 41B) nos mostra o pico M+1, com m/z 229. Temos também, com m/z 168 o pico referente à saída de ácido acético e, como pico base, temos representado com m/z 43 característico de acetatos.

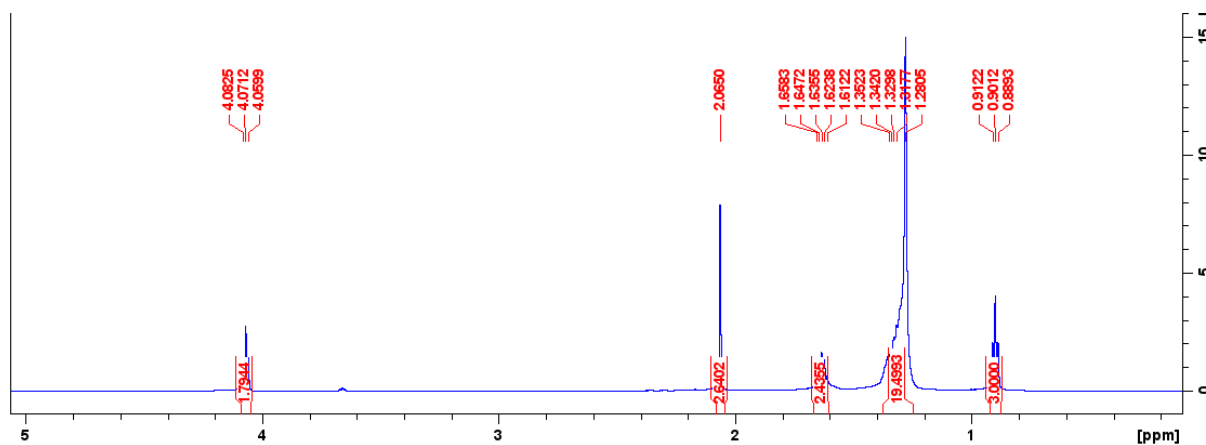
**Figura 40.** Cromatograma (A) e Espectro de massas (B) do Acetato de Dodecanila



Fonte: Autor, 2022.

Analisando o composto por RMN de  $^1\text{H}$  (figura 42), podemos observar que os picos que aparecem são basicamente os mesmos dos acetatos insaturados que foram analisados anteriormente, o que difere nos compostos são os hidrogênios presentes no multipeto e também os valores de deslocamento químicos dos picos, causados pelo tamanho menor da cadeia.

**Figura 41.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Acetato de Dodecanila

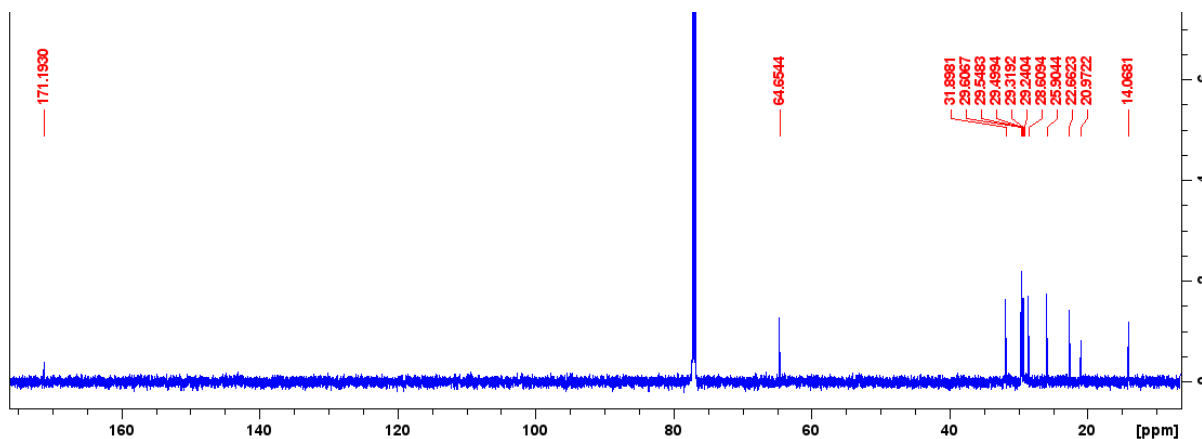


Fonte: Autor, 2022

A análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  (figura 43) foi feita de maneira semelhante à análise dos acetatos insaturados feita anteriormente, apresentando os picos nos deslocamentos esperados.

Por meio destas, podemos afirmar que o composto analisado é o produto final esperado, apresentando um rendimento de 83%.

**Figura 42.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Acetato de Dodecanila



Fonte: Autor, 2022.

Assim, foi possível sintetizar os álcoois e ésteres a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa com bons a excelentes rendimentos. A tabela 1 sumariza os resultados do presente trabalho.

**Tabela 1.** Rendimentos das sínteses presentes no trabalho.

Composto	Rendimento Obtido
Octadecan-1-ol	89%
Hexadecan-1-ol	96%
9,12-Octadecadien-1-ol	70%
9-Octadecen-1-ol	79%
Dodecan-1-ol	89%
Acetato de Octadecanila	77%
Acetato de Hexadecanila	71%
Acetato de 9,12-Octadecadienila	80%
Acetato de 9-octadecenila	90%
Acetato de Dodecanila	83%

## **6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Tendo em vista que as sínteses de álcoois e acetatos com um rendimento de 70% a 96%, junto da caracterização de todos os produtos por MS e RMN. Constata-se que o objetivo geral foi atendido pois, o trabalho conseguiu demonstrar de maneira eficiente que as sínteses propostas foram concluídas. O trabalho, também, visa como perspectivas futuras a aplicação desses produtos sintetizados como padrões no laboratório e podem ser usados em campo.

## REFERÊNCIAS

- ALALI, F. Q.; LIU, X. X.; McLAUGHLIN, J. L. Annonaceous acetogenins: recent progress. *Journal of Natural Products*, v. 62, p.504-40, 1999.
- ALLISON, J. D.; CARDÉ, R. T. Pheromone communication in moths: evolution, behavior, and application. v. 63. Oakland, CA. 2016.
- ALTIERI, M. Bases agroecológicas para uma produção agrícola sustentável. *Agricultura Técnica, Chile*, v.54, n.4, p371-386, 1994.
- ALTIERI, M.; NICHOLLS, C. Agroecologia: teoría y práctica para una agricultura sustentable. México: PNUMA y Red de formación ambiental para América Latina y el Caribe, 2000. 250p.
- ANDO, T.; INOMATA, S.; YAMAMOTO, M. Lepidopteran Sex Pheromones. In: *The Chemistry of Pheromones and Other Semiochemicals* [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. p. 51–96
- ASSAD, E. D.; MARTINS, S. C.; PINTO, H. P. Sustentabilidade no agronegócio brasileiro. [S.l.]: Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável, [2012]. 51 p. il. (Coleção de estudos sobre diretrizes para uma economia verde no Brasil).
- BENTO, J. M. S. Fundamentos do monitoramento, da coleta e do confundimento de insetos-praga. *Biologia química e emprego no manejo de pragas, Ribeirão Preto*, p, 135-144, 2001.
- BITTENCOURT, M. A. L.; MATTOS SOBRINHO, C.C.; PEREIRA, M.J.B. Biologia, danos e táticas de controle da broca-da-polpa das anonáceas. *Bahia Agrícola, Salvador*, v.8, n.1, p. 16-17, 2007.
- BRAGA SOBRINHO, R.; OLIVEIRA MAS.; WARUMBY, J.; MOURA, J.LL. Pragas da Gravioleira. Pragas de Fruteiras Tropicais de Importância Agroindustrial. Brasília: Embrapa-SPI; Fortaleza: Embrapa-CNPAT, 1998. p.131-141.
- BRASERO, N., LECOCQ, T., MARTINET, B., VALTEROVÁ, I., URBANOVÁ, K., de JONGHE, R., e RASMONT, P. A variabilidade nos feromônios sexuais questiona seu papel no sistema de reconhecimento pré-acasalamento de abelhas. *J. Chem. Ecol.* 44:9-17. 2018.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/18 a 2027/28 projeções de longo prazo. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. – Brasília: MAPA/ACE, 2018. 112 p. disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio>>. Acesso em: 27 dez. 2021.
- BROGLIO-MICHELETTI, S.M.F.; AGRA, A.G.S. de M.; BARBOSA, G.V.S.; GOMES, F.L. Controle de *Cerconota anonella* (Sepp.) (Lep.: Oecophoridae) e de *Bephratelloides pomorum* (Fab.) (Hym.: Eurytomidae) em frutos de graviola (*Annona muricata* L.). *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal*, v.23, n.3, p.722-725, 2001.

CALAM, D.H. Espécies e compostos específicos do sexo das cabeças de abelhas machos (*Bombus* spp.). Natureza. 1969.

CALCAGNO, V. et al. Divergence in behaviour between the european corn borer, *Ostrinia nubilalis*, and its sibling species *Ostrinia scapularis*: Adaptation to human harvesting. *Proceedings Of The Royal Society*, v. 277, p. 2703–2709, 2010.

CEPEA. PIB-AGRO/CEPEA: Agronegócio favorece crescimento do PIB nacional e ajuda no controle da inflação. 2018. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/releases/pib-agro-cepea-agronegocio-favorece-crescimento-do-pib-nacional-e-ajuda-no-controle-da-inflacao.aspx>>. Acesso em: 27 dez. 2021.

CEPEA/USP. Pib-Agro-Brasil. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>> Acesso em dez de 2021.

CLAYDEN, J; GREEVES, N; WARREN, S. *Organic Chemistry*. 2. ed. United Kingdom: Oxford University Press, 2012. 1264 p.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira: Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>> Acesso em: dez, 2021

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. v. 12 Safra 2017/18 - Décimo segundo levantamento, Brasília, p. 1-148, setembro 2018.

CONTINI, E; GASQUES, J. G.; LEONARDI, R. B. A.; BASTOS, E. T. Evolução recente e tendências do agronegócio. 2006. Disponível em: <<https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/475>> Acesso em dez de 2021

DELGADO, Guilherme da Costa. A questão agrária e o agronegócio no Brasil. In: CARTER, Miguel (Org.). *Combatendo a desigualdade social: o MST e a reforma agrária no Brasil*. São Paulo: Editora Unesp, 2010.

DO NASCIMENTO, R.R., DE LIMA, I.S., DE MENDONÇA, C.M.L., DA SILVA, L.C.N., DUARTE, A.G., E SANT'ANA, A.E.G. Evidência de um atrativo de fêmeas virgens de *Bephratelloides pomorum* (Hymenoptera: Eurytomidae): possível papel dos compostos cuticulares. *Pestic*. 54:311-313. 1998.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa discute prevenção e controle de pragas na agricultura em audiência no Senado Federal. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32452307/embrapa-discute-prevencao-e-controle-de-pragas-na-agricultura-em-audiencia-no-senado-federal>>. Acesso em: 27 dez. 2021.

FLAMINI, G.; CIONI, P. L.; MORELLI, I. Diferenças nas fragrâncias do pólen e diferentes partes florais das flores masculinas e femininas de *Laurus nobilis*. *J. Agric. Food Chem*. 50:4647-4652, 2002.

GALLO, Domingos et al. *Entomologia agrícola*. 10. ed. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.



GCEA/IBGE. Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Janeiro / 2013. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp>>. Acesso em: dez de 2021.

GOULART, Henrique F. et al. Pheromones: A Green Alternative for the Integrated Pest Management. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p.1205-1224, 2015.

GOULSON, D. Impacts of non-native bumblebees in Western Europe and North America. *Applied Entomology and Zoology*, Volume 45, 2010.

HAJARE. A.K.; DATRANGE, L.S.; VYAS, S.; BHUNIYA, D.; REDDY, D.S. Enantiospecific synthesis of sex pheromone of the obscure mealybug form pantolactine via tandem conjugate addition/vyvlization. *Tetrahedrin Letters*. 51, p. 5291-5293, 2010.

HORRIGAN, L.; LAWRENCE, R. S.; WALKER, P. *Environmental Health Perspectives*, v. 110, p. 445-456, 2002.

IOWA STATE UNIVERSITY. How corn is damaged by the european corn boere. Ames, Iowa: Etmology Department, 2010. Disponível em:

<<http://www.ent.iastate.edu/pest/cornborer>> Acesso em: jan de 2022.

JUNQUEIRA, N.T.V.; CUNHA, M.M. da; OLIVEIRA, M.A.S.; PINTO, A.C. de Q. Graviola para exportação: aspectos fitossanitários. Brasília: EMBRAPA, 1996.

KLUN, J.A., LEONHARDT, B.A., SCHWARZ, M., Day, A., e RAINA, A.K. 1986. Feromônio sexual feminino da minhoca, *Diaphania nitidalis* (Lepidoptera: Pyralidae). *J. Chem. Ecol.* 12:239-249.

KOŠTÁL, V. Eco-physiological phases of insect diapause. *Journal of Insect Physiology*, 52: 113-127, 2006.

LÖFSTEDT, C. et al. (3Z,6Z,9Z,12Z,15Z)-pentacosapentaene and (9Z,11E)-tetradecadienyl acetate: Sex pheromone of the spruce coneworm *Dioryctria abietella* (Lepidoptera: Pyralidae). *Journal of Applied Entomology*, v. 136, n. 1–2, p. 70–78, fev. 2012.

LÖFSTEDT, C.; WAHLBERG, N.; MILLAR, J. Evolutionary Patterns of Pheromone Diversity in Lepidoptera. In: *Pheromone Communication in Moths: Evolution, Behavior, and Application*. [s.l: s.n.]. p. 43–88, 2016.

LONDRES, F. *Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida*. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p.: il.; 23 cm.

MAAS, P. J. M. et al. Annonaceae from central-eastern Brazil. *Rodriguésia*, v. 52, p. 61-94, 2001.

MAJEED, Abdul. Application of agrochemicals: benefits, risks and responsibility of stakeholders. *Journal of food science and toxicology*, v. 2, n. 13, p.1-2, 2018.

MAPA, Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento. Instrução Normativa Mapa 41/2008. 2008. Disponível em: <[Http://Www.Agricultura.Gov.Br/Assuntos/Insumos-Agropecuarios/Insumos-Agricolas/Sementes-E-Mudas/Publicacoes-Sementes-E-Mudas-/Inn41de1dejulhode2008.Pdf](http://www.Agricultura.Gov.Br/Assuntos/Insumos-Agropecuarios/Insumos-Agricolas/Sementes-E-Mudas/Publicacoes-Sementes-E-Mudas-/Inn41de1dejulhode2008.Pdf)>. Acesso em: dez de 2021

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2020. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/noticias/agricultura/brasil-passa-a-ser-3o-maior-exportador-agricola-mas-clima-ameaca-futuro/>> Acesso em: dez de 2021

MARTINELLI, S. OMOTO, C. Resistência de lepidóteros-praga a inseticidas na cultura do algodão no Brasil. *Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas*, Campina Grande, v.10, n.3, p.1167-1182, set./dez. 2006.

MATSUOKA, K. et al. Transport of a hydrophobic biosynthetic precursor by lipophorin in the hemolymph of a geometrid female moth which secretes an epoxyalkenyl sex pheromone. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, v. 36, n. 7, p. 576–583, 2006.

MATSUOKA, K. et al. Transport of a hydrophobic biosynthetic precursor by lipophorin in the hemolymph of a geometrid female moth which secretes an epoxyalkenyl sex pheromone. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, v. 36, n. 7, p. 576–583, 2006.

MICHENER, C.D. *The bees of the world*. The Johns Hopkins University Press. 2000.

MICHEREFF, S. J.; BARROS, R. *Produção de plantas na agricultura sustentável*. UFRPE, Imprensa Universitária, 368p. 2001.

NAKAMURA, R., FUKUHARA, S., MATSUMOTO, S., e KOMATSU, K. Desproporção dos ésteres insaturados. *Chem. Lett.* p253. 1976.

NASCIMENTO, R.R., De LIMA, I.S., De MENDONÇA, C.M.L., SILVA, L.C.N., DUARTE, A.G., e SANT'ANA, A.E.G. Evidência de um atrativo de fêmeas virgens de *Bephratelloides pomorum* (Hymenoptera: Eurytomidae): possível papel dos compostos cuticulares. *Pestic.* 54:311-313. 1998b.

NUNES, M. Z.; BARONIO, C. A.; SCHUTZE, I. X.; BERNARDI, D.; ARIOLI, C. J.; JUNIOR, R. M.; BOTTON, M. Toxicity of baits and their effects on population suppression of *Anastrepha fraterculus* (Diptera: Tephritidae): Implications for field management. *Environmental Entomology*, v.49, n.3, p.638-644, 2020.

PEDIGO, L.P.; HUTCHINS, S.H.; HIGLEY, L.G. Economic injury levels in theory and practice. *Annual Review of Entomology*, Palo Alto, v.31, p.341-368, 1986.

PEREIRA, M.C.T.; BANDEIRA, N.; ANTUNES JÚNIOR, R.C.; NIETSCHKE, S.; OLIVEIRA JÚNIOR, M.X. de; ALVARENGA, C.D.; SANTOS, T.M. dos; OLIVEIRA, J.R. Efeito do ensacamento na qualidade dos frutos e na incidência da brocados-frutos da atemoieira e da pinheira. *Bragantia*, Campinas, v.68, n.2, p.389-396, 2009.

PICANÇO, M.C.; GUSMÃO, M.R.; GALVAN, T.L. Manejo integrado de pragas de hortaliças. In: ZAMBOLIM, L. (Org.). Manejo integrado de doenças, pragas e ervas daninhas. 1º ed., Viçosa: Suprema, 2000.

PIGNATI, Wanderlei Antonio et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 22, n. 10, p.3281-3293, 2017.

PINTO-ZEVALLOS, D. M.; ZARBIN, P. H. G. A química na agricultura: perspectivas para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. *Quim. Nova*, v. 36. N.10. pp. 1509-153. 2013.  
PITTS, R. J.; CAPIZZI, A.; CASSANI, G.; SPINELLI, P.; ARSURA, E.; MASSARDO, P. A sex pheromone component of the old world bollworm moth, *heliopsis virescens*. *Life Sciences*. 14, 1555-1562, 1974.

RANGEL, Luís Eduardo Pacífico. Perdas e danos para o agronegócio. *Agroanalysis*. p.30-31, 2015.

SCHULZ, S. (STEFAN). The chemistry of pheromones and other semiochemicals. [s.l.] Springer, 2004a.

SILVA, Marcelo Lopes da et al. Defesa Vegetal: Conceitos, Escopo e Importância Estratégica. In: SUGAYAMA, Regina Lúcia et al. Defesa vegetal: fundamentos, ferramentas, políticas e perspectivas. Belo Horizonte: SBDA - Sociedade Brasileira de Defesa Agropecuária, 2015. 544 p.

SILVA, N. M. G.; CESARIO, A. V.; CAVALCANTI, I. R. Relevância do Agronegócio para a Economia atual. Disponível em:  
<<http://www.prac.ufpb.br/anais/IXEnex/iniciacao/documentos/anais/8.TRABALHO/8CCSA DAMT01.pdf>> Acesso em dez 2020

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª ed. Ed. LTC, 2000.

SLADEN, F. W. L. The Humble-Bee - Its Life-History and How to Domesticate it. London: Macmillan and co, Limited, 1912.

SOLOMONS, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. Química Orgânica, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC, 2009.

SORENSEN, K. A., BAKER, J. R., CARTER, C.C., STEPHAN, D.L. Insect and pests of vegetables. Raleigh: The Nort Carolina Agricultutal Extension Service, 1984.

TEGONI, M.; CAMPANACCI, V.; CABBILLAU, C. Structural aspects of sexual attraction and Chemical communication in insects. *Trends in Biochemical Sciences*, v. 29, p. 257-264, 2004.

UIRHEAD-THOMSON, R.C. Trap responses of flying insects. London: Academic Press, 1991. 287p.

ZARBIN, Paulo H. G.; RODRIGUES, Mauro A. C. M.; LIMA, Eraldo R.. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p.722-731, 2009.