

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL**

IGOR FERREIRA PEREIRA DA SILVA

Síntese de substâncias atrativas a pragas do algodoeiro - *Heliothis virescens* (Fabricius, 1781) e *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797)

MACEIÓ - ALAGOAS

2019

IGOR FERREIRA PEREIRA DA SILVA

Síntese de substâncias atrativas a pragas do algodoeiro - *Heliothis virescens* (Fabricius, 1781) e *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Fonseca Goulart

MACEIÓ - ALAGOAS

2019



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 de fevereiro de 2019

2. Aluno / matrícula: Igor Ferreira Pereira da Silva

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
HENRIQUE FONSECA GOUHART

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>Henrique Fonseca Gouhart</u>	(Presidente)	Nota: <u>10,00</u>
<u>Adelmo Junior de Oliveira</u>	(1º avaliador)	Nota: <u>10,00</u>
<u>Vanderson Barbosa Baranda</u>	(2º avaliador)	Nota: <u>10,00</u>
	(3º avaliador)	Nota: _____

5. Título do Trabalho: Síntese de substâncias ativas e pragas do algodão - Heliothis virescens (Fabricius, 1781) e Spodoptera frugiperda (L.E. SMITH)

6. Local: Auditorio Renorbio, prédio Severina

7. Apresentação: Horário início: 8:28 Horário final: 9:00
Arguição: Horário início: 9:05 Horário final: 10:22

8. Nota final: 10,00 (Dez)

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 32 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 78 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 fevereiro de 2019

Presidente: [assinatura]
1º Avaliador: Adalberto Junior de Oliveira
2º Avaliador: Vanderson Barbosa Bernardo
3º Avaliador: _____
Candidato: Igor Geruise F. de Vitor

DEDICATÓRIA

A minha família por todo apoio durante todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de viver e pela força concedida a todo momento, não permitindo que as dificuldades surgidas jamais me fizessem baixar a cabeça e desistir.

A minha família por me permitir aproveitar esse momento, sempre me incentivando na busca por mais conhecimento.

Aos professores Henrique e Euzébio, por toda a ajuda, ensinamentos e oportunidade de fazer parte do laboratório.

A todos os membros do LASQ/LPqRN, pela ajuda durante todo meu período na iniciação científica, em especial, Adeildo, Vanderson, Isis, Larissa e meus parceiros IC's, Jussara, Grazi, João e Rayssa. A Kelly por toda ajuda com informações sempre que tive dúvidas.

A todos os amigos que fiz durante os anos de graduação no IQB, principalmente Erica, Isah, Silas, Ainoã, Davyd, Fabi, se eu cheguei até aqui, foi porque vocês estiveram sempre comigo nesta luta.

A Ledja e Lara, minhas primeiras parceiras de laboratório, que muito me ajudaram a conhecer esse mundo que é a química. A Íris também por toda a parceria no laboratório.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente ao longo da minha formação.

RESUMO

A cultura do algodão (cotonicultura) tem grande representatividade no agronegócio e para economia do Brasil. Porém, a presença de pragas como a *Heliiothis virescens* e a *Spodoptera frugiperda*, nas plantações tem causado prejuízos constantes aos produtores no Brasil e no mundo. O controle dessas pragas, normalmente, é feito com a aplicação de agrotóxicos, mas devido a sua potencial toxicidade a saúde, novos métodos de controle vêm sendo buscados, como o uso de feromônios. Estes são substâncias naturais utilizadas na comunicação intraespecífica de espécies. Para a *H. virescens*, estudos indicam que os aldeídos insaturados Z-11-hexadecenal e Z-9-hexadecenal fazem parte da mistura feromonal que pode ser utilizada para o controle desta praga. Já para a *S. frugiperda*, o acetato de Z-9-tetradecenila e o acetato de Z-11-hexadecenila são compostos identificados como componentes da mistura feromonal dessa praga. O objetivo deste trabalho foi sintetizar compostos identificados como feromônios das pragas *H. virescens* e *S. frugiperda*. A rota sintética utilizada foi baseada na retrossíntese das moléculas, a partir disto, foram propostas rotas sintéticas de 6 etapas para cada um dos 4 compostos. As rotas utilizadas se mostraram bastante eficientes, com os produtos sendo obtidos com rendimentos considerados satisfatórios.

Palavras-chave: *Heliiothis virescens*; *Spodoptera frugiperda*; feromônios, síntese.

ABSTRACT

The culture of cotton has great representativeness in agribusiness and for the economy of Brazil. However, the presence of pests such as *Heliothis virescens* and *Spodoptera frugiperda* on the plantations has caused constant damage to producers in Brazil and worldwide. The control of these pests is usually done with the application of pesticides, but due to their potential toxicity to health, new control methods are being sought, such as the use of pheromones. These are natural substances used in intraspecific species communication. For *H. virescens*, studies indicate that the unsaturated aldehydes Z-11-hexadecenal and Z-9-hexadecenal are part of the pheromonal mixture that can be used to control this pest. As for *S. frugiperda*, Z-9-tetradecenil acetate and Z-11-hexadecenil acetate are compounds identified as components of the pheromonal mixture of this pest. The objective of this work was to synthesize compounds identified as pheromones of *H. virescens* and *S. frugiperda*. The synthetic route used was based on the retrosynthesis of the molecules, from this, 6-step synthetic routes were proposed for each of the 4 compounds. The synthetic pathway used were quite efficient, with the products being satisfactorily obtained.

Keywords: *Heliothis virescens*; *Spodoptera frugiperda*; pheromones, synthesis.

Sumário

2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Visão geral	14
2.2 Cultura do algodão no Brasil	16
2.2.1 Breve histórico	16
2.2.2 Produção Atual	17
2.3 Principais doenças e pragas	18
2.3.1 Doenças	18
2.3.2 Insetos-pragas	22
2.3.2.1 <i>Heliothis virescens</i>	25
2.3.3 Medidas de controle	28
2.3.3.1 Controle biológico	28
2.3.3.2 Controle cultural	28
2.3.3.3 Controle químico	29
2.3.3.4 Uso de Feromônios	29
2.4 Feromônios de Lepidópteros	31
2.5 Síntese de Feromônios	32
3. OBJETIVOS	35
3.1 Objetivo geral	35
3.2 Objetivos específicos	35
4. METODOLOGIA	36
4.1 Purificação e identificação dos compostos	36
4.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna	36
4.1.2 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)	36
4.2 Síntese dos compostos	36
4.2.1 Rota sintética para formação do Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila	37
4.2.2 Parte experimental	38
4.2.2.1 Formação do 10-Bromo-1-decanol	38
4.2.2.2 Formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano	39
4.2.2.3 Formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano	40
4.2.2.4 Formação do 11-hexadecin-1-ol	40
4.2.2.5 Formação do Z-11-hexadecen-1-ol	41
4.2.2.6 Síntese do Z-11-hexadecenal	42
4.2.2.7 Síntese do Acetato de Z-11-hexadecenila	42

4.3.1 Rota sintética para formação do Z-9-hexadecenal e do acetato de Z-9-tetradecenila	43
4.3.2 Parte experimental	45
4.3.2.1 Formação do 8-Bromo-1-octanol	45
4.3.2.2 Formação do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano.....	46
4.3.2.3 Formação do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano e 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.	46
4.3.2.4 Formação do 9-tetradecin-1-ol e do 9-hexadecin-1-ol	47
4.3.2.5 Formação do (Z)-9-tetradecen-1-ol e do (Z)-9-hexadecen-1-ol	48
4.3.2.6 Síntese do (Z)-9-hexadecenal	48
4.3.2.7 Síntese do Acetato de (Z)-9-Tetradecenila	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Síntese do Z-9 hexadecenal e do acetato de Z-9 tetradecenila	50
5.1.1 Formação dos intermediários comuns aos dois compostos	50
5.1.1.1 Formação do 8-Bromo-1-octanol	50
5.1.1.2 Formação do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano.....	51
5.1.2 Preparo do Z-9 hexadecenal.	53
5.1.2.1 Formação do 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.	53
5.1.2.2 Formação do 9-hexadecin-1-ol.....	54
5.1.2.3 Formação do (Z)-9-hexadecen-1-ol	55
5.1.2.4 Síntese do (Z)-9-hexadecenal	57
5.1.3 Preparo do acetato de Z-9-tetradecenila.....	58
5.1.3.1 Formação do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano	58
5.1.3.2 Formação do 9-tetradecin-1-ol	59
5.1.3.3 Formação do (Z)-9-tetradecen-1-ol.....	60
5.1.3.4 Síntese do Acetato de (Z)-9-Tetradecenila – Reação de Acetilação....	61
5.2 Síntese do Z-11 hexadecenal e do Acetato de Z-11 hexadecenila	63
5.2.1 Reação de monobromação – Formação do 10-Bromo-1-decanol.....	63
5.2.2 Reação de proteção – Formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano	64
5.2.3 Acoplamento com 1-hexino – Formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano	65
5.2.4 Formação do 11-hexadecin-1-ol.....	67
5.2.5 Formação do Z-11-hexadecen-1-ol	68
5.2.6 Síntese do Z-11-hexadecenal	69
5.2.7 Síntese do Acetato de Z-11-hexadecenila	70
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	72

7. PERSPECTIVAS	73
8. REFERÊNCIAS.....	74
ANEXOS.....	80

Lista de figuras

Figura 1 – Estimativa da produção do algodão no Brasil na safra 2017/2018 dividido por região.....	18
Figura 2 – <i>H. virescens</i> fase lagarta (A) e em fase adulta (B).	26
Figura 3 – <i>S. frugiperda</i> em fase adulta (A) e em fase lagarta (B).....	28
Figura 4 – Feromônios encontrados em lepidópteros.	32
Figura 5 – Esquema reacional proposto para a reação de monobromação.	32
Figura 6 – Esquema reacional proposto por Mori para o acoplamento de um haloalcanol com alcinos terminais.	33
Figura 7 – Esquemas propostos por Mori (2004) para acoplamentos com alcinos terminais na ausência de HMPA.	34
Figura 8 – Análise retrossintética do Z-11-hexadecenal e acetato de Z-11-hexadecenila	37
Figura 9 – Rota Sintética do Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila. .	38
Figura 10 - Análise retrossintética do Z-9 hexadecenal.	43
Figura 11 – Análise retrossintética do Z-9 tetradecenal.	44
Figura 12 – Rota sintética utilizada para preparação dos compostos Z-9 tetradecenal e Z-9 hexadecenal.	45
Figura 13 – Cromatograma da reação de monobromação do 1,8-octanodiol.	51
Figura 14 – Espectro de massas do 8-bromooctan-1-ol.	51
Figura 15 – Cromatograma da reação de proteção.	52
Figura 16 – Espectro de massas do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano.	52
Figura 17 – Cromatograma da reação de acoplamento utilizando 1-octino.	53
Figura 18 – Espectro de massas do 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano	54
Figura 19 – Cromatograma da reação de desproteção.	55
Figura 20 – Espectro de massas do 9-hexadecin-1-ol.	55
Figura 21 – Cromatograma da reação de redução.	56
Figura 22 – Espectro de massas do (Z)-9-hexadecen-1-ol	57
Figura 23 – cromatograma da reação de oxidação.	57
Figura 24 – Espectro de massas da reação de oxidação.	58
Figura 25 – Cromatograma da reação de acoplamento entre 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano e 1-hexino.	59
Figura 26 – Espectro de massas do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano.....	59
Figura 27 – Cromatograma da reação de desproteção do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano.	60
Figura 28 – Espectro de massas do 9-tetradecin-1-ol.....	60
Figura 29 – Cromatograma da reação de redução do 9-tetradecin-1-ol.	61
Figura 30 – Espectro de massas da reação de redução do 9-tetradecin-1-ol.....	61
Figura 31 – mecanismo de esterificação envolvendo um anidrido ácido e um álcool. 62	
Figura 32 – cromatograma da reação de acetilação do (Z)-9-Tetradecenol.	62
Figura 33 – Espectro de massas da reação de acetilação do (Z)-9-Tetradecenol.	63
Figura 34 – Cromatograma da reação de formação do 10-Bromo-1-decanol.....	64
Figura 35 – Espectro de massas da reação de formação do 10-Bromo-1-decanol.	64
Figura 36 – Cromatograma da reação de formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano.	65
Figura 37 – Espectro de massas do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano.	65

Figura 38 – Cromatograma da reação de formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.....	66
Figura 39 – Espectro de massas do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.....	67
Figura 40 – Cromatograma da reação de formação do 11-hexadecin-1-ol.....	67
Figura 41 – Espectro de massas da reação de formação do 11-hexadecin-1-ol.....	68
Figura 42 – Cromatograma da reação de formação do Z-11-hexadecen-1-ol.....	68
Figura 43 – Espectro de massas do Z-11-hexadecen-1-ol.....	69
Figura 44 – Cromatograma da reação de oxidação do Z-11 hexadecenol.....	69
Figura 45 – Espectro de massas da reação de oxidação do Z-11 hexadecen-1-ol.	70
Figura 46 – Cromatograma da reação de reação de acetilação do Z-11 hexadecen-1-ol.	70
Figura 47 – espectro de massas do acetato de Z-11-hexadecenila.	71

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um grande exportador mundial de produtos agrícolas, possuindo um agronegócio bastante diversificado e bem desenvolvido. A extensa área de terras férteis e o clima tropical favorecem o desenvolvimento da agricultura brasileira, que possui grande representatividade para a economia do país (MAPA, 2009).

O algodão representa uma das principais culturas produzidas no país, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais. Segundo dados da CONAB (2018), existe a expectativa de que esta cultura atinja, na safra 2018/2019, a maior área plantada dos últimos anos, destacando sua importância econômica para o Brasil.

Uma das principais pragas que ataca as plantações de algodão no Brasil é a *Heliothis virescens* (Fabricius, 1781), também conhecida como lagarta-das-maçãs do algodoeiro, ela destrói as fibras e sementes, além de gerar galerias nas plantas que provoca a destruição das maçãs do algodão. Além de atacar diversas outras culturas, sendo considerada uma praga polífaga (MIRANDA et al., 2015).

Outra praga, também polífaga, presente na cultura do algodão é a *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797), a lagarta-do-cartucho. É considerada também como uma importante praga do algodoeiro, pois se alimenta de várias partes da planta, prejudicando todo seu desenvolvimento (MIRANDA et al., 2015).

Como forma de combater as pragas que prejudicam a produção de algodão no Brasil, são utilizadas grandes quantidades de agrotóxicos, compostos orgânicos que, geralmente, possuem baixa solubilidade em água, mas alta atividade biológica (SOARES et al., 2016). Apesar de combaterem as pragas, o uso incorreto pode causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente, como a contaminação do solo e das águas (SPADOTTO et al., 2004).

Devido ao risco no uso de agrotóxicos, novas alternativas no manejo de pragas foram desenvolvidas, dentre elas, destaca-se o uso de feromônios como forma de monitorar e/ou controlar insetos-praga de maneira seletiva e, em muitos casos, não tóxica para o meio ambiente e animais (WITZGALL et al., 2010).

O feromônio identificado para a *Heliothis virescens* é bem definido, sendo o Z-11-hexadecenal considerado o componente majoritário da mistura. Outros componentes presentes são os aldeídos Z-9-hexadecenal, Z-7-hexadecenal, Z-9-tetradecenal e o álcool Z-11-hexadecenol (VOGEL et al., 2010).

Para a *S. frugiperda*, o primeiro composto identificado como parte do feromônio foi o acetato de Z-9-tetradecenila (BATISTA-PEREIRA et al., 2006). Outros compostos identificados foram o acetato de Z-7-dodecenila e o acetato de Z-11-hexadecenila (TUMLINSON et al., 1986). No Brasil, a Bio Controle comercializa o feromônio da *S. frugiperda* na forma de uma mistura dos três acetatos, de Z-9-tetradecenila, Z-7-dodecenila e Z-11-hexadecenila, chamado de Bio Spodoptera. Porém, o produto não é fabricado no Brasil, mas importado pela Bio Controle de uma empresa sediada na Costa Rica, a ChemTica International, que fabrica e formula o feromônio (AGROFIT). Este tipo de situação pode encarecer seu custo de venda, limitando o acesso do produto aos produtores devido ao valor necessário a compra.

Com o avanço no uso de feromônios no monitoramento e controle de pragas, faz-se necessário o estudo e a síntese dos compostos identificados, visando torná-los comercialmente disponíveis, incentivando o manejo integrado de pragas, diminuindo o uso de agrotóxicos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Visão geral

A agricultura tem grande importância econômica no Brasil. Segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea)/Esalq-USP, em 2017 o agronegócio teve participação em 21,6% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro.

Neste cenário, a cultura do algodão, ou cotonicultura como também é chamada, pode ser destacada. O algodoeiro, gênero *Gossypium*, pertence à família Malvaceae e é classificado como uma planta angiosperma dicotiledônea, hirsuta ou glabra, anual ou perene, herbácea, arbustiva ou arbórea (COSTA et al., 2001).

De acordo com a Associação Brasileira dos Produtores de Algodão (ABRAPA) com dados da International Cotton Advisory Committee (ICAC), o Brasil é um dos maiores produtores de algodão no mundo, figurando como quinto maior produtor mundial na safra 2015/2016, com uma produção de 1,348 milhão de toneladas. Nesta mesma safra, a Índia liderou a produção com 5,746 milhões de toneladas, seguida por China (4,753 milhões t), Estados Unidos (2,806 milhões t) e Paquistão (1,514 milhões t) (ABRAPA, 2016). A soma do que é produzido por estes cinco países representou quase 77% de toda a produção mundial nesta safra.

Nas safras seguintes, a produção brasileira cresceu consideravelmente, tornando o país o quarto maior produtor mundial na safra 2017/2018, ultrapassando o Paquistão, que passou a ser o 5º maior produtor. Vale destacar também o grande aumento da produção australiana que, agora, figura como sexto maior produtor no mundo (STATISTA, 2019).

A tabela 1 abaixo mostra a produção mundial total e os principais países produtores nas safras de 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017 e 2017/2018, com dados da ABRAPA e da Statista

Tabela 1 – Produção de algodão no mundo.

ALGODÃO - PRODUÇÃO MUNDIAL (ton x 1.000.000)				
	Safra			
	2014/2015	2015/2016	2016/2017	2017/2018
Total mundial	26.174	21.083	22.523	
Principais países:				
INDIA	6.562	5.746	5.766	6.205
CHINA	6.500	4.753	4.553	5.987
USA	3.553	2.806	3.514	4.555
PAKISTAN	2.305	1.514	1.910	1.785
BRAZIL	1.563	1.348	1.447	1.894
UZBEKISTAN	885	832	818	838
TURKEY	724	630	664	871
AUSTRALIA	528	579	846	1.045
TURKMENISTAN	330	290	306	296

Fonte: Adaptado de ABRAPA, 2016; Statista, 2019.

Como pode ser visto nos dados de produção mundial acima, o algodão tem considerável importância na economia brasileira. Sua fibra é considerada a principal matéria-prima da indústria têxtil no Brasil e também no mundo. Já a semente do algodão é vista como uma fonte energética, pois pode ser utilizada para ração animal, *in natura*, ou pode ser prensada, onde é obtido o óleo da semente, que tem diversas aplicações que vão desde a alimentícia, até a farmacêutica ou utilização como lubrificante e também a torta, que, assim como a semente, pode ser destinada a ração animal (CONAB, 2017; MAPRIC, 2014).

A cadeia produtiva do algodão tem impacto sobre diversos setores da economia, mostrando-se uma cultura de extrema importância para o Brasil, como afirma Côelho (2018):

A cadeia produtiva do algodão tem, no seu elo de insumos, antes da fazenda, os fornecedores de produtos relacionados ao solo, como sementes, fertilizantes, defensivos, corretivos, e os fornecedores de máquinas e/ou equipamentos, como colheitadeiras, tratores, implementos agrícolas, caminhões, combustível, peças e equipamentos de proteção individual. No elo da produção, após o plantio e a colheita, obtém-se a pluma e o caroço, que passam ao elo de beneficiamento, que

transformam a pluma em fio e do caroço extraem línter, óleo, torta e farelo. O primeiro segue para indústrias de papel, celulose, química e farmacêutica, enquanto o óleo pode ser aproveitado para o biodiesel e indústria alimentícia, e a torta e o farelo seguem para a indústria de adubos e de ração animal.

Neste trecho, o autor destaca a diversidade de aplicações que a cotonicultura possui, corroborando o com que é apresentado pela CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento – nos seus dados sobre a cotonicultura brasileira.

2.2 Cultura do algodão no Brasil

2.2.1 Breve histórico

A cultura do algodão no Brasil data de antes da colonização do território brasileiro pelos portugueses. Os índios brasileiros já se utilizam da fibra do algodão presente na região para diversas finalidades, como a confecção de redes. As sementes do algodão eram utilizadas na alimentação na forma de um mingau, enquanto que as folhas eram usadas para ajudar na cura de feridas (COELHO, 2002).

Durante o início da colonização, os padres Manoel da Nóbrega e José de Anchieta pediram pela instalação de uma indústria têxtil no Brasil com a justificativa de que havia muito algodão na região (COSTA; BUENO, 2004)

Ainda de acordo com Costa e Bueno (2004), por volta de 1619 a cultura do algodão servia apenas para abastecer o consumo interno, já que pau-brasil e cana-de-açúcar eram a base da economia na época. Anos mais tarde, com a intenção de diminuir a dependência dos tecidos ingleses, que vinham em alta devido ao aperfeiçoamento da máquina a vapor, o governo português começou a estimular o desenvolvimento da cultura do algodão no Brasil, tendo sido criadas duas companhias de comércio, uma em 1753 e outra em 1758, visando melhorar o transporte do algodão brasileiro.

Após esse período, a produção brasileira oscilou bastante, tendo momentos de altas e baixas taxas de produção e exportação, motivadas

principalmente por crises internacionais, como as Guerras Napoleônicas, e também pela forte disputa de mercado com os Estados Unidos. Estima-se que durante a guerra civil americana a exportação da pluma brasileira para a Europa atingiu 800 milhões de quilos (COSTA; BUENO, 2004).

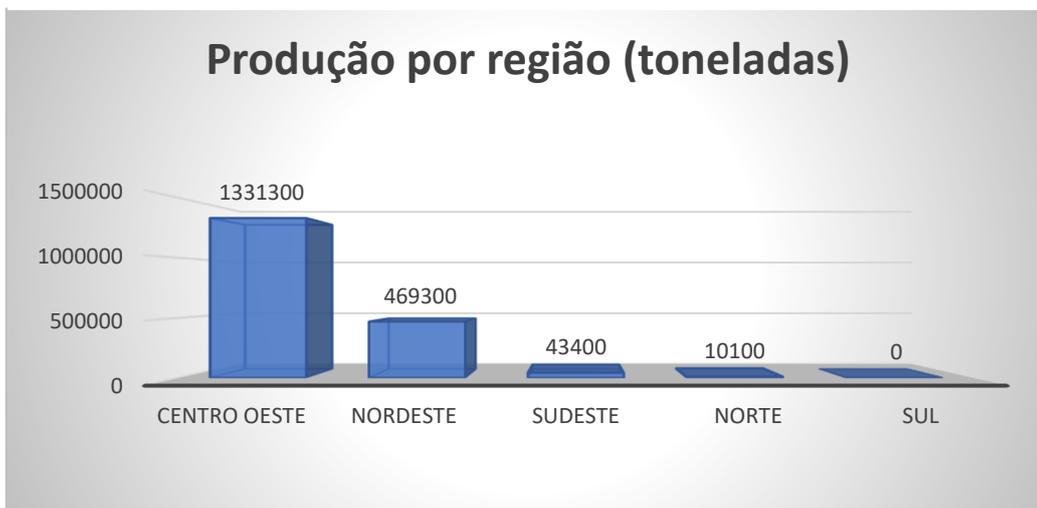
2.2.2 Produção Atual

Atualmente, a produção brasileira de algodão se concentra, principalmente, nas regiões Centro-Oeste e Nordeste, sendo o estado do Mato Grosso o maior produtor do país. Estimava-se que a produção nacional para a safra 2017/2018 atingiria 1,85 milhão de toneladas, registrando um aumento de 21,3% em relação ao produzido na safra anterior. Desse total, o estado do Mato Grosso teria uma produção estimada de 1,22 milhão, enquanto a Bahia, segundo maior produtor, possui uma estimativa para esta safra de 419,6 mil toneladas (CÔELHO, 2018; CONAB, 2018).

Segundo a CONAB (2018), um dos fatores que contribuíram para esse aumento da produção brasileira foi o aumento da área plantada de algodão. Estima-se que houve um aumento de 21,8% da área em relação à safra 2016/2017, que foi motivado justamente pelos bons números apresentados neste período.

A figura 1 abaixo demonstra a estimativa de produção nacional para a safra 2017/2018 por regiões, sendo possível notar a soberania da região Centro-Oeste neste mercado.

Figura 1 – Estimativa da produção do algodão no Brasil na safra 2017/2018 dividido por região



Fonte: Adaptado de Coêlho (2018); Conab (2018)

No gráfico acima (Figura 1) é possível notar que o Centro-Oeste representa 72% da produção nacional, seguido por Nordeste com 25%, Sudeste com 2% e Norte com 1%. Enquanto que na região sul não há produção de algodão.

2.3 Principais doenças e pragas

Como já pôde ser observado, a cotonicultura é de extrema importância para o Brasil, porém a grande presença de pragas que afetam esta cultura ainda tem limitado seu potencial de produção.

2.3.1 Doenças

Segundo a EMBRAPA, diversas doenças atingem a cultura do algodão, podendo ser causadas pelos ataques de fungos, bactérias, vírus e nematoides. No quadro 1 abaixo é possível ver algumas das principais doenças causadas por fungos que afetam essa cultura.

Quadro 1 – Doenças causadas por fungos

Doença	Sintomas
Ferrugem-do- algodoeiro	Causada pelo fungo <i>Phakopsora gossypii</i> e é caracterizada pelo aparecimento de pequenas pústulas nas folhas circundadas por halos de coloração púrpura. As lesões causam o amarelecimento das folhas, seguido do desfolhamento.
Mancha-de- alternária	Causada por fungos do gênero <i>Alternaria spp.</i> (<i>A. macrospora</i> , <i>A. alternata</i>). Provoca lesões foliares, e o período de maior incidência é entre o florescimento e a frutificação. Sintomas típicos causados por <i>A. macrospora</i> caracterizam-se por manchas arredondadas e bem definidas, apresentando anéis concêntricos de coloração marrom ou parda, circundadas por halos de coloração amarela. Os sintomas causados por <i>A. alternata</i> apresentam as lesões circundadas por uma coloração arroxeadada.
Mancha-de- stemphylium	Causada pelo fungo <i>Stemphylium solani</i> . Apresenta sintomas que podem ser confundidos com os da Mancha-de-alternária. As manchas causadas por esse fungo apresentam formato arredondado ou irregular, de coloração parda a avermelhada, mas não apresentam anéis concêntricos e quando as lesões envelhecem, o centro torna-se esbranquiçado e quebradiço.
Mancha-de- mirotécio	Causada pelo fungo <i>Myrothecium roridum</i> . Sintomas de infecção aparecem nas folhas, seguidas pelas brácteas, maçãs, pecíolos e caules. São caracterizados por manchas circulares, formando anéis concêntricos, circundadas por uma coloração vinho a avermelhada, com o centro de coloração marrom. Também pode ser confundida com a Mancha-de-alternária devido a formação dos anéis concêntricos.

Murcha-de-fusarium	Causada pelo fungo <i>Fusarium oxysporum f. sp. Vasinfectum</i> . Os sintomas podem se manifestar em qualquer idade da planta e variam de acordo com a cultivar plantada. O diagnóstico da fusariose é realizado por meio do sintoma mais característico desta doença, e que pode ser observado em cortes transversais do caule ou da raiz, os quais apresentam um escurecimento dos feixes vasculares decorrente da oxidação e polimerização de compostos fenólicos.
Mofobranco	Causado pelo fungo <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> . Os sintomas característicos são murcha, necrose e podridão úmida da haste, do pecíolo, da folha e da maçã. No interior do capulho é possível encontrar micélio do fungo de coloração branca e os escleródios, estruturas de resistência do patógeno de formato irregular e coloração escura.
Mancha-de-ramulária	Causada pelo fungo <i>Ramularia aréola</i> . Os sintomas são lesões angulosas ou de formato irregular, delimitadas pelas nervuras e apresentam coloração branca e de aspecto pulverulento, caracterizado pela esporulação do fungo, sobretudo na face inferior da folha, causando necrose abaixo da camada de esporos.
Ramulose	Causada pelo fungo <i>Colletotrichum gossypii var. cephalosporioides</i> . Inicialmente, os sintomas caracterizam-se pelo aparecimento de pequenas manchas arredondadas nas folhas jovens, na forma de lesões necróticas.
Tombamento	Causado por um complexo de fungos habitantes do solo ou veiculados pela semente, os quais, ocorrendo separadamente ou em associação, podem ocasionar o tombamento de pré e pós-emergência das plântulas. Principais causadores desta doença são: <i>Rhizoctonia solani</i> , <i>Colletotrichum gossypii var. cephalosporioides</i> e

	<i>Colletotrichum gossypii</i> , <i>Fusarium spp.</i> , <i>Pythium spp</i> , <i>Aschochyta gossypii</i> , <i>Macrophomina phaseolina</i> e <i>Lasiodiplodia theobromae</i> .
--	--

Fonte: CHITARRA (Embrapa Algodão), 2014.

Já no quadro 2, é possível ver algumas doenças causadas por bactérias, vírus e nematoides que também atingem a cultura do algodão.

Quadro 2 – Doenças causadas por bactérias, vírus e nematoides

Doença	Sintomas
Mancha-angular /bacteriose	Causada pela bactéria <i>Xanthomonas axonopodis pv. malvacearum</i> . Os sintomas ocorrem principalmente nas folhas, lesões angulosas, inicialmente de coloração verde, aspecto oleoso e, posteriormente, de coloração parda e necrosada.
Mosaico-das-Nervuras-do-Algodoeiro	Também conhecida como Doença-Azul. O vírus é transmitido pelo pulgão <i>Aphis gossypii</i> . Os sintomas são encurtamento dos entrenós, reduzindo o porte da planta. As folhas das plantas atacadas apresentam uma coloração verde-escura à azulada, com amarelecimento ao longo das nervuras, rugosidade e enrolamento dos bordos.
Mosaico-comum	Causado pelo vírus <i>Abutilon mosaic virus</i> (AbMV) transmitido pela mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i>). Sintomas são manchas com coloração amarela inicialmente pequenas e isoladas no limbo foliar, e, à medida que a planta se desenvolve, estas manchas podem tornar-se avermelhadas.
Vermelhão	Causado pelo vírus <i>Cotton anthocyanosis virus</i> (CAV), é transmitido pelo pulgão <i>Aphis gossypii</i> . Os sintomas caracterizam-se por folhas que apresentam áreas avermelhadas ou arroxeadas, limitadas pelas nervuras que permanecem verdes

Nematoide-das-galhas	Causado por nematoides <i>Meloidogyne incognita</i> raças 3 e 4. Os sintomas são mosqueamento amarelo, podendo, algumas vezes, ocorrer uma coloração avermelhada distribuída pelo limbo foliar.
Nematoide-reniforme	Causado por nematoides <i>Rotylenchulus reniformis</i> . Sintoma é o subdesenvolvimento, apresentando-se mais baixas que as normais.
Nematoides-das-lesões radiculares	Causado por nematoides <i>Pratylenchus brachyurus</i> . Sintoma é o baixo desenvolvimento causado pelas lesões no seu sistema radicular.

Fonte: CHITARRA, 2014.

2.3.2 Insetos-pragas

Define-se praga agrícola ou florestal como uma população de organismos ou microrganismos daninhos ou potencialmente daninhos às plantas, afetando seu desenvolvimento, rendimento ou qualidade do produto, através do consumo de tecidos, órgãos, frutos ou sementes da planta (EMPRAPA; SANTOS; RUIZ, 2016).

Segundo Miranda (2010), a simples presença do inseto, não o torna uma praga. Esta denominação só deve ser atribuída quando a população do inseto estiver em uma quantidade que possa causar um prejuízo econômico.

Muitos são os insetos-pragas que atacam o algodoeiro, o quadro 3 abaixo apresenta algumas das principais pragas para a cotonicultura.

Quadro 3 – Outros importantes Insetos-pragas do algodoeiro

Inseto-praga	Danos
Bicudo-do-algodoeiro (<i>Anthonomus grandis</i>)	As larvas deste inseto destroem as fibras e as sementes no interior das maçãs do algodoeiro, atacando também os botões florais.
Broca-da-raiz (<i>Eutinobothrus brasiliensis</i>)	Suas larvas abrem galerias nos vasos lenhosos das plantas provocando a morte.

Tripes (<i>Frankliniella schultzei</i> e <i>Caliothrips brasiliensis</i>)	Sugam a seiva de folhas novas e brotos comprometendo o desenvolvimento da planta;
Curuquerê-do-algodoeiro (<i>Alabama argilacea</i>)	Seu ataque pode comprometer a capacidade fotossintética das plantas e desfolha. Pode causar a maturação precoce das maçãs e paralisação da frutificação, o que resulta em redução da produção do algodão. Podendo também provocar a diminuição da resistência das fibras, além de contaminá-las com suas fezes em caso de infestação no fim do ciclo;
Lagarta-rosada (<i>Pectinophora gossypiella</i>)	Provoca a queda dos botões e a destruição das maçãs, causa danos as fibras e sementes e ainda pode provocar um aspecto de ferrugem nas fibras.
Lagarta-rosca (<i>Agrotis ipsilon</i>)	As lagartas alimentam-se do caule, das folhas e das raízes da planta, diminuindo a produção.
Pulgão (<i>Aphis gossypii</i>)	Além de transmitirem vírus, como citado no quadro 2, provocam a deformação dos brotos, afetando o desenvolvimento da planta.
Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> e <i>Bemisia tabaci</i> biótipo B)	Durante seu processo de alimentação, o inseto injeta toxinas que podem causar diferentes problemas na planta, com a paralisação do crescimento e a diminuição da capacidade de produção de estruturas reprodutivas.
Ácaro-rajado (<i>Tetranychus urticae</i>)	As folhas atacadas apresentam manchas avermelhadas a partir das nervuras. Seguido do aparecimento de áreas necrosadas, provocando a queda das folhas. Também ocorre a perda da coloração verde nas folhas, com surgimento de manchas avermelhadas entre as nervuras.
Ácaro-vermelho (<i>Tetranychus ludeni</i>)	Causa problemas semelhantes aos do ácaro-rajado, porém não há aparecimento de áreas avermelhadas entre as nervuras.

<p>Ácaro-branco (<i>Polyphagotarsonemus latus</i>)</p>	<p>Perfuram as folhas jovens para se alimentarem do conteúdo celular liberado, provocando o escurecimento da face superior das folhas. Com a evolução do ataque, percebe-se que as folhas começam a ficar rasgadas. Além disso, as plantas atacadas apresentam fibras de má qualidade e maçãs pequenas e um ciclo mais curto.</p>
<p>Cochonilha (<i>Phenacoccus solenopsis</i>)</p>	<p>Se alimenta da seiva das plantas. Inicialmente, concentra-se nos locais onde o metabolismo é acelerado (ponteiro das plantas, base dos botões e das flores); depois, passa a infestar todas as partes de maneira generalizada, podendo levar a morte das plantas.</p>
<p>Broca-da-haste (<i>Conotrachelus denieri</i>)</p>	<p>As larvas penetram na parte terminal do caule, produzindo galerias. O ataque pode provocar morte das plântulas, e, se ocorre a partir de 15 dias de idade das plantas, o crescimento é paralisado. Também pode atacar as maçãs, destruindo as fibras.</p>
<p>Lagarta helicoverpa (<i>Helicoverpa armigera</i>)</p>	<p>Essa praga que ataca diversas culturas, também tem potencial destrutivo nos algodoeiros. O ataque pode causar a queda de botões florais e pequenas maçãs. Abre orifícios em maçãs mais desenvolvidas, onde é possível, também, observar os seus excrementos, não permitindo o desenvolvimento normal e levando ao apodrecimento.</p>
<p>Lagarta cosmíoides (<i>Spodoptera cosmíoides</i>)</p>	<p>São desfolhadoras e isso compromete a capacidade fotossintética da planta, podendo causar a precoce maturação das maçãs, reduzindo a produção.</p>

Lagarta eridania (<i>Spodoptera eridania</i>)	Alimentam-se de folhas e brácteas da planta, podendo danificar os botões florais e raspar a casca das maçãs.
Lagarta-falsa-medideira (<i>Chrysodeixis includens</i>)	Durante a sua alimentação causam orifícios no limbo foliar, atacando, preferencialmente, as folhas desenvolvidas da planta.
Lagarta-das-maçãs (<i>Heliothis virescens</i>)	Seu ataque provoca a queda dos botões e das maçãs da planta e também pode provocar a destruição das fibras e sementes.
Lagarta-do-cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)	Ataca diversas partes da planta ao longo de seu desenvolvimento, podendo se alimentar de botões, das flores e das maçãs da planta.
Percevejo rajado (<i>Horcias nobilellus</i>) Percevejo manchador (<i>Dysdercus sp.</i>) Percevejo verde (<i>Nezara viridula</i>) Percevejo pequeno (<i>Piezodorus guildinii</i>) Percevejo marrom (<i>Euschistus heros</i>)	Todas essas espécies de percevejo causam problemas semelhantes no algodoeiro, como a queda de botões florais, flores e maçãs novas, pontuações internas nas maçãs, deformações das maçãs em forma de bico-de-papagaio e abertura defeituosa das maçãs.

Fonte: (MIRANDA, 2010; MIRANDA *et al*, 2015).

Dentre os insetos-pragas citados no quadro 3 acima, duas espécies podem ser destacadas, a lagarta das maçãs do algodoeiro e a lagarta do cartucho, ambas da ordem das lepidópteras, por serem pragas que têm causado grandes problemas nos últimos anos.

2.3.2.1 *Heliothis virescens*

A lagarta das maçãs do algodoeiro (*H. virescens*) é um inseto que causa diversos problemas para a cotonicultura. Durante seu ataque, ela gera galerias

nas plantas, provocando a queda dos botões e das maçãs, além da destruição das fibras e sementes. Esses orifícios gerados, ainda servem como porta de entrada para microrganismos causadores de doenças, o que torna esta praga uma das principais do algodoeiro (MIRANDA et al., 2015).

Segundo Fitt (1989), a *H. virescens* possuía ampla distribuição geográfica por toda a América do Norte e do Sul, além de ser uma praga considerada polífaga, se alimentando de uma variedade grande de alimentos, como o algodão, a soja, o fumo, o girassol e o tomate.

A fase larval da *H. virescens* dura de 25 a 28 dias, se transformando em pupa no solo (MIRANDA et al, 2015). Já segundo Gondim e colaboradores, (1999) apud Pereira e colaboradores (2006), a fase larval dura de 14 a 21 dias. O ciclo de vida da lagarta *H. virescens* pode variar de 33 a 37 dias ou de 37 a 44 dias nas condições de 27,3 °C a 29,5 °C de temperatura e 71,1% a 88,5% de umidade. Essa variação do ciclo de vida depende exclusivamente do número de ínstaes que o inseto apresente em sua fase larval, neste caso, podendo ser cinco ou seis (MENDEZ, 2003).

Em sua fase adulta, as mariposas *H. virescens*, apresentam coloração verde-pálida, possuindo três faixas marrons obliquas na sua asa anterior e chega a ter um comprimento que varia de 18 a 20 mm. As fêmeas adultas desta espécie chegam a colocar até 600 ovos durante a oviposição. A lagarta possui coloração que varia de verde a verde-escuro, chegando a atingir 25 mm de comprimento (MIRANDA et al., 2015; ALMEIDA, et al., 2013; ZUCCHI et al.,1993 apud LINS, 2014). A figura 2 apresenta a *H. virescens* em duas fases distintas, como lagarta e como mariposa (adulta).

Figura 2 – *H. virescens* fase lagarta (A) e em fase adulta (B).



Fonte: Sandra Maria Morais Rodrigues (EMBRAPA, 2015).

2.3.2.2 *Spodoptera frugiperda*

A lagarta-do-cartucho (*S. frugiperda*) é outra praga polífaga que vem causando grandes problemas a cultura do algodão. Ela tem grande importância na cultura do milho, mas pode se alimentar de diversas outras plantas, como a alfafa, algodão, amendoim, arroz, aveia, batata, batata-doce, cana-de-açúcar, hortaliças, trigo, soja, feijão, tomate, repolho, espinafre, abóbora, couve e girassol (MIRANDA, 2010).

Na cotonicultura, esta lagarta tem se alimentado de diversas partes da planta. Inicialmente se alimentam raspando o parênquima das folhas, depois da epiderme dos botões, das flores e maçãs (MIRANDA et al., 2015).

Larvas maiores alimentam-se internamente em estruturas de frutificação, dificultando o controle químico, pois os inseticidas/pesticidas normalmente utilizados não conseguem penetrar nessas estruturas da planta, tornando ineficiente o seu uso, já que o inseto, muitas vezes, não é atingido, permitindo o seu desenvolvimento na plantação (HARDKE et al., 2015).

A *S. frugiperda* tem ampla distribuição mundial, sendo encontrada em grande parte da América do Norte e em praticamente todo o território das Américas Central e do Sul. Também é achada em muitos países africanos e em parte da Índia. No Brasil, apenas os estados de Sergipe, Alagoas, Rio Grande Norte, Piauí, Tocantins, Rondônia e Acre, além do Distrito Federal, não possuem registros da Lagarta-do-cartucho em seus territórios (EPPO, 2018).

Segundo Cruz (1995), a *S. frugiperda* é um inseto com metamorfose completa, o que significa que em seu ciclo de vida ele passa por quatro fases diferentes, ovo, larva, pupa e adulto. Na fase de larva, a *S. frugiperda* possui de 6 a 7 ínstaros (HARDKE et al., 2015).

Cruz (1995) ainda afirma que, aparentemente, este inseto não tem um local de preferência para sua oviposição na planta e que isto pode ser explicado pela sua natureza polífaga, ou seja, ela possui uma ampla gama de alimentos disponíveis independentemente do local da planta que for feita a oviposição. A fêmea adulta da espécie chega a colocar em torno de 500 ovos por postura (MIRANDA et al., 2015; CRUZ, 1995). A figura 3 apresenta a *S. frugiperda* tanto no seu estado lagarta, quanto na fase adulta.

Figura 3 – *S. frugiperda* em fase adulta (A) e em fase lagarta (B).



Fonte: José Ednilson Miranda (EMBRAPA, 2015).

2.3.3 Medidas de controle

Existem diversas formas de se realizar o controle das pragas do algodoeiro. As medidas mais utilizadas são o controle biológico, o controle químico e o controle cultural (MIRANDA, 2010). Outro método que vem ganhando destaque é a utilização de armadilhas contendo feromônios.

2.3.3.1 Controle biológico

O controle biológico consiste basicamente na utilização de inimigos naturais do inseto-praga, podendo ser um parasitoide, predador ou um patógeno, visando sua redução natural a um nível que possa deixar de ser considerada um problema econômico (CRUZ, 1994). Para o controle de Lepidópteros-praga, recomenda-se o uso de *Trichogramma spp.* e/ou do percevejo predador *Podisus nigrispinus*, no momento do aparecimento da praga na plantação (SILVA et al., 2013; AGROFIT).

2.3.3.2 Controle cultural

O controle cultural visa tornar o ambiente da cultura um lugar desfavorável ao desenvolvimento do inseto-praga (ÁVILA et al., 2013). Uma técnica de

controle cultural é a destruição de restos culturais após a colheita. Isto ajuda a diminuir o nível de possíveis remanescentes de pragas na área da cultura (MIRANDA; SUASSUNA, 2004).

2.3.3.3 Controle químico

O controle químico é caracterizado pelo uso de agrotóxicos (inseticidas). É, em muitos casos, considerado o método mais efetivo no controle de pragas. Porém, a sua utilização pode trazer riscos à saúde e ao meio ambiente devido a toxicidade de muitos inseticidas utilizados (MIRANDA, 2010). Outro problema, é a geração de surtos de pragas secundárias, devido a alguns efeitos colaterais da aplicação dos inseticidas, como a morte de inimigos naturais de insetos-pragas, facilitando o desenvolvimento destes na lavoura (SOARES; BUSOLI, 2000).

O uso indiscriminado de agrotóxicos, durante o controle químico de pragas, pode causar diversos problemas a saúde. A OMS (Organização Mundial da Saúde) estima que anualmente, nos países em desenvolvimento, os agrotóxicos causam cerca de 70 mil intoxicações agudas e crônicas de trabalhadores que evoluem para óbito. Além disto, há o surgimento de pelo menos 7 milhões de doenças agudas e crônicas não-fatais também causadas por agrotóxicos (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007). Segundo Cavalcanti e colaboradores (2016), os organofosforados são responsáveis por cerca de 3 milhões dos casos de intoxicação por agrotóxicos no mundo.

Para o controle da Lagarta-das-maçãs, mais de 100 produtos são registrados no MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Já para a Lagarta do cartucho, há o registro de 52 produtos. Dentre estes produtos registrados, uma grande parte é composta de piretroides, organofosforados e carbamatos. E alguns destes, são classificados como altamente tóxicos à saúde e ao meio ambiente (AGROFIT).

2.3.3.4 Uso de Feromônios

Visando diminuir o uso de agrotóxicos, novas tecnologias de controle vêm sendo desenvolvidas para o controle de pragas. Um grande exemplo é o uso de

semioquímicos (sinais químicos), substâncias utilizadas na comunicação entre organismos, que podem gerar produtos mais específicos e menos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde (GOULART et al., 2015). Dentre os semioquímicos, podem-se destacar os feromônios, substâncias liberadas para a comunicação de indivíduos de uma mesma espécie (ZARBIN; RODRIGUES, 2009).

Os feromônios vêm sendo utilizados como ferramenta de monitoramento e controle em todo o mundo. Os produtos químicos modificadores de comportamento são considerados ferramentas elegantes para o controle de insetos, e a perspectiva de uma ampla gama de aplicações futuras na entomologia agrícola e médica continua a fomentar pesquisas em fisiologia olfativa de insetos e ecologia química (WITZGALL et al., 2010). A utilização de feromônios também é destacada, pois seu uso não traz malefícios às espécies benéficas que estejam presentes na cultura (WITZGALL et al., 2010; GOULART et al., 2015).

Os feromônios são classificados de acordo com a ação por ele provocada no organismo receptor do sinal químico. Sendo assim caracterizados na ação comportamental gerada no organismo receptor deste sinal em: sexual, liberado para atrair o sexo oposto; de agregação, liberado para indicar uma fonte de alimento; de trilha, liberado para auxiliar na orientação dos insetos; de alarme, liberado para indicar perigo; e de oviposição, liberado para demarcar o lugar onde foram depositados os ovos, evitando que outra fêmea oviposite no mesmo lugar. Dentre os citados, os feromônios sexuais e de agregação são os mais utilizados no controle de pragas (BOARETTO et al., 2000).

Witzgall e colaboradores (2010) consideraram três importantes pontos que tornam os feromônios sexuais interessantes para o manejo de insetos: 1) Eles são específicos, 2) são ativos em quantidades muito pequenas e 3) a grande maioria não é tóxica para os animais.

Segundo Goulart e colaboradores (2015), os feromônios podem ser utilizados de duas maneiras: no monitoramento com armadilhas ou no controle através das técnicas de coleta em massa, atrai e mata, confusão sexual e push-pull.

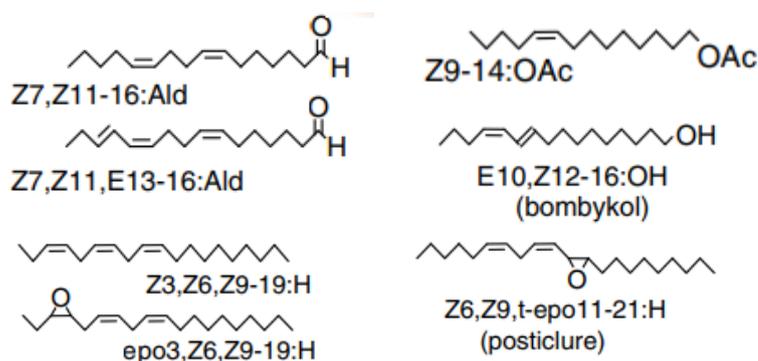
2.4 Feromônios de Lepidópteros

Os insetos que pertencem a ordem Lepidoptera, formam o segundo maior grupo de insetos do mundo, contando com cerca de 150.000 espécies (EMBRAPA). De acordo com Zarbin e Rodrigues (2009), os Lepidópteros representam a segunda ordem com mais espécies-praga no Brasil, com 25,5% do total, ficando atrás apenas da ordem Hemiptera, com 31,1%. Os autores ainda destacam que 7, entre as 10 principais pragas brasileiras, são lepidópteras, sendo 4 da família Noctuidae e 3 da família Pyralidae. A mariposa *Spodoptera frugiperda* é considerada a praga que causa mais problemas, por ser polífaga e atacar 14 culturas diferentes que, juntas, representam 97% da área plantada no Brasil (ZARBIN; RODRIGUES, 2009).

O primeiro estudo de feromônio que se utilizou de um grande número de mariposas foi realizado com fêmeas do bicho da seda nos anos 1950. Desde então, já foram relatados feromônios sexuais femininos para mais de 600 espécies de mariposas, sendo várias delas consideradas insetos-praga de várias culturas. O feromônio sexual liberado pelas fêmeas das mariposas servem como um sinalizador para atrair os machos de mesma espécie para o acasalamento. A liberação desses sinais impede o cruzamento entre espécies, desempenhando importante papel na reprodução (ANDO; YAMAKAWA, 2011).

Compostos de diferentes classes químicas e de tamanho de cadeia já foram identificados como feromônios como, por exemplo, aldeídos e álcoois primários. Estes álcoois e seus derivados com cadeias lineares que variam de 10 a 18 carbonos, vêm sendo os principais detectados em extratos realizados em glândulas de fêmeas de espécies da ordem Lepidoptera, sendo considerados feromônios tipo 1. Outros compostos amplamente detectados (tipo 2) são os hidrocarbonetos poli-insaturados e seus derivados epóxidos com cadeias carbônicas, que, normalmente, variam de 17 a 23 carbonos, podendo chegar a 27 (ANDO; YAMAKAWA, 2011). A figura 4 apresenta algumas estruturas de feromônios comumente encontrados em lepidópteros.

Figura 4 – Feromônios encontrados em lepidópteros.



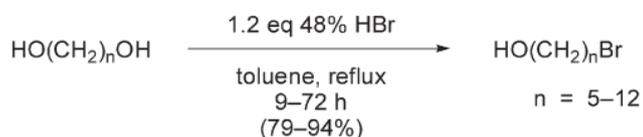
Fonte: ANDO; YAMAKAWA, 2011

2.5 Síntese de Feromônios

Feromônios são, normalmente, compostos de baixo peso molecular que podem apresentar centro estereogênico e/ou duplas ligações. Com isto, torna-se necessário a busca por reações eficientes para a formação de ligações carbono-carbono e reações enantiosseletivas visando à preparação dos feromônios. (MORI; TASHIRO, 2004).

Os ω -bromo-1-alcânios são considerados importantes precursores na síntese de feromônios. A partir de α,ω -dióis é possível preparar ω -bromo-1-alcânios utilizando ácido bromídrico (HBr) e tolueno como solvente sob refluxo. (CHONG et al., 2000; MORI, 2004). A figura 5 abaixo apresenta um esquema reacional proposto pelo autor para uma reação de preparação de um bromoalcanol.

Figura 5 – Esquema reacional proposto para a reação de monobromação.

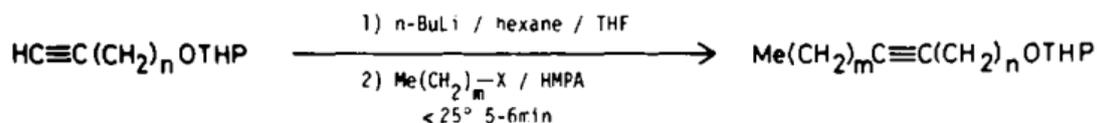


Fonte: MORI, 2004

Mori (1981) descreveu alguns métodos que podem ser utilizados na formação de novas ligações carbono-carbono. A reação de alcinos terminais (1-alcino) na presença de um haloalcano é uma das citadas pelo autor. Trata-se de

uma reação que se inicia com a desprotonação do alcino utilizando n-butil lítio em THF (tetraidrofurano), seguido pela reação com o haloalcano na presença de HMPA (hexametilfosforamida). O esquema reacional apresentado abaixo (figura 6) foi proposto pelo autor em 1981.

Figura 6 – Esquema reacional proposto por Mori para o acoplamento de um haloalcano com alcinos terminais.



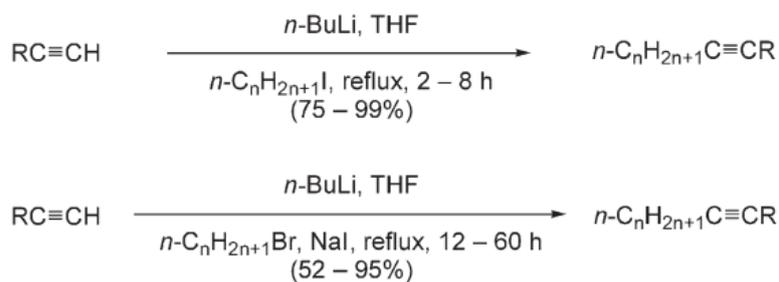
Fonte: MORI, 1981.

Visando a obtenção de um álcool ou aldeído, esse acoplamento também pode ser realizado na presença de haloalcano protegido, como mostra o esquema do autor.

Neste caso, Mori (1981) utilizou um 1-alcino que apresenta um grupo OTHP, que é resultado da proteção de uma hidroxila (OH) na presença de diidropirano (DHP), um grupo protetor bastante utilizado em síntese orgânica devido sua alta estabilidade para a maioria de reagentes não-ácidos, de sua fácil remoção e baixo custo (GREENE e WUTS, 2007).

Em estudos posteriores, Mori (2004) afirma que a alquilação de 1-alcinos utilizando iodetos de alquila na ausência de HMPA, que é bastante tóxico e carcinogênico, pode ser facilmente realizada. O autor afirma ainda que a reação também pode ser realizada com brometos de alquila na presença de iodeto de sódio ou iodeto de tetra(n-butil)amônio como catalisadores. O esquema para essas reações pode ser visto na figura 7 abaixo.

Figura 7 – Esquemas propostos por Mori (2004) para acoplamentos com alcinos terminais na ausência de HMPA.



Fonte: MORI, 2004.

O produto gerado por estas reações pode ser utilizado na síntese de isômeros E ou Z da molécula, a depender do método utilizado para reduzir a tripla ligação para a formação da dupla. Alguns métodos são descritos para realizar a redução cis de um alcino. O mais utilizado é realizar a hidrogenação catalítica com o catalisador de Lindlar. A reação também pode ser realizada com hidreto de cobre (I) (MORI, 2004).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar sinteticamente as principais moléculas dos feromônios das lepidópteras *Heliothis virescens* e *Spodoptera frugiperda*.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o Z-11-hexadecenal;
- ✓ Sintetizar o Z-9-hexadecenal;
- ✓ Sintetizar o acetato de Z-11-hexadecenila;
- ✓ Sintetizar o acetato de Z-9-tetradecenila.

4. METODOLOGIA

Todas as reações descritas foram realizadas no Laboratório de Pesquisas em Recursos Naturais do Centro de Ciências Agrárias (CECA), localizado no Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar (NPM/UFAL - Severinão), na Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.1 Purificação e identificação dos compostos

4.1.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna

As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254) eluídas com misturas de hexano e acetato de etila em diferentes proporções. A purificação dos produtos foi realizada, quando necessário, em colunas cromatográficas (Merck Sílica-gel 60-240 Mesh) sob pressão atmosférica, usando os mesmos solventes da CCD ou misturas destes em diferentes proporções.

4.1.2 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

Para identificação dos compostos foi utilizado um foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas. O cromatógrafo foi um Shimadzu, modelo GC-17A, com hélio (He) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL.min⁻¹. Para espectrometria de massas, foi utilizado um aparelho Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A acoplado ao cromatógrafo gasoso. Os espectros de massas foram obtidos por impacto eletrônico (IE) a 70 eV.

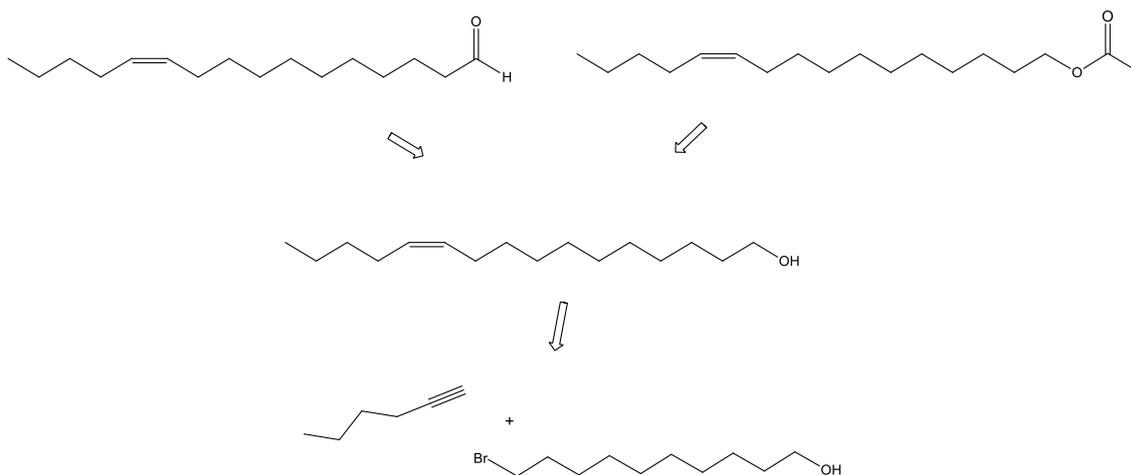
4.2 Síntese dos compostos

As rotas sintéticas utilizadas neste trabalho foram propostas pelo Dr. Adeildo Junior Oliveira.

4.2.1 Rota sintética para formação do Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila

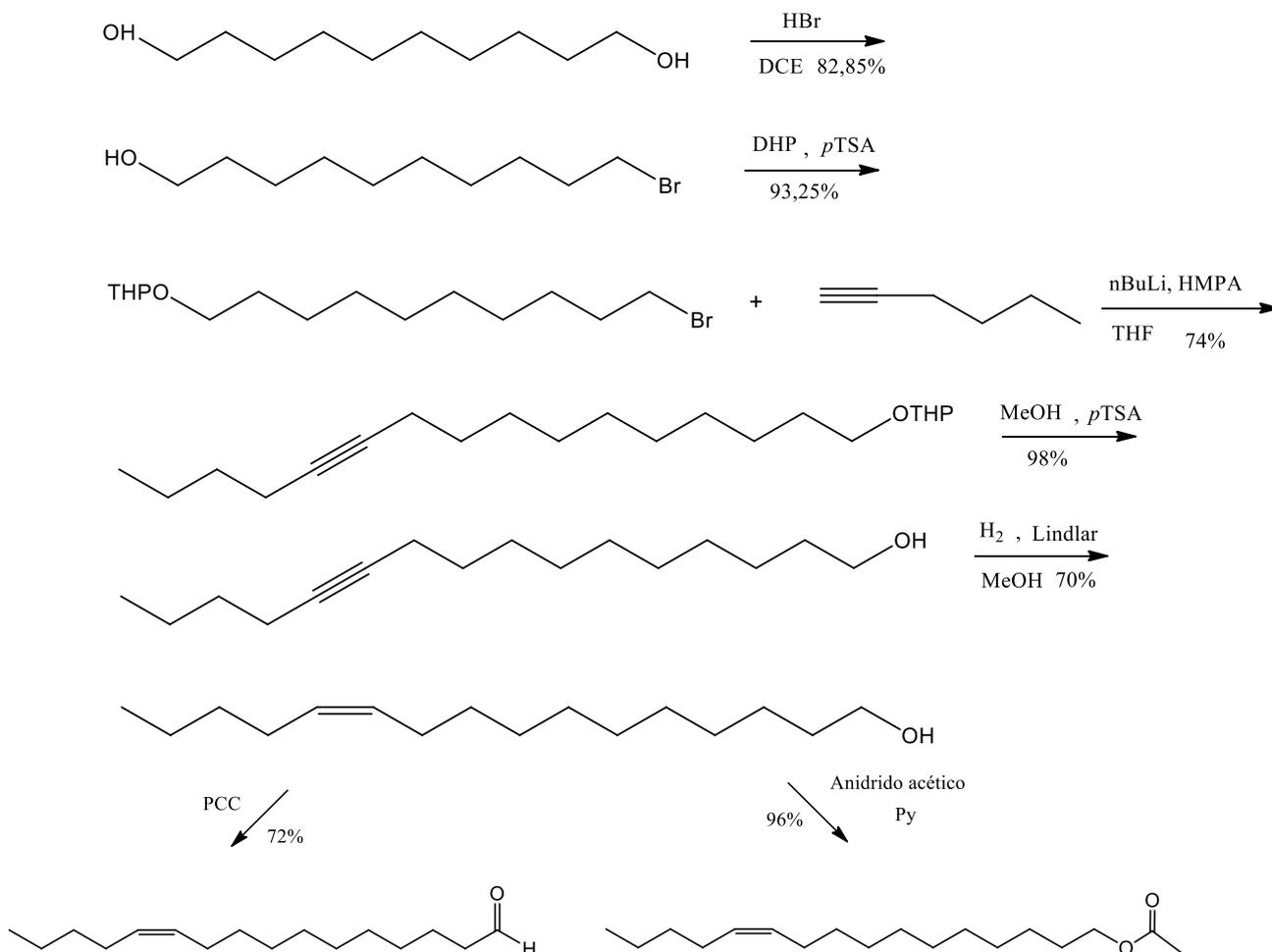
A figura 8 abaixo apresenta a análise retrossintética dos compostos Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila.

Figura 8 – Análise retrossintética do Z-11-hexadecenal e acetato de Z-11-hexadecenila



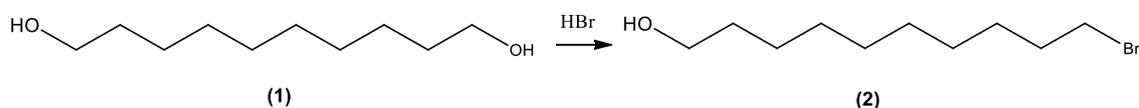
Já a figura 9 apresenta a rota sintética utilizada para preparar os compostos Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila.

Figura 9 – Rota Sintética do Z-11-hexadecenal e do acetato de Z-11-hexadecenila.



4.2.2 Parte experimental

4.2.2.1 Formação do 10-Bromo-1-decanol



Em um balão de 250 mL, foram pesados 10,0 g de 1,10-decanodiol **(1)** (1 eq.; 57,47 mmol). Foram adicionados ainda 13,0 mL de HBr (2 eq.; 114,94 mmol) e 1,2-dicloroetano, como solvente. A reação ocorreu sob agitação magnética em temperatura de refluxo e foi deixada por 4 horas.

Ao fim da reação, as fases orgânica e aquosa foram separadas em um funil de separação e foi feita a extração da fase aquosa utilizando acetato de etila

(3 x 50 mL). Em seguida, a fase orgânica foi lavada com solução de hidróxido de sódio 1 mol/L (1 x 50 mL), solução de NaHCO₃ 2,5% (3 x 50 mL) e com solução saturada de NaCl (3 x 50 mL).

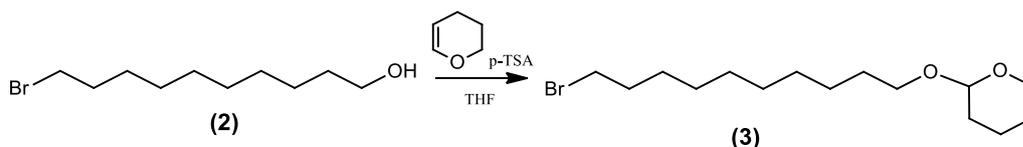
O produto **(2)** foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Nessa reação, o rendimento reacional foi de 82,85%.

CG/EM (m/z): 237, 176, 97, 83, 69, 55.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,3-1,4 (m, 10H); 1,4-1,4 (m, 2H); 1,5-1,6 (m, 2H); 1,9 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 3,4 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H); 3,6 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 25,7; 28,1; 28,7; 29,3; 29,3; 29,5; 32,7; 32,8; 34,0; 63,0.

4.2.2.2 Formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano



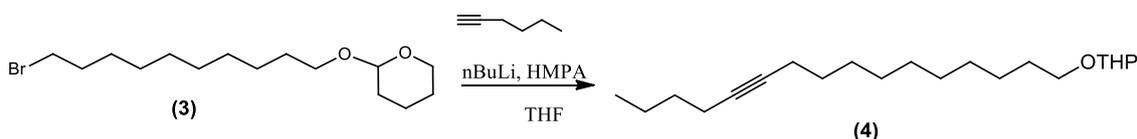
Em um balão de 100 mL, foram adicionados 5,0 g do 10-bromo-1-decanol **(2)** (1 eq.; 21,09 mmol), 2,76 mL de diidropirano (DHP) (1,4 eq.; 29,53 mmol), 15,0 mL de THF como solvente e 2 cristais de ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador. A reação ocorreu por 2 horas em temperatura ambiente sob agitação magnética.

Ao final da reação, o material foi lavado com água destilada (50 mL) e a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 40 mL) e, em seguida, a fase orgânica obtida foi lavada com solução de NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL) e com solução saturada de NaCl (3 x 30 mL).

O produto obtido foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Nessa reação, o rendimento reacional foi de 93,25%.

CG/EM (m/z): 321, 115, 101, 85, 69, 55, 41.

4.2.2.3 Formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano

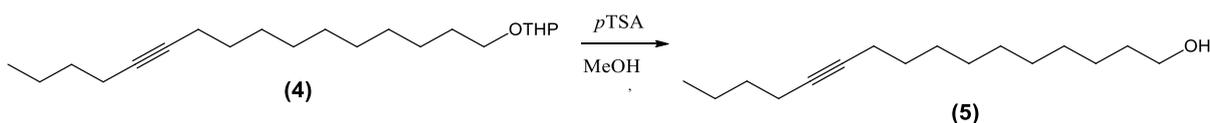


Em um balão de 100 mL, foram adicionados 12 mL de tetraidrofurano (THF) seco (em sistema de refluxo com Na⁰ e benzofenona até apresentar coloração azul) e 2,17 mL de 1-hexino (2 eq.; 18,75 mmol). A mistura foi colocada em banho de refrigeração com temperatura de aproximadamente -45 °C por 15 minutos. Após este período, 7,5 mL de n-butil lítio 2,5 mol.L⁻¹ (2 eq.; 18,75 mmol) foi adicionado lentamente. Após mais 15 minutos, o balão contendo a mistura reacional foi colocado em um banho de gelo (aproximadamente 0 °C) por 30 minutos. Foi então adicionado 3,3 mL de hexametilfosforamida (HMPA) (2 eq.; 18,75 mmol) e, por último, foram adicionados 3,0 g de 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano (**3**) (1 eq.; 9,375 mmol) lavando seu balão com mais 2 mL de THF, a reação foi então deixada em banho de gelo por 4 horas e pernitoou a temperatura ambiente. Todas as etapas dessa reação ocorreram sob agitação magnética e atmosfera de N₂.

Ao fim da reação, a reação foi lavada com água destilada (50 mL) e, após a separação das fases, a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 30 mL) e, em seguida, as fases orgânicas obtidas foram reunidas e lavadas com água (6 x 40 mL) e com solução saturada de NaCl (3 x 30 mL). O produto (**4**) obtido foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Nessa reação, o rendimento reacional foi de 74%.

CG/EM (m/z): 322, 293, 265, 101, 95, 85, 57, 43.

4.2.2.4 Formação do 11-hexadecin-1-ol

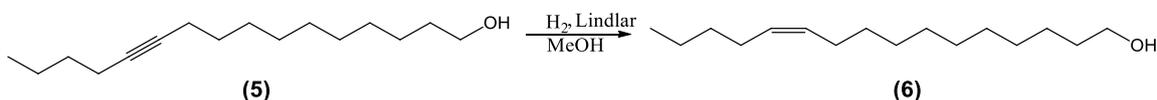


Em um balão, adicionou-se 2,11 g de 2-(11-hexadeciniloxy)-tetrahidropirano **(4)** (1 eq.; 6,57 mmol). Em seguida foram adicionados 0,12 g de ácido *p*-toluenossulfônico (0,1 eq.; 0,657 mmol) e 7 mL de metanol como solvente. A reação foi deixada em temperatura ambiente por 2 horas sob agitação magnética.

Ao fim do período reacional, a reação foi lavada com água destilada (50 mL) e, após a separação das fases, a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 20 mL) e, em seguida, a fase orgânica obtida foi lavada com água (3 x 30 mL) e com solução saturada de NaCl (3 x 30 mL). O produto obtido **(5)** foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional de 98%.

CG/EM (m/z): 238, 220, 109, 96, 81, 67, 54.

4.2.2.5 Formação do Z-11-hexadecen-1-ol

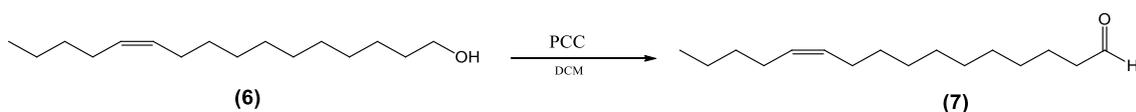


Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,22 g de 11-hexadec-1-ol **(5)** (1 eq.; 5,12 mmol), 0,122 g de catalisador de Lindlar envenenado e 11 mL de metanol como solvente. Essa mistura foi deixada sob atmosfera de hidrogênio (H₂) e sob agitação magnética, até que a reação se completasse, aproximadamente 4 dias, sendo acompanhado por CCD.

O produto foi filtrado e colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois novamente filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional de 70%.

CG/EM (m/z): 240, 222, 96, 82, 67, 55, 41.

4.2.2.6 Síntese do Z-11-hexadecenal



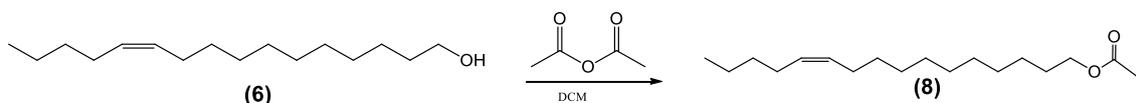
Em um balão de 25 mL, foram pesados 0,27 g (1,5 eq; 1,25 mmol) de clorocromato de piridínio (PCC) e adicionou-se 1,70 mL de diclorometano (DCM) seco (seco em refluxo com hidreto de cálcio). Em seguida, adicionou-se lentamente uma mistura de 0,20 g (1 eq; 0,83 mmol) de (Z)-11-hexadecen-1-ol (6) em 0,35 mL de DCM seco. A reação foi deixada em temperatura ambiente, sob atmosfera de N₂ e em agitação magnética por 1 hora e foi acompanhada por CCD. O produto foi filtrado a vácuo com uma camada de celite, uma de sílica e uma de carvão ativado. O solvente foi evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional de 72%.

CG/EM (m/z): 238, 220, 95, 81, 44, 43.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.90 (t, *J*=6.8 Hz, 3H); 1.24–1.39 (m, 19H); 1.53–1.60 (m, 2H); 1.97–2.04 (m, 4H); 3.64 (t, *J*=6.8, 2H); 5.33–5.36 (m, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 13,97; 22,20; 25,75; 29,16; 29,44; 29,50; 29,56; 29,60; 29,66; 31,85; 32,29; 32,61; 32,83; 63,11; 130,32.

4.2.2.7 Síntese do Acetato de Z-11-hexadecenila



Em um balão de 25 mL foram adicionados 4,0 mL de diclorometano (DCM) seco (seco em refluxo com hidreto de cálcio). Em seguida, adicionou-se 0,16 mL de anidrido acético (2 eq.; 1,67 mmol) e 0,20 mL de piridina (3 eq.; 2,499 mmol). Após isto, foi adicionada uma solução 0,20 g de (Z)-11-hexadecenol (6) (1 eq.; 0,833 mmol) em 2,0 mL de DCM seco. A reação foi deixada a 40°C por 2 horas e 30 minutos em agitação magnética e atmosfera de N₂ e foi acompanhada por CCD.

Ao fim do período reacional, a reação foi lavada com água destilada (50 mL) e, após a separação das fases, a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3 x 20 mL) e, em seguida, a fase orgânica obtida foi lavada com água destilada (3 x 30 mL), com solução de HCl 5% (3 x 30 mL), com solução de NaHCO₃ 2,5% (3 x 30 mL) e com solução saturada de NaCl (3 x 30 mL). O produto obtido foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional de 96%.

CG/EM (m/z): 282, 281, 222, 60, 43.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,91 (t, *J*= 6,61 Hz, 3H); 1,29-1,34 (m, 18H); 1,60-1,67 (m, 2H); 2,04 (m, 4H); 2,06 (s, 3H); 4,07 (t, *J*= 6,8 Hz, 2H); 5,37-5,40 (m, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 13,98; 21,00; 22,34; 25,90; 26,90; 27,18; 28,60; 29,25; 29,27; 29,50; 29,52; 29,75; 31,96; 64,66; 129,86; 171,25.

4.3.1 Rota sintética para formação do Z-9-hexadecenal e do acetato de Z-9-tetradecenila

A figura 10 abaixo, apresenta a análise retrossintética do Z-9 hexadecenal. Enquanto que a figura 11 apresenta a análise para o Z-9 tetradecenal.

Figura 10 - Análise retrossintética do Z-9 hexadecenal.

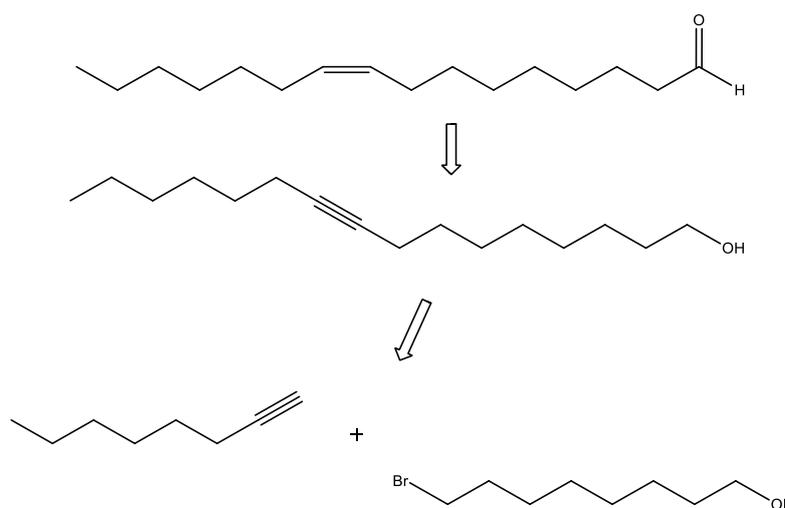
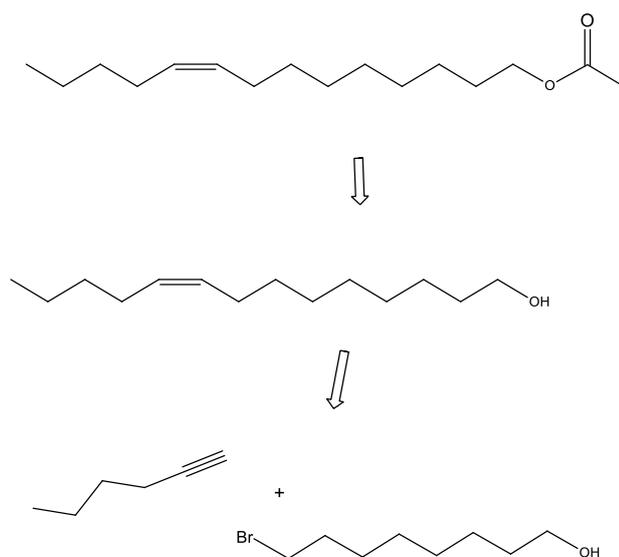
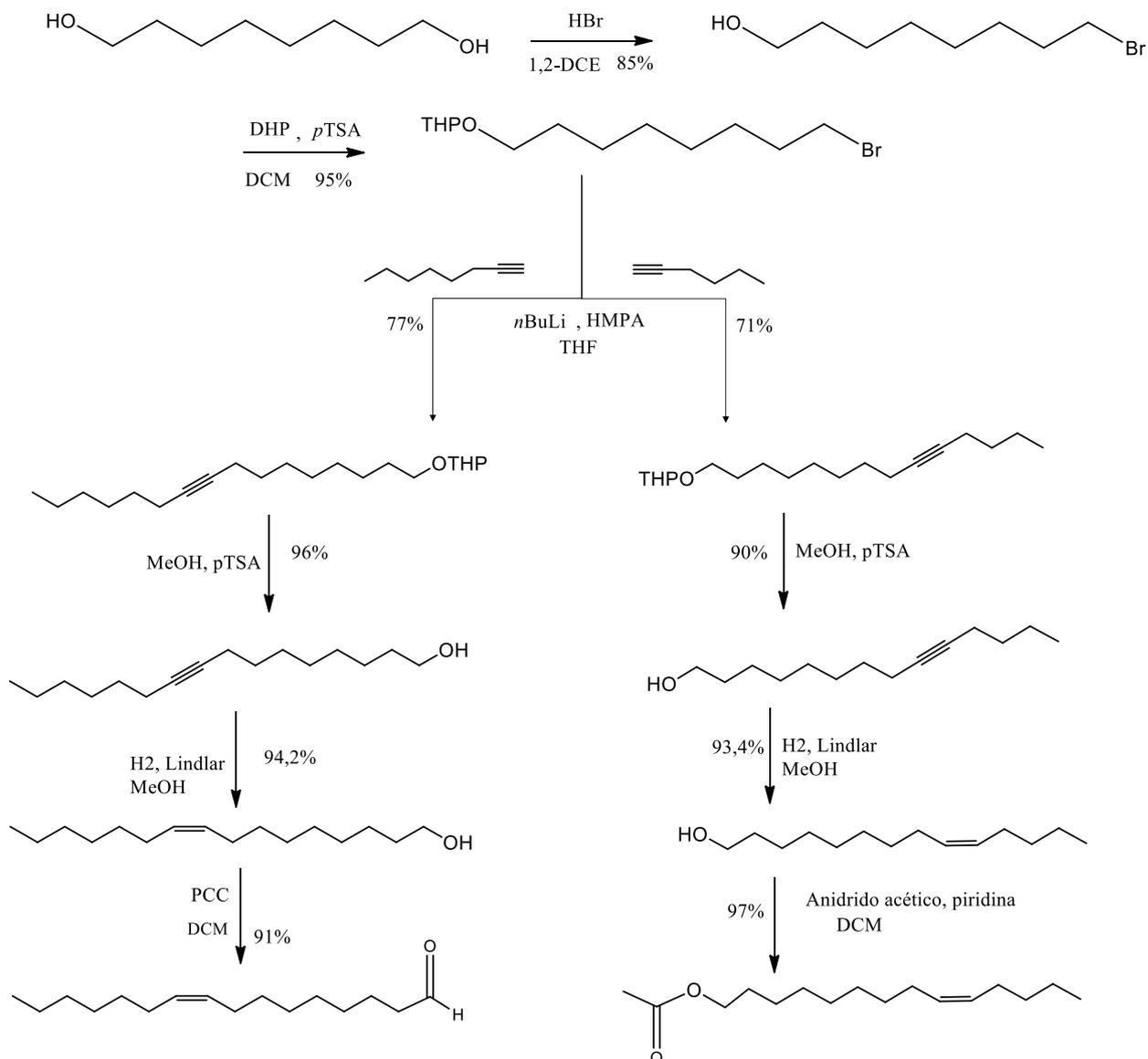


Figura 11 – Análise retróssintética do Z-9 tetradecenal.



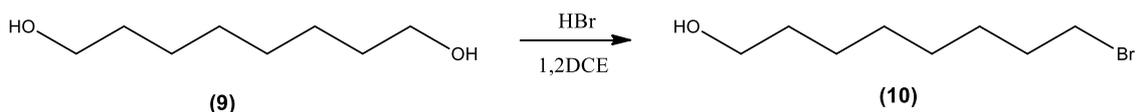
A rota sintética utilizada para preparar os compostos Z-9 tetradecenal e Z-9 hexadecenal, apresentada na figura 12, foi definida a partir da análise retróssintética mostrada anteriormente.

Figura 12 – Rota sintética utilizada para preparação dos compostos Z-9 tetradecenal e Z-9 hexadecenal.



4.3.2 Parte experimental

4.3.2.1 Formação do 8-Bromo-1-octanol



O procedimento desta reação foi o mesmo utilizado no tópico 4.2.2.1.

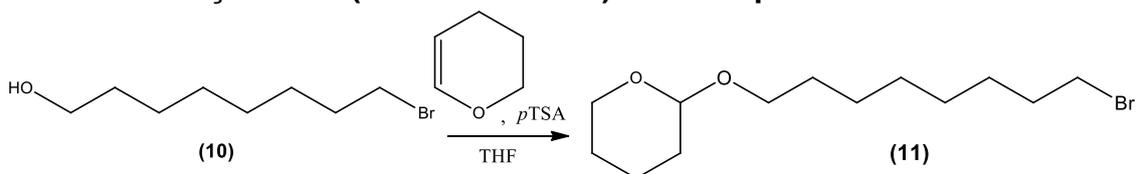
- 10 g de 1,8-octanodiol (1 eq.; 68,38 mmol); 15,5 mL de HBr (2 eq.; 137 mmol;) e 1,2-dicloroetano, como solvente. O rendimento obtido foi de 85%.

CG/EM (m/z): 209, 190, 162, 83, 69, 55, 41.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1,4 (m, 6H); 1,4-1,5 (m, 2H); 1,5-1,6 (m, 2H); 1,9 (q, *J* = 6,9 Hz, 2H); 3,4 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H); 3,6 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 25,6; 28,1; 28,7; 29,2; 32,7; 32,8; 34,0; 63,0

4.3.2.2 Formação do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano

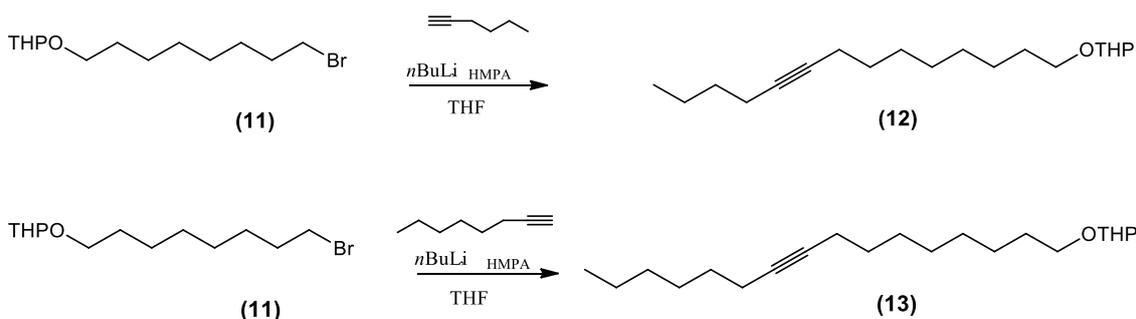


O procedimento desta reação foi o mesmo utilizado no tópico 4.2.2.2.

- 5g de 8-bromo-1-octanol (1 eq.; 23,92mmol), 2,7 mL de diidropirano (1,4 eq.; 33,49mmol), 10mL de THF e 2 cristais de ácido *p*-toluenossulfônico. O rendimento obtido foi de 95%.

CG/EM (m/z): 293, 101, 85, 69, 55.

4.3.2.3 Formação do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano e 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.



O procedimento para as duas reações foi o mesmo utilizado no tópico 4.2.2.3, porém os reagentes utilizados foram:

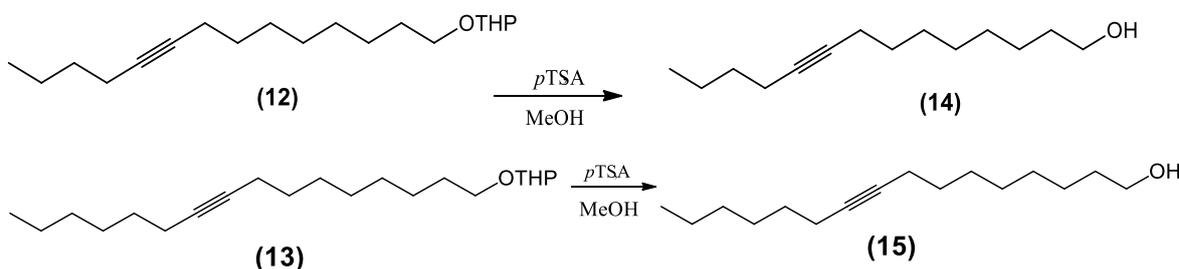
- 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano (**10**) (3,76 g; 1 eq; 12,86 mmol), 1-hexino (2 eq; 25,67 mmol), HMPA (2 eq; 25,67 mmol), nBuLi 2,5 mol.L⁻¹ (2 eq; 25,67 mmol) para formar o 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano (**11**). O rendimento nesta reação foi de 71%.

CG/EM (m/z): 294, 293, 101, 85, 57, 43.

- 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano (**10**) (4,0 g; 1 eq; 13,65 mmol), 1-octino (2 eq; 27,30 mmol), HMPA (2 eq; 27,30 mmol), nBuLi 2,5 mol.L⁻¹ (2 eq; 27,30 mmol) para formar o 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano (**12**). O rendimento nesta reação foi de 77%.

CG/EM (m/z): 322, 321, 109, 101, 95, 85.

4.3.2.4 Formação do 9-tetradecin-1-ol e do 9-hexadecin-1-ol



O procedimento para as duas reações foi o mesmo utilizado no tópico 4.2.2.4.

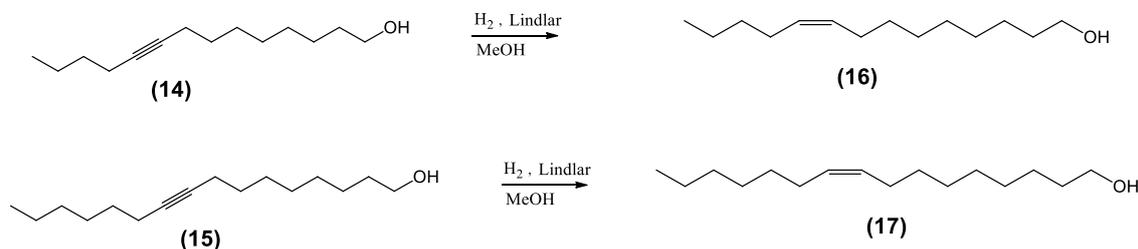
- 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano (**12**) (4,2 g; 14 mmol), ácido *p*-toluenossulfônico (0,1 eq.; 1,4 mmol) e 15 mL de metanol para formar o 9-tetradecin-1-ol (**14**). O rendimento nesta reação foi de 90%.

CG/EM (m/z): 210, 191, 163, 149, 135.

- 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano (**13**) (3,3 g; 10,2 mmol), ácido *p*-toluenossulfônico (0,1 eq.; 1,02 mmol) e 10 mL de metanol para formar o 9-hexadecin-1-ol (**15**). O rendimento nesta reação foi de 96%.

CG/EM (m/z): 238, 220, 109, 95, 81, 67.

4.3.2.5 Formação do (Z)-9-tetradecen-1-ol e do (Z)-9-hexadecen-1-ol



Em um balão de 50 mL foram adicionados 2,0 g de 9-hexadecin-1-ol (**15**) (1 eq.; 8,4 mmol), 50 mg de catalisador de Lindlar (0,25 eq-grama) e 16,8 mL de metanol como solvente. Essa mistura foi deixada sob atmosfera de hidrogênio gasoso (H₂) até que a reação se completasse, em torno de 2 dias. O rendimento reacional foi de 94,2%.

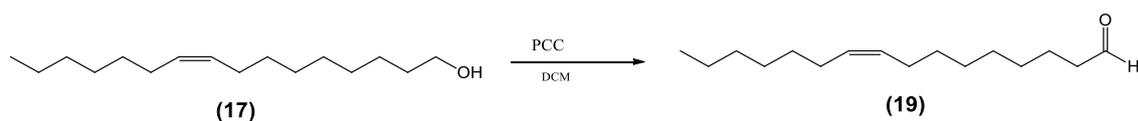
CG/EM (m/z): 240, 239, 222, 67, 55, 41.

O mesmo procedimento foi utilizado para formar o (Z)-9-tetradecen-1-ol (**16**), partindo do 9-tetradecin-1-ol (**14**) (1 eq.; 0,55 g; 2,624 mmol) com 55 mg de catalisador (0,1 eq-grama) e 10 mL de metanol. A reação durou 4 dias e o rendimento reacional foi de 93,4%.

CG/EM (m/z): 212, 194, 166, 152, 54, 40.

Ambos os produtos (16 e 17) foram filtrados e colocados em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrados e os solventes evaporados em evaporador rotativo.

4.3.2.6 Síntese do (Z)-9-hexadecenal



Em um balão de 50 mL, foram pesados 1,35 g (1,5 eq; 6,25 mmol) de clorocromato de piridínio (PCC) e adicionou-se 8,35 mL de diclorometano (DCM) seco (seco em refluxo com hidreto de cálcio). Em seguida, adicionou-se

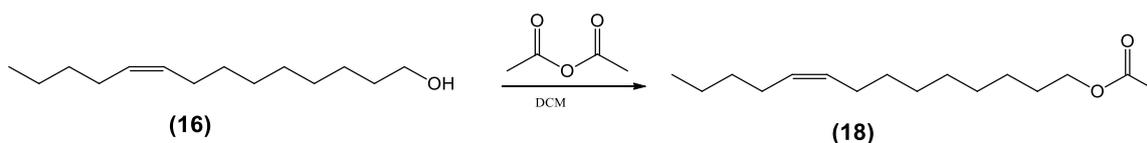
lentamente uma mistura de 1,0 g (1 eq; 4,17 mmol) de (Z)-9-hexadecen-1-ol (**17**) em 1,73 mL de DCM seco. A reação foi deixada em temperatura ambiente e sob atmosfera inerte (N₂) por 1 hora em agitação magnética e foi acompanhada por CCD. O produto foi filtrado a vácuo com celite, sílica e carvão ativado e o solvente foi evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional 91%.

CG/EM (m/z): 238, 220, 44, 43.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,90 (t, *J*= 6,7 Hz, 3H); 1,30-1,33 (m, H); 1,62-1,67 (m, H); 2,01-2,05 (m, 4H); 2,5, 35-5,38 (m, 2H); 9,78 (t, *J*= 1,84 Hz, 1H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 14,08; 22,07; 22,64; 27,13; 27,21; 28,98; 29,06; 29,13; 29,24; 29,65; 29,72; 31,77; 43,89; 129,68; 130,02; 202,85.

4.3.2.7 Síntese do Acetato de (Z)-9-Tetradecenila



Em um balão de 25 mL foram adicionados 7,0 mL de diclorometano (DCM) seco (seco em refluxo com hidreto de cálcio). Em seguida, adicionou-se 0,27 mL de anidrido acético (2 eq.; 2,83 mmol) e 0,34 mL de piridina (3 eq.; 4,245 mmol). Após isto, foi adicionada uma solução 0,30 g de (Z)-9-tetradecenol (**16**) (1 eq.; 1,415 mmol) em 2,0 mL de DCM seco. A reação foi deixada em agitação magnética a 40°C por 2 horas e 30 minutos sob atmosfera inerte (N₂) e foi acompanhada por CCD.

Ao fim do período reacional, a fase aquosa foi extraída com acetato de etila e, em seguida, a fase orgânica obtida foi lavada com água, com solução de HCl (5%), com solução de NaHCO₃ (2,5%) e com solução saturada de NaCl. O produto obtido foi colocado em sulfato de sódio para secar, sendo depois filtrado e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Rendimento reacional de 97,38%.

CG/EM (m/z): 254, 194, 96, 81, 67, 60, 55 43.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos na síntese dos compostos Z-9-hexadecenal, acetato de Z-9-tetradecenila, Z-11-hexadecenal e acetato de Z-11-hexadecenila.

5.1 Síntese do Z-9 hexadecenal e do acetato de Z-9 tetradecenila

5.1.1 Formação dos intermediários comuns aos dois compostos

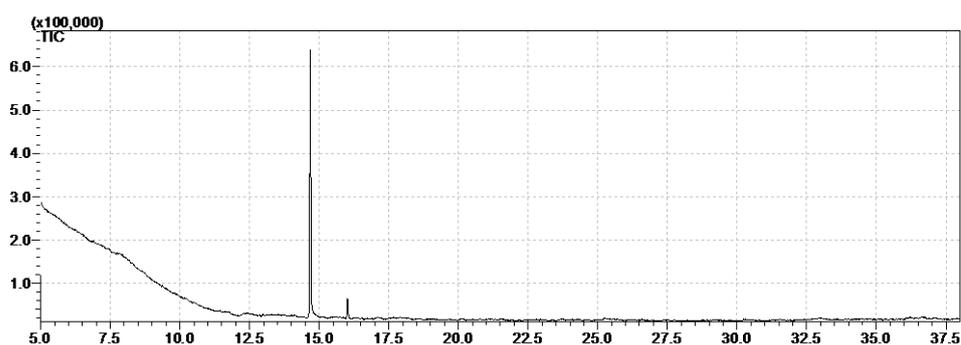
A rota sintética para estes dois compostos envolve a formação inicial de intermediários iguais, que serão discutidas a seguir. Em seguida, os intermediários de cada composto, bem como sua preparação final, serão discutidos separadamente.

5.1.1.1 Formação do 8-Bromo-1-octanol

A primeira etapa da rota sintética proposta formação dos compostos consiste na realização de uma monobromação do 1,8-octanodiol. Trata-se de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), onde um grupo hidroxila deixa a molécula para a entrada de um átomo de bromo.

A presença de dois picos no cromatograma abaixo (figura 13) é explicada pela formação de dibromado, um subproduto da reação de monobromação. O produto majoritário neste caso, foi de fato o composto monobromado esperado, mostrando que a reação foi bastante eficiente.

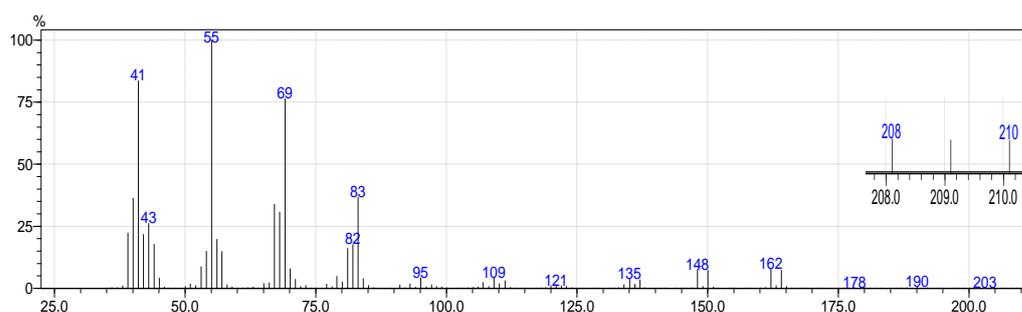
Figura 13 – Cromatograma da reação de monobromação do 1,8-octanodiol.



No espectro de massas (figura 14), os picos que apresentam razão m/z de 208 e 210 (zona ampliada do espectro), representam o íon molecular. Essa variação é explicada pela presença dos dois isótopos de bromo (^{79}Br e ^{81}Br) que possuem quase a mesma proporção de abundância relativa (aproximadamente 50% cada) (PAVIA, et al., 2010). O fragmento com razão m/z em 190 representa a perda de uma molécula de água (M^+-18). O pico com m/z 162 é devido à perda sucessiva de uma molécula de água e de uma molécula de eteno (C_2H_4).

A partir do fragmento m/z 162, a perda de átomo de bromo leva ao fragmento m/z 83. Em seguida, a quebra de ligações entre CH_2 , característica de alcanos (PAVIA, et al., 2010), leva aos picos m/z 69, 55 e 41.

Figura 14 – Espectro de massas do 8-bromooctan-1-ol.



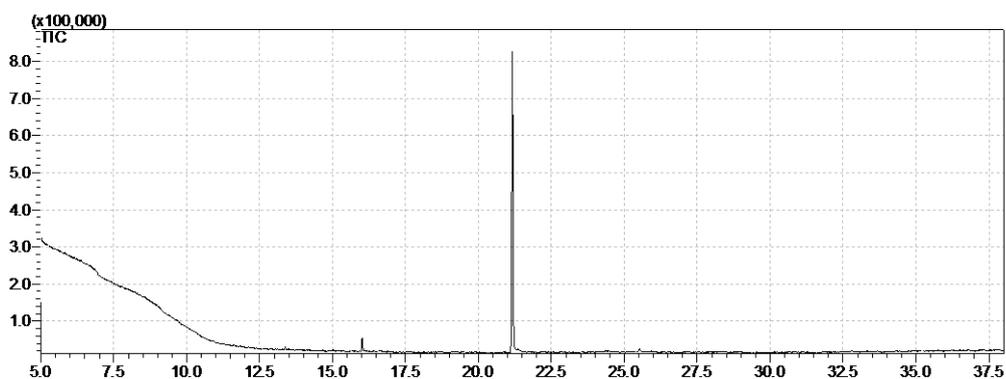
5.1.1.2 Formação do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano

A reação de proteção de hidroxila utilizando diidropirano (DHP) é bastante utilizada em síntese orgânica devido a sua alta estabilidade frente a reagentes não-ácidos (GREENE e WUTS, 2007). Essa reação é caracterizada pela formação de um acetal de tetraidropirano no lugar da hidroxila. Isto é feito para

impedir que a hidroxila reaja com a base forte utilizada na próxima etapa da síntese.

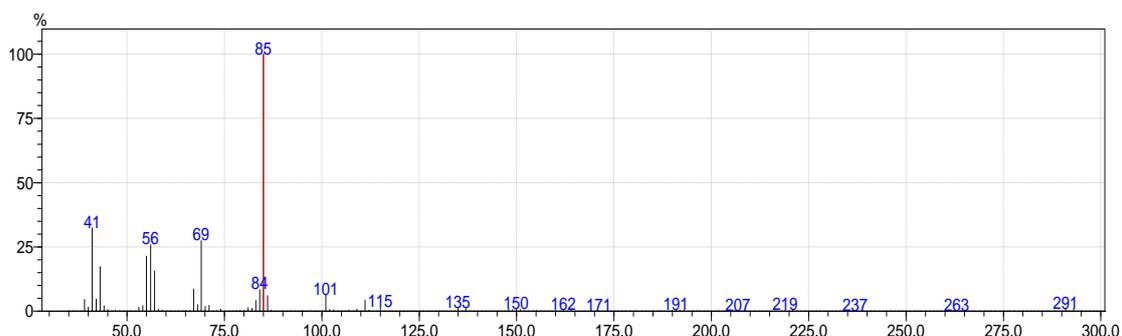
Como pode ser visto no cromatograma (figura 15), a reação ocorreu satisfatoriamente, consumindo todo álcool utilizado como material de partida. O pico de alta intensidade representa o 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano formado nesta reação. Já o pico de baixa intensidade presente no cromatograma representa o resíduo de dibromado gerado na etapa anterior da síntese (monobromação).

Figura 15 – Cromatograma da reação de proteção.



No espectro de massas (figura 16), o pico base m/z de 85 representa o cátion formado na saída do grupo tetraidropiranil (THP), que é bastante estável e característico de reações de proteção de álcoois envolvendo o DHP. Também é possível visualizar no espectro, a presença do fragmento de 101 m/z , que representa a perda do grupo O-THP, por uma segmentação α (quebra da ligação carbono-oxigênio).

Figura 16 – Espectro de massas do 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano.



5.1.2 Preparo do Z-9 hexadecenal.

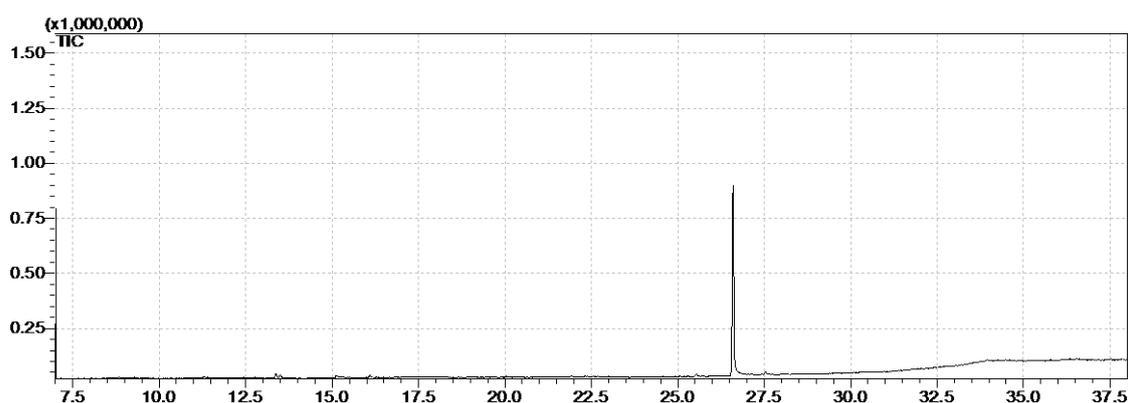
5.1.2.1 Formação do 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.

A reação de acoplamento entre um 1-alcino e um haleto de alquila com n-butil-lítio em THF é bastante utilizada para formar novas ligações C-C. Neste caso, é gerada uma ligação entre um carbono sp³ e o carbono sp do alcino. Posteriormente, essa ligação tripla pode ser reduzida visando gerar uma ligação dupla (MORI, 1981). Em muitos casos, é necessária a utilização de HMPA como co-solvente, pois este aumenta a solvatação do lítio, cerca de 300 vezes mais que o THF, facilitando sua saída (SIKORSKI; REICH, 2001). Este método foi o utilizado nesta reação, onde o 1-octino reagiu com o 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano (haloalcanol protegido), preparado na etapa anterior.

A reação foi realizada com n-butil-lítio como base para desprotonar o 1-octino, gerando um carbânion (acetileto), que ao entrar em contato com o haloalcanol protegido, realizou uma reação de substituição nucleofílica S_N2, liberando o brometo, que é um bom grupo de saída.

A reação entre o 1-octino e o 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano ocorreu satisfatoriamente e com rendimento de 77%. O cromatograma abaixo (figura 17) é referente ao produto gerado nesta reação.

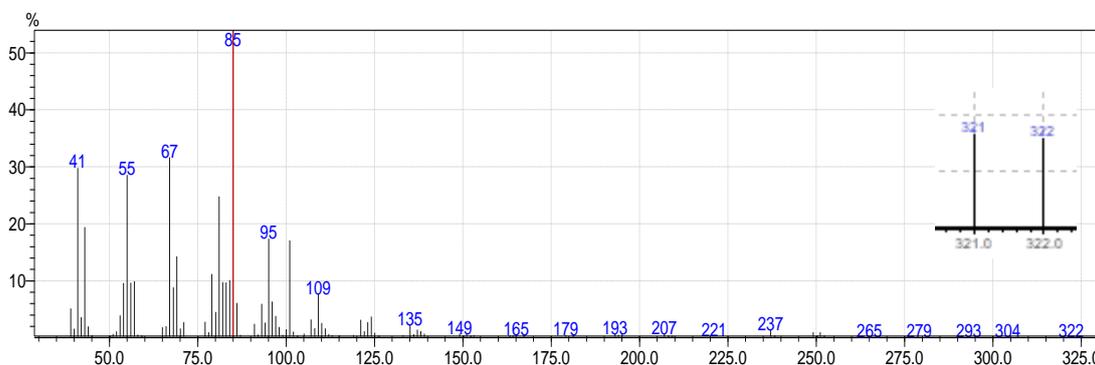
Figura 17 – Cromatograma da reação de acoplamento utilizando 1-octino.



É possível visualizar no espectro de massas (figura 18), o pico do íon molecular em m/z 322. Assim como no espectro da etapa anterior, o pico base é gerado pela saída do cátion do grupo THP (m/z 85), sendo também observado

o pico referente a quebra da ligação C-O, gerando o grupo O-THP com fragmento de m/z 101. A quebra da ligação C8-C9 (carbono da ligação tripla), gera um pico com m/z 109, que sofre a perda subsequente de unidades de metileno (CH₂), gerando os picos m/z 95, 81, 67, 53 e 39, esses dois últimos com intensidade bem mais baixa que os anteriores. Outros fragmentos presentes no espectro também são gerados por perda de CH₂ a partir do íon molecular, como os picos de baixa intensidade com m/z 293, 279 e 265.

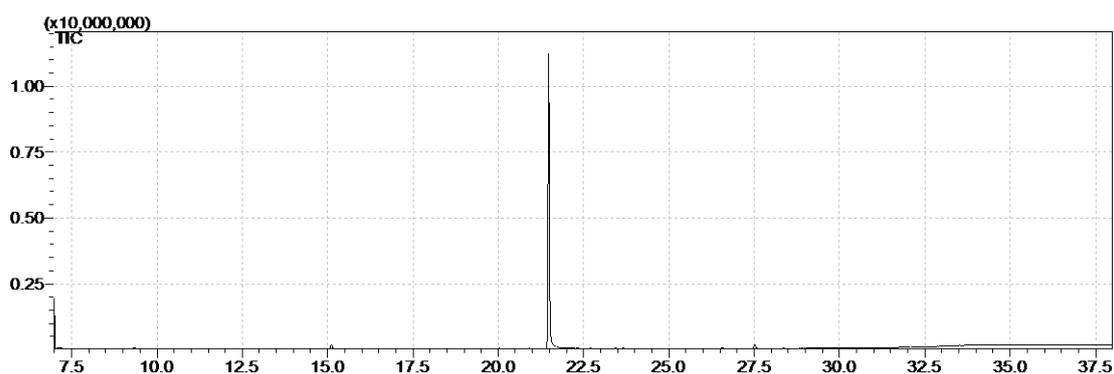
Figura 18 – Espectro de massas do 2-(9-hexadeciniloxi)-tetraidropirano



5.1.2.2 Formação do 9-hexadecin-1-ol

Após a etapa do acoplamento, foi realizada a desproteção do álcool, que consiste na regeneração da hidroxila por uma hidrólise ácida do acetal (CLAYDEN et al, 2012), utilizando ácido p-toluenossulfônico em metanol (GREENE e WUTS, 2007). Como pode ser observado no cromatograma abaixo (figura 19), a reação de desproteção ocorre quantitativamente, sendo formado apenas o produto esperado.

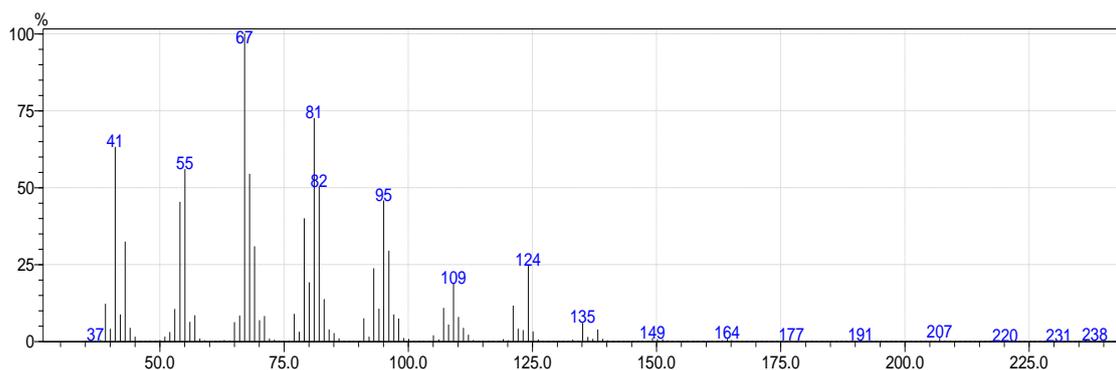
Figura 19 – Cromatograma da reação de desproteção.



Já no espectro de fragmentação (figura 20) é possível notar a ausência do pico com razão m/z de 85, indicando que o grupo tetraidropiranil, de fato, não está mais presente na molécula. O pico do íon molecular está presente no espectro de massas, porém com baixa intensidade, o que é comum em espectros de álcoois. A perda de água por desidratação ($M^+ - 18$) a partir do íon molecular gera o fragmento m/z 220 (PAVIA et al., 2010).

Assim como visto anteriormente, o pico m/z 109 representa a quebra da C8-C9, α a tripla ligação, que, por sua vez, sofre a perda sucessiva de CH_2 , gerando os picos m/z 95, 81 e 67.

Figura 20 – Espectro de massas do 9-hexadecin-1-ol.



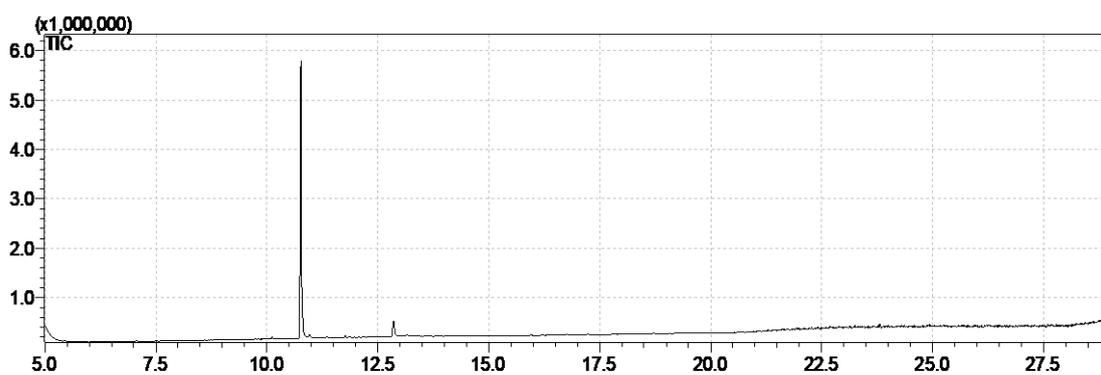
5.1.2.3 Formação do (Z)-9-hexadecen-1-ol

Com o objetivo de gerar uma dupla ligação cis, foi realizada uma reação de redução com hidrogênio (H_2) e catalisador de Lindlar. Neste tipo de reação, o alcino fica na superfície do catalisador, fazendo com que os hidrogênios se

liguem ao alcino apenas por um lado (adição syn), gerando um alceno cis (BRUICE; p. 249, 2006).

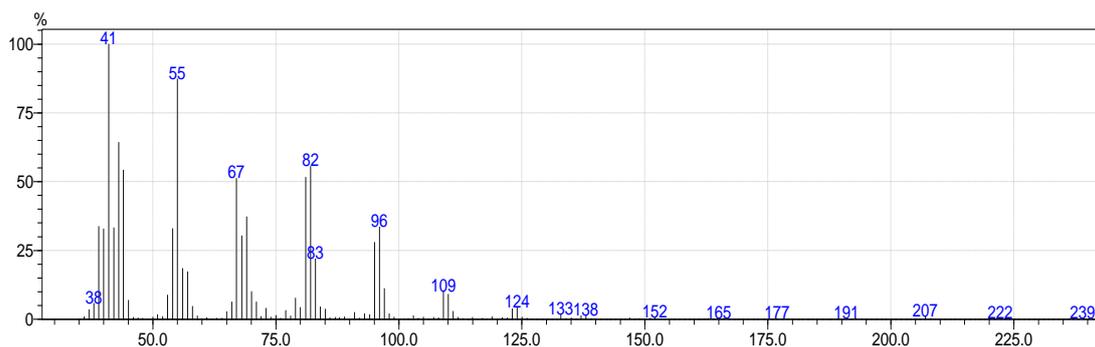
O 9-hexadecin-1-ol, preparado na etapa anterior, junto ao catalisador de Lindlar, ficaram sob atmosfera de hidrogênio até que a reação chegasse ao fim, sendo acompanhada por CCD. No cromatograma (figura 21) é possível ver que a reação ocorreu satisfatoriamente. O curto tempo de retenção neste cromatograma comparado ao cromatograma da etapa anterior (figura 19) é motivado pelo uso de diferentes métodos de análise no cromatógrafo gasoso.

Figura 21 – Cromatograma da reação de redução.



Os espectros de massas (figura 22) gerados por alcenos são muito semelhantes com os espectros gerados por alcinos (PAVIA et al.; p. 440, 2010). Como pode ser visto, o espectro aqui gerado pela reação de redução é bem parecido com o da etapa anterior, porém é possível notar o aumento da massa molar do composto pelo fragmento m/z 239, gerado pela perda de 1 hidrogênio (M^+-1) a partir do íon molecular (m/z 240), que está ausente neste espectro, situação bastante comum em espectros de álcoois. O pico m/z 222 é gerado por desidratação a partir do íon molecular, sendo outra evidencia da redução, já que o fragmento gerado pela desidratação do 9-hexadecinol possui m/z 220.

Figura 22 – Espectro de massas do (Z)-9-hexadecen-1-ol

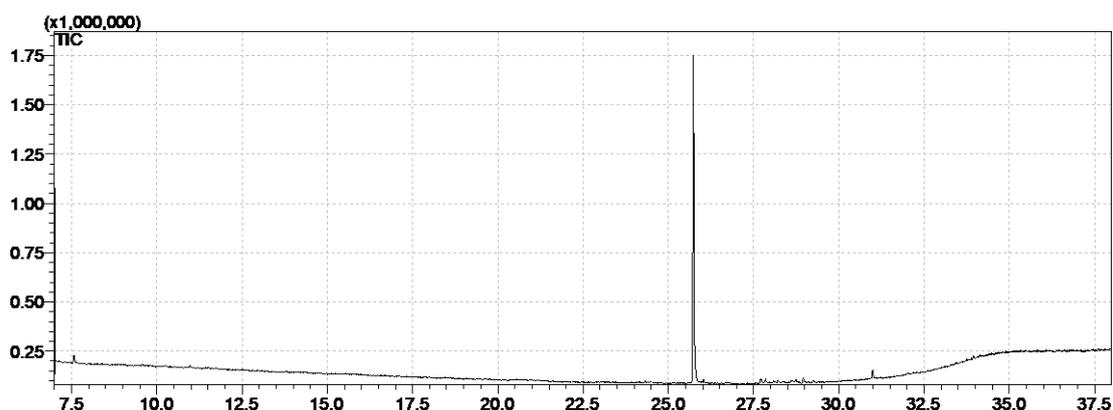


5.1.2.4 Síntese do (Z)-9-hexadecenal

A última etapa desta síntese consistiu em uma oxidação do álcool a aldeído utilizando clorocromato de piridínio (PCC), um método bastante eficiente de converter álcoois primários a aldeídos (BRUICE, 2006). Essa reação ocorre em solvente anidro, evitando que possa ocorrer a oxidação do aldeído a ácido carboxílico.

A partir do cromatograma disposto abaixo (figura 23), é possível observar a presença de apenas um pico, indicando que a reação ocorreu com o consumo de todo o material de partida e sem a formação de subprodutos, como o ácido correspondente.

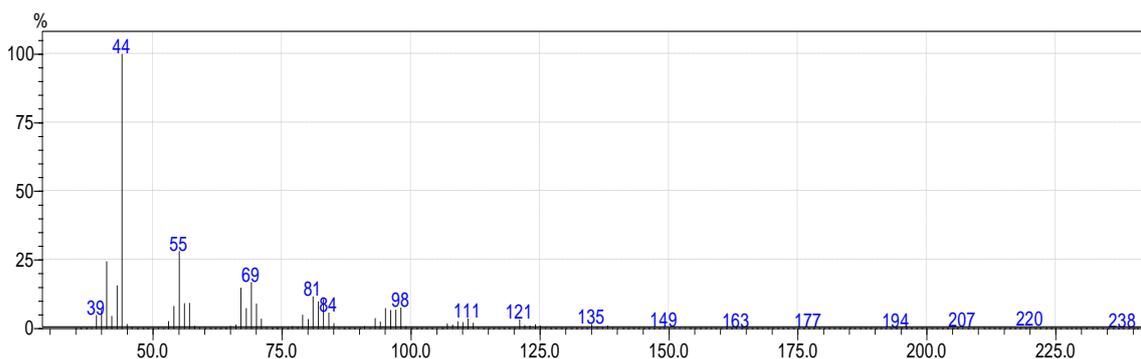
Figura 23 – cromatograma da reação de oxidação.



No espectro de massas (figura 24) é possível notar a presença do íon molecular de baixa intensidade ($m/z = 238$), característico de aldeídos alifáticos

(SILVERSTEIN et al., 2006). É possível visualizar também, a quebra α - β a carbonila gerando o pico com m/z 43 e também o pico m/z 44 ($\text{CH}_2=\text{CH-OH}$) gerado através do rearranjo de McLafferty, onde o hidrogênio γ é transferido para o oxigênio (área mais carregada), gerando uma quebra α - β , através de um mecanismo cíclico (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006).

Figura 24 – Espectro de massas da reação de oxidação.

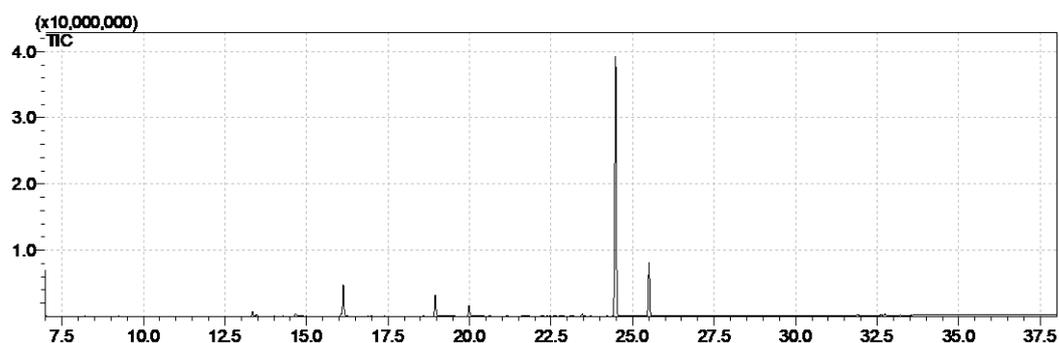


5.1.3 Preparo do acetato de Z-9-tetradecenila.

5.1.3.1 Formação do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano

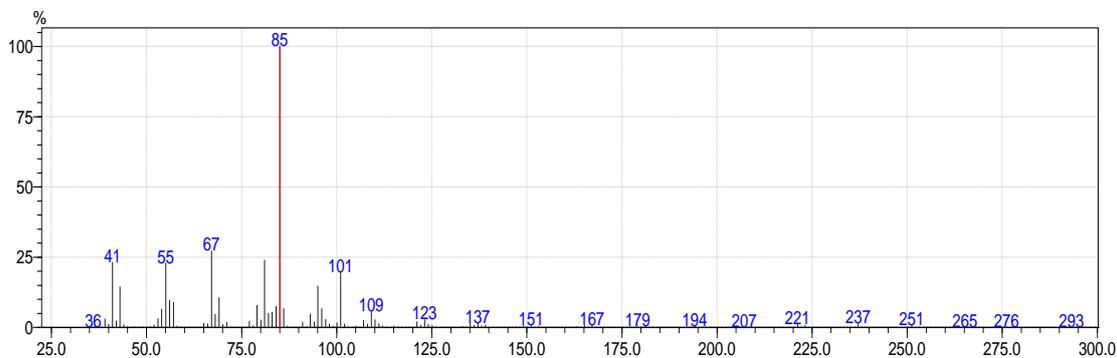
Assim como a reação discutida no tópico 5.1.2.1, trata-se de uma reação envolvendo um alcino terminal e um haloalcanol protegido, neste caso o 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano reagiu com o 1-hexino. No cromatograma abaixo (figura 25) é possível notar a presença de pelo menos 5 picos, sendo o pico de maior intensidade o que representa o produto esperado para esta reação. O pico que aparece com o tempo de retenção após 25 minutos representa o haloalcanol protegido que não reagiu, enquanto o pico que aparece em torno dos 16 minutos representa um resíduo de dibromado ainda presente na mistura. Ainda assim, a reação ocorreu satisfatoriamente com rendimento de aproximadamente 71%, do produto esperado.

Figura 25 – Cromatograma da reação de acoplamento entre 2-(8-bromooctiloxi)-tetraidropirano e 1-hexino.



No espectro de massas (figura 26) é possível notar a presença do íon molecular -1 hidrogênio em m/z 293. É possível visualizar também o pico base em m/z 85 que representa o grupo THP, bem como o pico m/z 101 da segmentação α C-O, gerando o grupo O-THP. A presença do fragmento m/z 57, apesar da baixa intensidade, indica a quebra α à tripla ligação, nos carbonos C10 – C11. A quebra β a tripla ligação pode ter gerado o fragmento m/z 43.

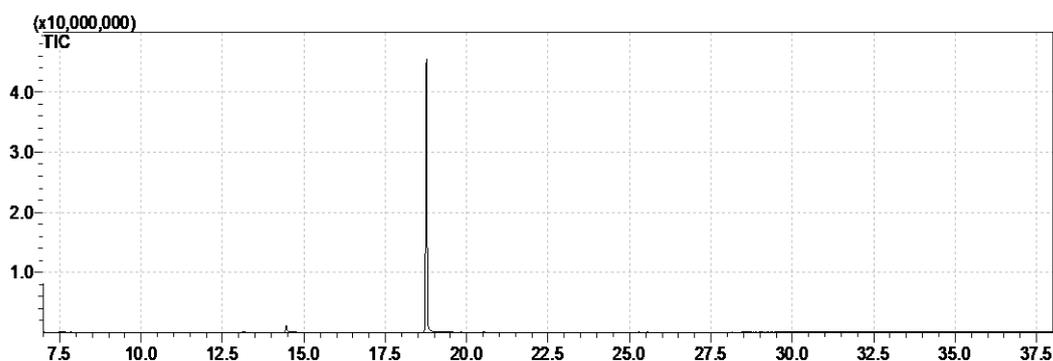
Figura 26 – Espectro de massas do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano.



5.1.3.2 Formação do 9-tetradecin-1-ol

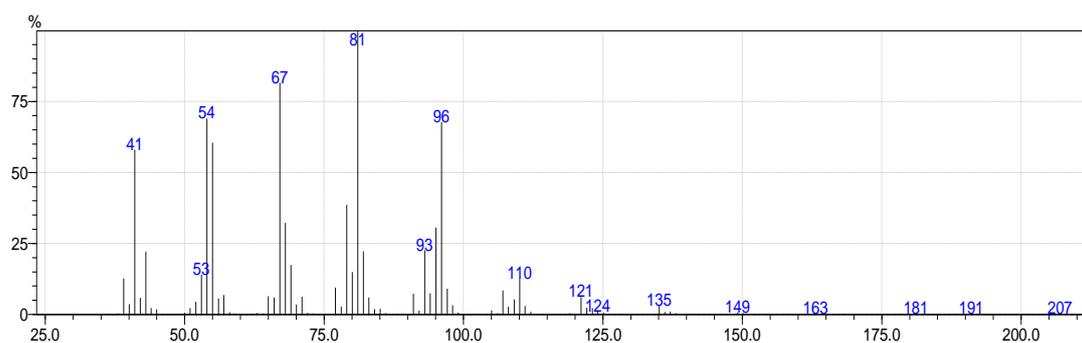
Visando a obtenção do álcool 9-tetradecin-1-ol, foi realizada a reação de desproteção, onde a hidroxila é regenerada através de uma hidrólise ácida do éter de tetraidropiranil em metanol. A reação ocorreu de maneira satisfatória, com consumo de todo material de partida e, em seguida, o material obtido foi purificado devido à presença de impurezas advindas de etapas anteriores desta síntese. O cromatograma abaixo (figura 27) mostra o pico referente ao 9-tetradecin-1-ol já após a purificação.

Figura 27 – Cromatograma da reação de desproteção do 2-(9-tetradeciniloxi)-tetraidropirano.



Como pode ser visto no espectro de massas (figura 28), os picos m/z 85 e m/z 101, referentes aos grupos THP e O-THP, não estão mais presentes, indicando que o grupo não faz mais parte do composto. O pico do íon molecular (m/z 210) está ausente, situação bastante comum no espectro de massas de álcoois (PAVIA et al., 2010). O pico m/z 163 pode representar a perda de eteno após a desidratação, sendo seguido da perda sequencial de CH_2 , gerando os picos m/z 149, 135, 121, 107 e 93.

Figura 28 – Espectro de massas do 9-tetradecin-1-ol

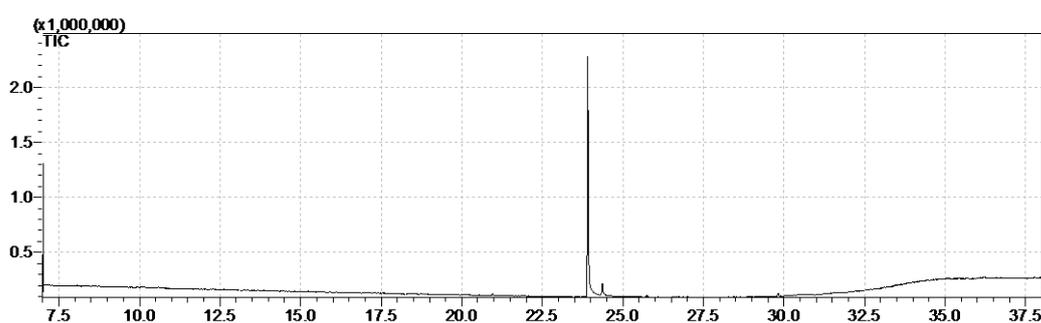


5.1.3.3 Formação do (Z)-9-tetradecen-1-ol

Assim como discutido no tópico 5.1.2.3, foi realizada a redução visando a obtenção do isômero cis do 9-tetradecenol, portanto, novamente utilizou-se o catalisador de Lindlar em uma reação sob atmosfera de H_2 , devido a sua alta seletividade na formação de alcenos cis.

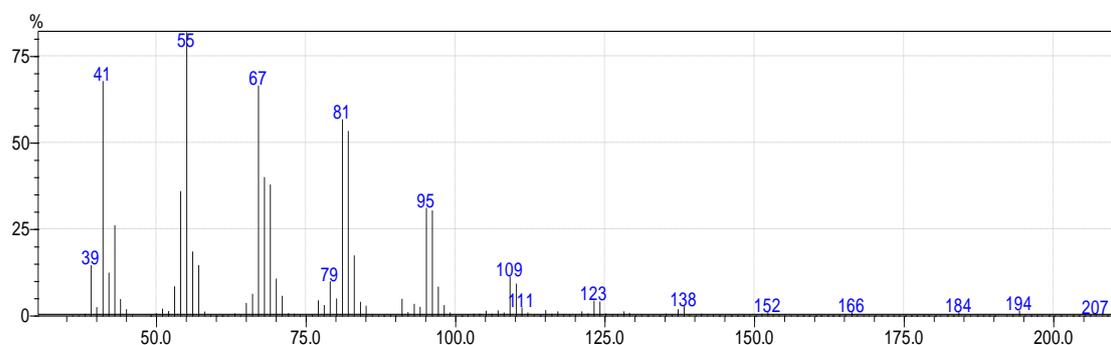
O cromatograma abaixo (figura 29) apresenta dois picos com tempos de retenção muito próximos, com o pico de alta intensidade representando o alceno gerado na reação, enquanto que o pico menor representa uma pequena quantidade de alcino que não reagiu, apesar do período de tempo (4 dias) em que a reação permaneceu ocorrendo. A presença de umidade no meio reacional pode ter ocasionado a perda de eficiência no catalisador, aumentando o tempo de reação e impedindo que todo o alcino fosse consumido.

Figura 29 – Cromatograma da reação de redução do 9-tetradecin-1-ol.



Como já afirmado anteriormente, espectros de massas de alcenos e alcinos são muito semelhantes. Neste espectro (figura 30), o pico do íon molecular também está ausente, no entanto, é possível visualizar o fragmento m/z 194 que pode indicar a perda de água por desidratação ($M^+ - 18$). A perda conjunta de eteno e água gera o pico m/z 166, bem como, a perda sequencial de CH_2 a partir deste fragmento, gera os picos m/z 152, 138.

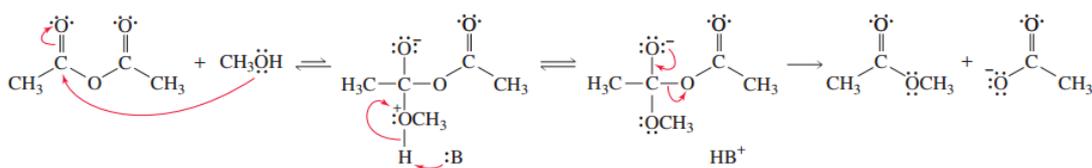
Figura 30 – Espectro de massas da reação de redução do 9-tetradecin-1-ol.



5.1.3.4 Síntese do Acetato de (Z)-9-Tetradecenila – Reação de Acetilação

Para a etapa final desta síntese, foi realizada uma reação de acetilação utilizando anidrido acético e piridina. O álcool realiza um ataque nucleofílico em um dos carbonos carbonílicos do anidrido, com posterior liberação do íon acetato. A função da piridina nesta reação é atuar como base para desprotonar o oxigênio do álcool que, após o ataque, passa a ter carga positiva. A figura 31 abaixo ilustra o mecanismo para uma reação de esterificação utilizando anidrido acético e metanol.

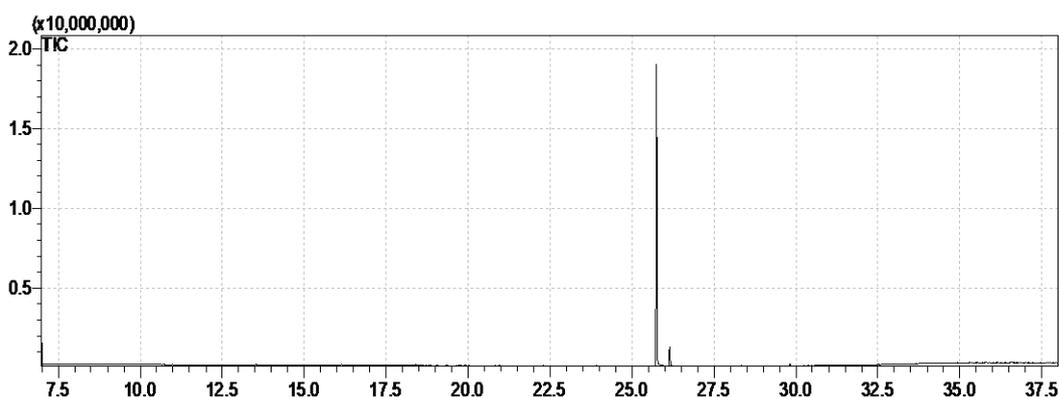
Figura 31 – mecanismo de esterificação envolvendo um anidrido ácido e um álcool.



Fonte: BRUICE, 2006.

Como pode ser visto no cromatograma (figura 32), a reação ocorreu satisfatoriamente e com bom rendimento. A presença do pico de baixa intensidade e com tempo de retenção muito próximo ao maior, é devido a presença do alcino que não sofreu redução na etapa anterior.

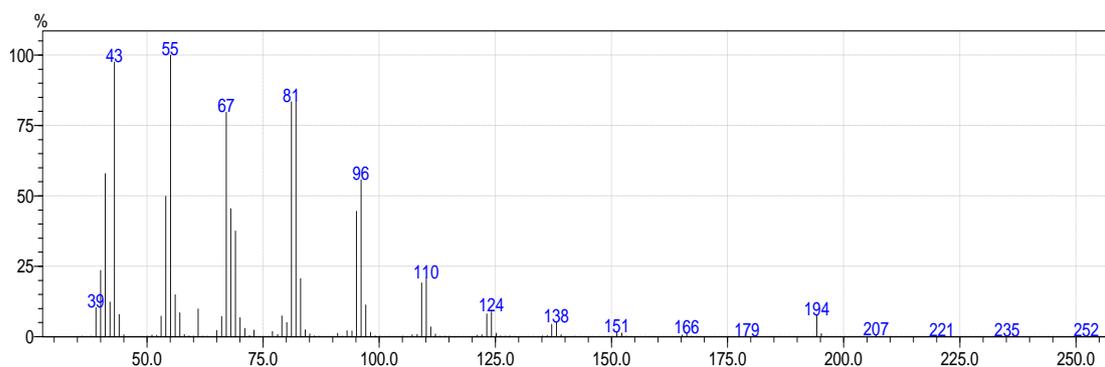
Figura 32 – cromatograma da reação de acetilação do (Z)-9-Tetradecenol.



No espectro de massas (figura 33), é possível notar a ausência do pico do íon molecular (m/z 254), situação bastante comum em acetatos. É possível visualizar também a presença do pico m/z 194, que indica a perda de CH_3COOH a partir do íon molecular ($M - 60$), sendo esta uma quebra comum em acetatos.

Outro fragmento comum é o pico m/z 43, que indica a segmentação entre o carbono da carbonila e o oxigênio vizinho, gerando o cátion acila (SILVERSTEIN, et al., 2006).

Figura 33 – Espectro de massas da reação de acetilação do (Z)-9-Tetradecenol.



5.2 Síntese do Z-11 hexadecenal e do Acetato de Z-11 hexadecenila

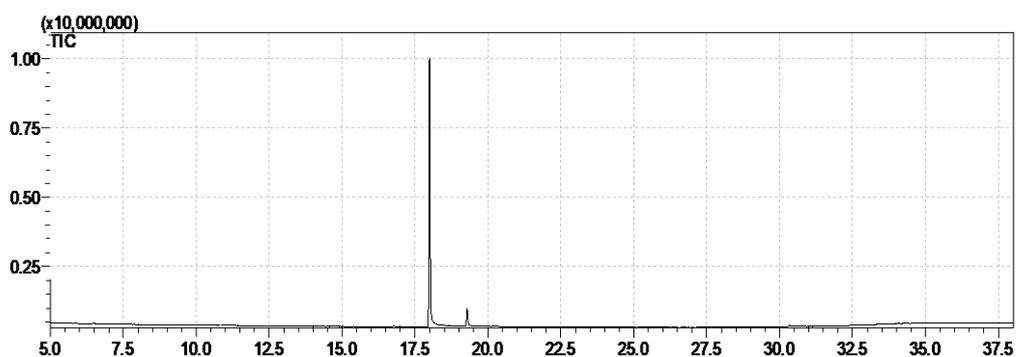
A rota sintética para a formação dos dois compostos envolve a formação do mesmo intermediário-chave, o Z-11 hexadecen-1-ol que, posteriormente, é tratado com diferentes reagentes, para a obtenção dos compostos.

5.2.1 Reação de monobromação – Formação do 10-Bromo-1-decanol

Assim como a reação discutida no tópico 5.1.1.1, a monobromação do 1,10-decanodiol é uma reação de substituição nucleofílica S_N2 , onde um átomo de bromo substitui uma hidroxila da molécula.

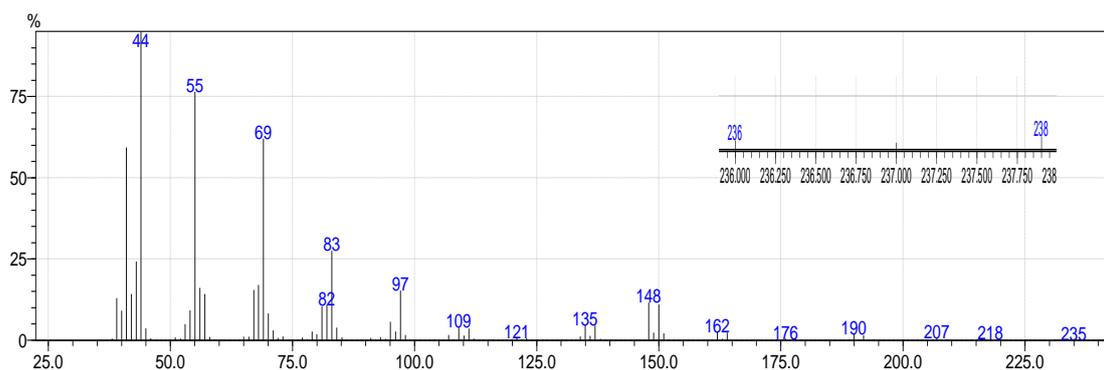
No cromatograma abaixo (figura 34) é possível notar a presença de dois picos, sendo o de maior intensidade o que representa o produto esperado. Já o menor, representa o composto que sofreu a substituição nas duas hidroxilas presentes (dibromado).

Figura 34 – Cromatograma da reação de formação do 10-Bromo-1-decanol.



No espectro de massas (figura 35) é possível visualizar o fragmento m/z 218, que representa a perda de água por desidratação ($M^+ - 18$) a partir do fragmento de massa 236, resultante do isótopo ^{79}Br , que possui grande abundância. A perda de eteno, após a desidratação, gera o fragmento m/z 190.

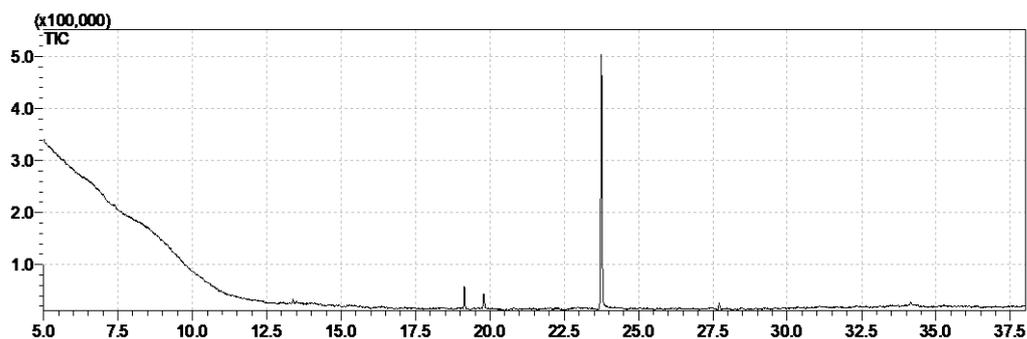
Figura 35 – Espectro de massas da reação de formação do 10-Bromo-1-decanol.



5.2.2 Reação de proteção – Formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano

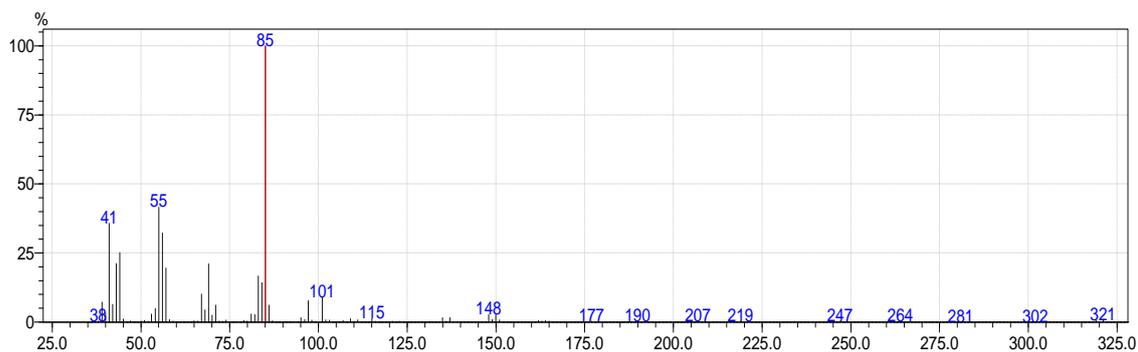
Para evitar que a hidroxila sofra reações indesejáveis, é feita uma reação de proteção com DHP, assim como discutido no tópico 5.1.1.2. O cromatograma abaixo (figura 36) mostra os produtos obtidos nesta reação. A reação ocorreu satisfatoriamente, porém é possível observar a presença de um pico de baixa intensidade, que indica a presença de resíduo de material dibromado, advindo da etapa anterior.

Figura 36 – Cromatograma da reação de formação do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano.



No espectro de massas (figura 37), o pico do íon molecular está visível em m/z 321. A presença do pico m/z 85, que representa o grupo THP, indica que a reação de fato ocorreu. É possível notar a presença do pico m/z 101, que representa a segmentação C-O, gerando o grupo O-THP.

Figura 37 – Espectro de massas do 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano.



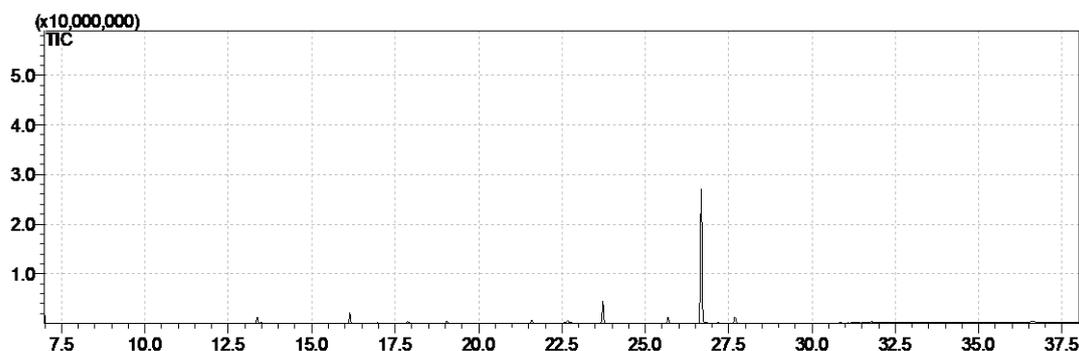
5.2.3 Acoplamento com 1-hexino – Formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano

Com o objetivo de se obter um composto com uma ligação tripla na posição 11 da cadeia carbônica principal, foi realizado o acoplamento entre o 2-(10-bromodeciloxi)-tetraidropirano, preparado na etapa anterior, e o 1-hexino. Nesta reação, o n-butil lítio foi usado como base, para abstrair o hidrogênio do alcino, gerando um íon acetilato que, na presença do haleto orgânico, realiza uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Neste caso, o brometo é substituído pelo 1-hexino, gerando uma tripla na posição desejada.

Foi necessário a utilização de HMPA como co-solvente nesta reação, devido a sua alta seletividade na solvatação de cátions, o que facilita a saída do lítio, aumentando a reatividade do carbânion presente (SIKORSKI; REICH, 2001).

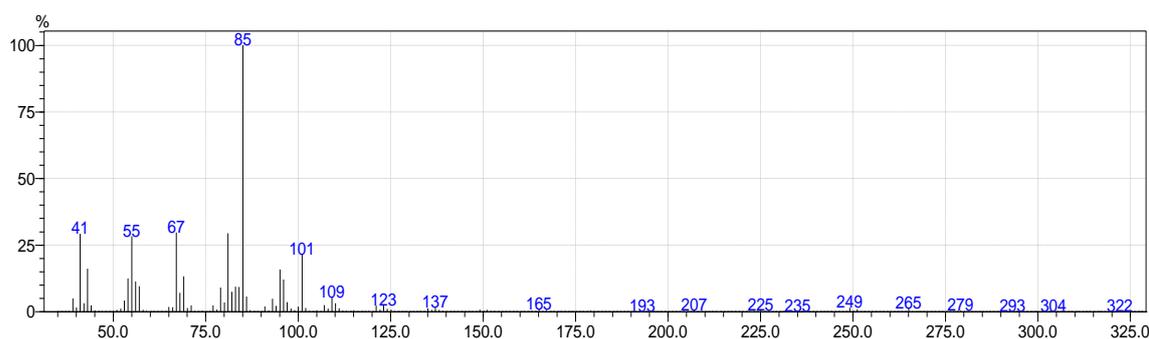
No cromatograma abaixo (figura 38) é possível notar a presença de mais de um pico. O pico de maior intensidade representa o produto desejado nesta reação, porém, nem todo material de partida foi consumido. O pico de intensidade baixa com tempo de retenção de aproximadamente 24 minutos representa o material de partida residual. Apesar disto, a reação ocorreu satisfatoriamente e com bom rendimento.

Figura 38 – Cromatograma da reação de formação do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetrahidropirano.



No espectro de massas (figura 39), é possível visualizar o íon molecular com m/z 322. O pico base (m/z 85) representa o grupo THP, enquanto que o pico m/z 101 representa o grupo O-THP. A partir do íon molecular menos 1 hidrogênio, a perda sequencial de CH_2 gera os fragmentos m/z 293, 279, 265, 249 e 235. O fragmento 265 também pode ter sido gerado pela segmentação α a tripla ligação (C12 – C13), que também gera o pico m/z 57. Este último também sofre a perda de CH_2 gerando o fragmento m/z 43.

Figura 39 – Espectro de massas do 2-(11-hexadeciniloxi)-tetraidropirano.

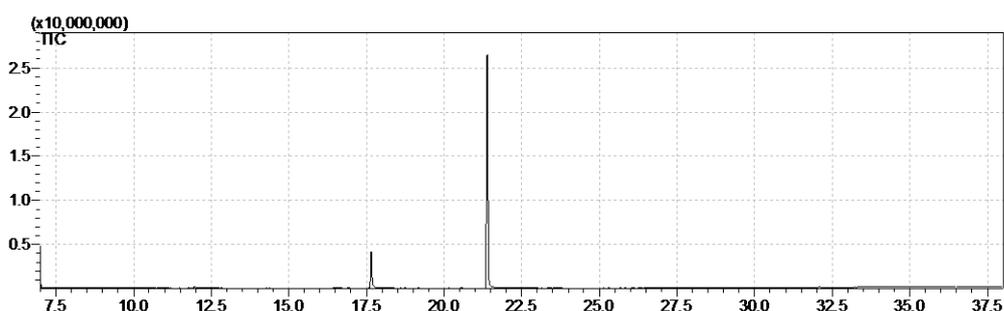


5.2.4 Formação do 11-hexadecin-1-ol

Como discutido nos tópicos 5.1.2.2 e 5.1.3.2, a reação de desproteção nada mais é do que uma hidrólise ácida do éter de tetraidropirano, gerado na reação de proteção, com a hidroxila sendo restituída. Esta reação também foi realizada com ácido p-toluenossulfônico e metanol.

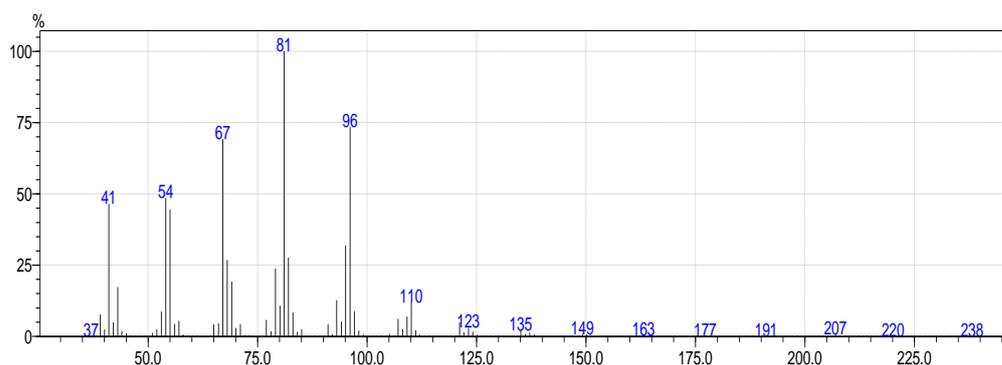
O cromatograma abaixo (figura 40) apresenta dois picos, sendo o maior referente ao produto desejado para esta reação, o 11-hexadecin-1-ol, enquanto o outro pico representa o 10-bromo-1-decanol, devido à presença do material protegido que não havia reagido na reação de acoplamento da etapa anterior. Após esta reação, o material foi purificado antes da realização da próxima etapa.

Figura 40 – Cromatograma da reação de formação do 11-hexadecin-1-ol.



A ausência dos picos m/z 85 e m/z 101 no espectro de massas abaixo (figura 41) indica que o grupo tetraidropiranyl não faz mais parte do produto. O pico do íon molecular está presente (m/z 238) e o fragmento m/z 220 indica a perda de água por desidratação.

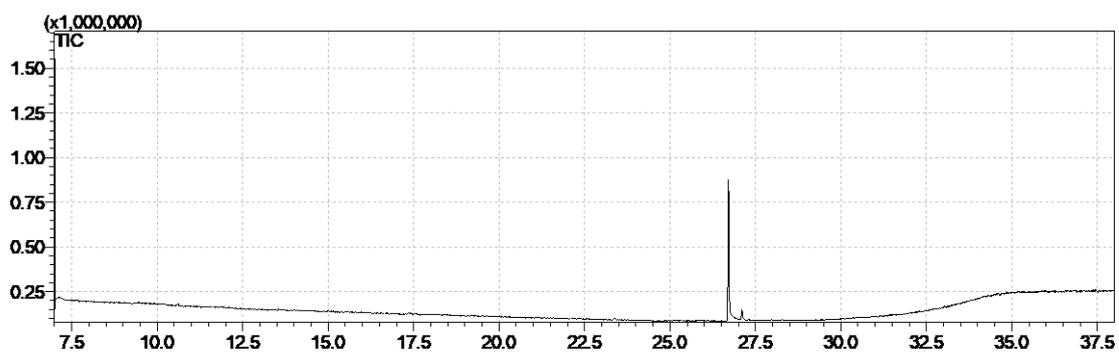
Figura 41 – Espectro de massas da reação de formação do 11-hexadecin-1-ol.



5.2.5 Formação do Z-11-hexadecen-1-ol

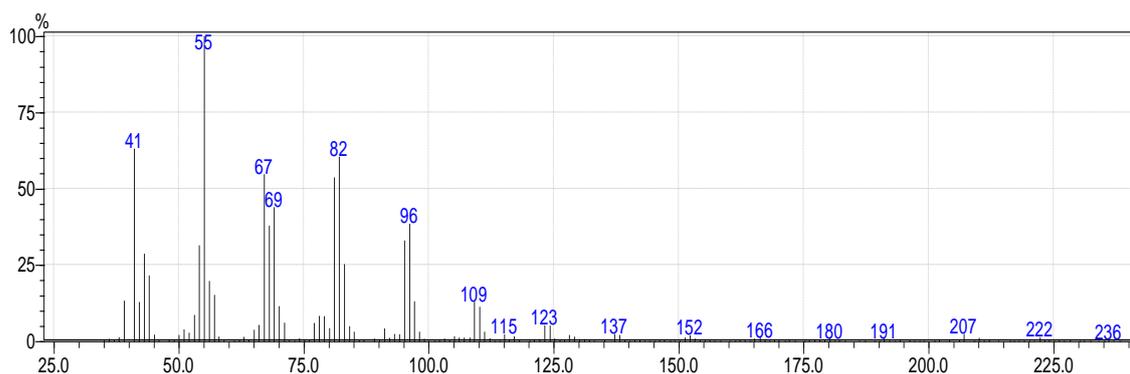
Novamente utilizando o catalisador de Lindlar, foi realizada uma redução cis da tripla ligação. Como discutido anteriormente, a reação ocorre na superfície do catalisador, permitindo que os hidrogênios se adicionem apenas por um lado, gerando um alceno cis (BRUICE, 2006). A figura 42 abaixo apresenta o cromatograma obtido na análise desta reação.

Figura 42 – Cromatograma da reação de formação do Z-11-hexadecen-1-ol.



No espectro de massas do produto obtido (figura 43), não é visualizado o pico do íon molecular, situação comum para espectros de álcoois (PAVIA et al., 2010). Porém, o fragmento m/z 222 pode indicar a perda de água por desidratação a partir do íon molecular (m/z 240).

Figura 43 – Espectro de massas do Z-11-hexadecen-1-ol.

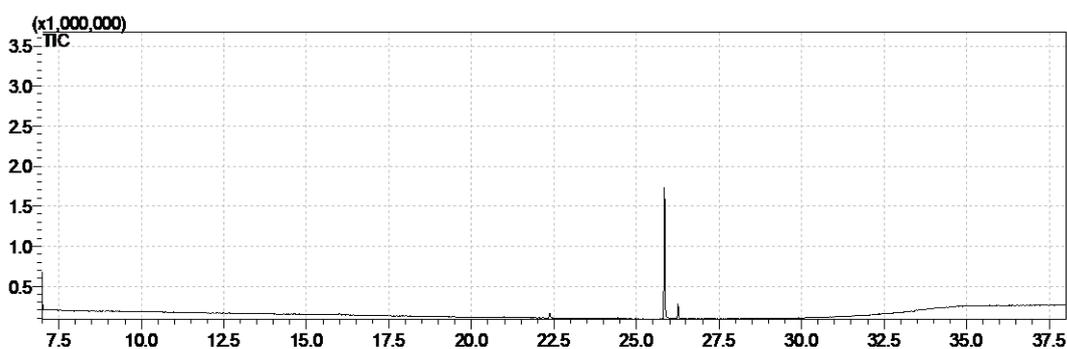


5.2.6 Síntese do Z-11-hexadecenal

Visando a obtenção de um aldeído, foi realizada uma reação de oxidação utilizando clorocromato de piridínio (PCC), já que este oxidante não permite a formação do ácido carboxílico correspondente, pois a reação é realizada em solvente orgânico anidro, portanto, não permitindo a oxidação do aldeído pela falta de hidroxilas disponíveis no meio reacional (BRUICE, 2006).

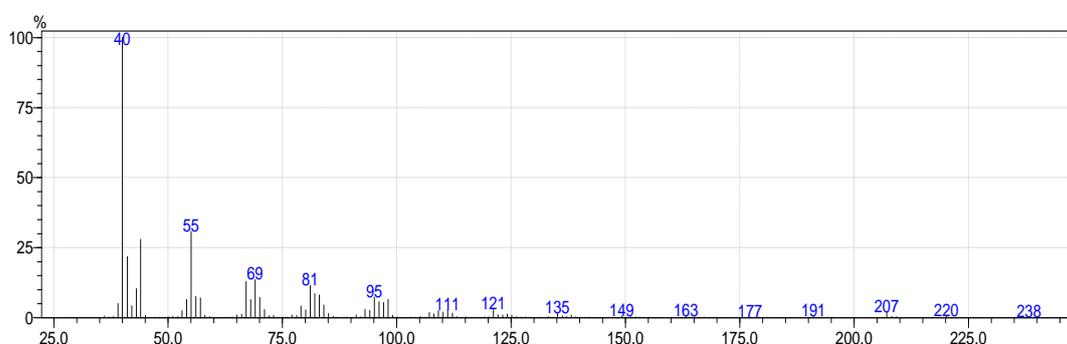
No cromatograma (figura 44) é possível notar a presença de um pico com baixa intensidade e com tempo de retenção muito próximo ao pico de alta intensidade (produto desejado), este pico representa um resíduo do alcino correspondente que não sofreu redução na etapa anterior. Porém, ainda assim, a reação se mostrou bastante eficiente com o Z-11-hexadecen-1-ol sendo todo consumido.

Figura 44 – Cromatograma da reação de oxidação do Z-11 hexadecenol.



No espectro de massas (figura 45), o íon molecular está presente com baixa intensidade, m/z 238, situação característica de aldeídos alifáticos. É possível notar o fragmento m/z 44, gerado pelo rearranjo de McLafferty, onde um hidrogênio γ é transferido para mais carregada, gerando uma quebra α - β a carbonila. Um pequeno pico com m/z 43, gerado pela segmentação β a carbonila também pode ser visualizado no espectro (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006).

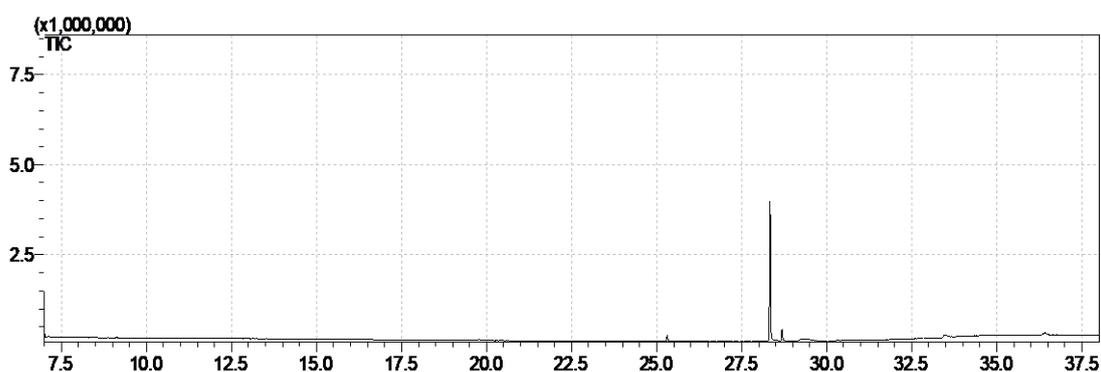
Figura 45 – Espectro de massas da reação de oxidação do Z-11 hexadecen-1-ol.



5.2.7 Síntese do Acetato de Z-11-hexadecenila

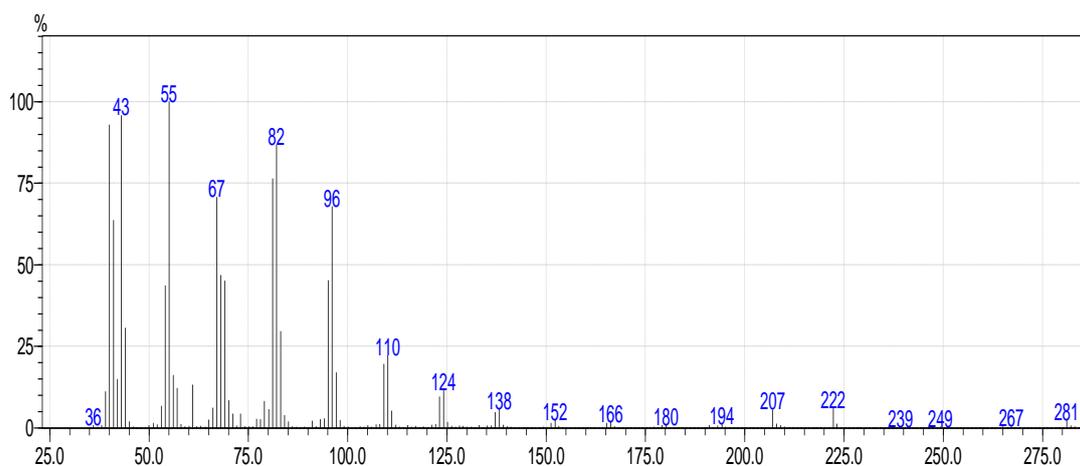
Assim como discutido no tópico 5.1.3.4, realizou-se uma reação de acetilação utilizando anidrido acético e piridina, para chegar ao composto desejado. A reação ocorreu satisfatoriamente e com bom rendimento. A figura 46 abaixo apresenta o cromatograma obtido na análise desta reação.

Figura 46 – Cromatograma da reação de reação de acetilação do Z-11 hexadecen-1-ol.



No espectro de massas (figura 47) é possível visualizar o pico referente a perda de um hidrogênio do íon molecular (m/z 281). O fragmento m/z 222 é referente a perda de CH_3COOH , situação bastante características de espectros de acetatos. O pico m/z 43 representa a perda do cátion acila pela segmentação α entre o carbono carbonílico e o oxigênio vizinho e também é bastante comum em espectros de acetatos (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN et al., 2006).

Figura 47 – espectro de massas do acetato de Z-11-hexadecenila.



A partir das rotas propostas as moléculas foram preparadas e o quadro 4 abaixo apresenta os rendimentos globais obtidos.

Quadro 4 – Rendimentos globais obtidos nas sínteses.

-	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Rend Global (%)
Z-11-hexadecenal	0,83	0,93	0,74	0,98	0,70	0,72	28,22
Acetato de Z-11-hexadecenila	0,83	0,93	0,74	0,98	0,70	0,96	37,63
Acetato de Z-9-tetradecenila	0,85	0,95	0,71	0,90	0,93	0,97	46,69
Z-9-hexadecenal	0,85	0,95	0,77	0,96	0,94	0,91	51,17

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da metodologia sintética proposta, todas as moléculas puderam ser preparadas. Algumas das etapas presentes nas rotas são de simples execução e podem ser adaptadas a preparação de outros componentes feromonais de outras espécies de lepidópteros.

O Z-11-hexadecenal e o Z-9-hexadecenal, que são os componentes da mistura feromonal da praga *H. virescens* foram preparados com rendimentos globais de 28,22% e 51,17%, respectivamente.

Os acetatos de Z-11-hexadecenila e Z-9-hexadecenila, componentes da mistura feromonal da *S. frugiperda* foram preparados com rendimentos globais de 37,63% e 46,69%, respectivamente.

7. PERSPECTIVAS

Estudos visando otimizar algumas etapas ainda devem ser realizados, com o objetivo de aumentar rendimentos, mantendo a viabilidade econômica, e buscar o uso de reagentes e substratos que gerem compostos com baixa ou nenhuma toxicidade ao meio ambiente e aos animais, seguindo os princípios da química verde.

8. REFERÊNCIAS

ABRAPA. **Produção mundial de algodão.** Disponível em: <https://www.abrapa.com.br/paginas/dados/producao-mundial-algodao_backup2017.aspx>. Acesso em: 31 ago. 2018.

AGROFIT. **Relatório de pragas.** Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 13 dez. 2018.

ALMEIDA, Raul Porfírio De; DOMINGUES, Carlos Alberto; RAMALHO, Francisco De Sousa. Manejo Integrado de pragas do Algodoeiro no Brasil. **Embrapa Algodão**, Campina Grande, p. 1-59, dez. 2013. Disponível em: <https://www.cnpa.embrapa.br/aunidade/MIP_algodoeiro_2013.pdf>. Acesso em: 07 out. 2018.

ANDO, Tetsu; YAMAKAWA, Rei. Analyses of lepidopteran sex pheromones by mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 990-1002,

jul./ago. 2011. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993611001257>>.
Acesso em: 08 dez. 2018.

AVILA, Crébio José; VIVAN, Lúcia Madalena; TOMQUELSKI, Germison Vital. Ocorrência, aspectos biológicos, danos e estratégias de manejo de *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) nos sistemas de produção agrícolas. **Embrapa - Circular Técnica**, Dourados, n. 23, p. 1-12, jul. 2013. Disponível em: <<http://www.coopermota.net/uploads/circulares/informacoes-estrategias-de-manejo-de-helicoverpa-armigera-embrapa-circular-23.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2018.

BATISTA-PEREIRA, L. G. et al. Isolation, Identification, Synthesis, and Field Evaluation of the Sex Pheromone of the Brazilian Population of *Spodoptera frugiperda*. **J Chem Ecol**, v. 32, p. 1085–1099, mai. 2006. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10886-006-9048-5.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

BOARETTO, Maria Aparecida Castellani; BRANDÃO, André Luiz Santos. UTILIZAÇÃO DE FEROMÔNIOS NO CONTROLE DE PRAGAS. **Entomologia/UESB**, mai. 2000. Disponível em: <<http://www.uesb.br/entomologia/ferom.html>>. Acesso em: 03 jan. 2019.

BRUICE, Paula. **Organic chemistry**. 4 ed. Pearson, 2006. 1228 p.

CAVALCANTI, L. P. A. N. et al. Intoxicação por Organofosforados: Tratamento e Metodologias Analíticas Empregadas na Avaliação da Reativação e Inibição da Acetilcolinesterase. **Rev. Virtual Quim**, v. 8, n. 3, p. 739-766, ./fev. 2016. Disponível em: <<http://rvq.sbjq.org.br/imagebank/pdf/v8n3a15.pdf>>. Acesso em: 28 dez. 2018.

CEPEA, Centro De Estudos Avançados Em Economia Aplicada. PIB do Agronegócio BRASIL. **GDP Agribusiness – Brazil Outlook**, São Paulo, mar. 2018. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Relatorio%20PIBAGRO%20Brasil_MAR%C3%87O_CNA.pdf>. Acesso em: 10 out. 2018.

CHITARRA, Luiz Gonzaga. **Identificação e controle das principais doenças do algodoeiro**. 3 ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2014. 82 p.

CHONG, J. Michael; HEUFT, Matthew A.; RABBAT, Phil. Solvent Effects on the Monobromination of α,ω -Diols: A Convenient Preparation of ω -Bromoalkanols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 18, p. 5837-5838, mar. 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo000291u>>. Acesso em: 01 jan. 2019.

COELHO, Alexandre Bragança. **A cultura do algodão e a questão da integração entre preços internos e externos. dissertação (mestrado)**. São Paulo: FEA/USP, 2002. 136 p.

COELHO, Jackson Dantas. PRODUÇÃO DE ALGODÃO. **Caderno Setorial ETENE**, v. 3, n. 26, p. 1-7, mar. 2018. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/3063080/26_algodao_03-2018.pdf/3d6ca56b-51e5-8f44-556b-e020feed049a>. Acesso em: 29 set. 2018.

CONAB, COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Análise Mensal Algodão. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA**, [S.L], v. 5, n. 5, jan. 2012. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em: 28 out. 2018.

CONAB, Companhia Nacional De Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária**. Brasília: CONAB, 2018. 111 p.

COSTA, Sérgio Rodrigues; BUENO, Miguel Garcia. **A saga do algodão**: das primeiras lavouras à ação na OMC. 1 ed. Rio de Janeiro: Insight Engenharia, 2004. 144 p.

CRUZ, Ivan. A LAGARTA-DO-CARTUCHO NA CULTURA DO MILHO. **Embrapa - Circular Técnica**, Sete Lagoas, n. 21, p. 1-45, nov. 1995. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/475779>>. Acesso em: 02 dez. 2018.

CRUZ, Ivan. MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS DE MILHO COM ÊNFASE PARA O CONTROLE BIOLÓGICO. **EMBRAPA**, Sete Lagoas, p. 48-92, dez. 1994. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/478707/manejo-integrado-de-pragas-de-milho-com-enfase-ao-controle-biologico>>. Acesso em: 03 dez. 2018.

EMBRAPA. **Pragas**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tema-pragas-quarentenarias/perguntas-e-respostas>>. Acesso em: 08 dez. 2018.

EPPO GLOBAL DATABASE. **Spodoptera frugiperda(laphfr)**. Disponível em: <<https://gd.eppo.int/taxon/laphfr/distribution>>. Acesso em: 30 out. 2018.

FARIA, Neice Müller Xavier; FASSA, Anaclaudia Gastal; FACCHINI, Luiz Augusto. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 25-38, jan./mar. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232007000100008>>. Acesso em: 08 dez. 2018.

FITT, Gary P. THE ECOLOGY OF HELIOTHIS SPECIES IN RELATION TO AGROECOSYSTEMS. **Ann. Rev. Entomol**, n. 34, p. 17-52, dez. 1989. Disponível em: <www.annualreviews.org>. Acesso em: 03 dez. 2018.

GOULART, H. F. et al. Feromônios: Uma Alternativa Verde para o Manejo Integrado de Pragas. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 4, p. 1205-1224, jul./ago. 2015. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=187&nomeArquivo=v7n4a12.pdf>

>. Acesso em: 02 jan. 2019.

HARDKE, Jarrod T.; LORENZ, Gus M.; LEONARD, B. Rogers. Fall Armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) Ecology in Southeastern Cotton. **Journal of Economic Entomology**, v. 108, n. 3, p. 1086–1093, ./jun. 2015. Disponível em: <<https://academic.oup.com/jee/article-abstract/108/3/1086/2379993>>. Acesso em: 29 nov. 2018.

LINS, LUIS CARLOS PINHEIRO. **Estudos para o manejo da lagarta-dasmaças heliothis virescens (fabricius, 1777) (lepidoptera: noctuidae) em algodão (gossypium hirsutum l.) e soja [glycine max (l.) merril]. dissertação (mestrado)**. Jataí: UFG, 2014. 64 p.

MAPA, Ministério Da Agricultura Pecuária E Abastecimento. **A força da agricultura**. 1 ed. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 24 p.

MAPRIC. **Óleo de algodão**. Disponível em: <http://www.mapric.com.br/pdf/boletim918_29082014-18h05.pdf>. Acesso em: 20 set. 2018.

MIRANDA, J. E. et al. **Guia de identificação de pragas do algodoeiro**. 1 ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2015. 69 p.

MIRANDA, José Ednilson. Manejo integrado de pragas do algodoeiro no cerrado brasileiros. **Circular Técnica Embrapa Algodão**, Campina Grande, n. 131, p. 1-36, abr. 2010. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/1344498/2767789/manejo-integradode-pragas-do-algodoeiro-no-Cerrado-brasileiro.pdf/a9c122a3-6d07-44b4-a281-6c50682c31bd>>. Acesso em: 07 out. 2018.

MIRANDA, José Ednilson; SUASSUNA, Nelson Dias. Guia de Identificação e Controle das Principais Pragas e Doenças do Algodoeiro. **Embrapa - Circular Técnica**, n. 76, p. 1-48, jun. 2004. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/273549/1/CIRTEC76.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2018.

MORI, Kenji. Pheromone Synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 239, p. 1-50, set. 2004. Disponível em: <<https://link.springer.com/chapter/10.1007/b95448>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

MORI, Kenji. The Synthesis of Insect Pheromones. **Total Synthesis of Natural Products**, v. 4, jan. 1981. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470129678.ch1>>. Acesso em: 23 dez. 2018.

MORI, Kenji; TASHIRO, Takuya. Useful Reactions in Modern Pheromone Synthesis. **Current Organic Synthesis**, v. 100, n. 1, p. 11-29, ./jul. 2004. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228778750_Useful_Reactions_in_M

odern_Pheromone_Synthesis>. Acesso em: 23 dez. 2018.

MÉNDEZ, Alberto. ASPECTOS BIOLÓGICOS SOBRE HELIOTHIS VIRESCENS (FABRICIUS) (LEPIDOPTERA: NOCTUIDAE) EN LA EMPRESA MUNICIPAL AGROPECUARIA ANTONIO GUITERAS DE LA ZONA NORTE DE LA PROVINCIA DE LAS TUNAS. **Fitosanidad**, Havana, v. 7, n. 3, p. 21-25, set. 2003. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=209118166005>>. Acesso em: 01 dez. 2018.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; VYVYAN, George S. Kriz E James R. **Introdução à espectroscopia**: Tradução da 4ª edição norte-americana. 4 ed. Cengage, 2010. 716 p.

PEREIRA, MÔNICA JOSENE B.; ALBUQUERQUE, FÁBIO AQUINO DE; BASTOS, CRISTINA SCHETINO. PRAGAS DO ALGODOEIRO: IDENTIFICAÇÃO, BIOLOGIA E SINTOMAS DE ATAQUE. **Rev. bras. ol. fibros.**, v. 10, n. 3, p. 1073-1117, set./dez. 2006. Disponível em: <<http://www.bio.ufpr.br/portal/pragasplantas/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/86-186-1-SM-algodao.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

RUIZ, Ana Carolina. **Virulência de nomuraea rileyi à spodoptera frugiperda e perfil protéico do secretoma em presença da cutícula do inseto**: Dissertação (Mestrado Profissional em Biotecnologia e Gestão Vitivinícola). Caxias do Sul: CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E BIOLÓGICAS, UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, 2016. 40 p.

SILVA, C. A. D. D. et al. SUGESTÕES TÉCNICAS PARA O MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS DO ALGODOEIRO. **Embrapa Algodão**, Campina Grande, jan. 2012. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/101745/1/Folder-2013.pdf>>. Acesso em: 01 dez. 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; KIEMLE, F. X.; WEBSTER, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. LTC, 2006. 530 p.

SOARES, Dayane Fonseca; FARIA, Anízio Márcio; ROSA, André Henrique. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Eng Sanit Ambient**, p. 1-8, jul. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/2016nahead/1809-4457-esa-S1413_41522016139118.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2019.

SOARES, JOSÉ JANDUI; BUSOLI, ANTÔNIO CARLOS. EFEITO DE INSETICIDAS EM INSETOS PREDADORES EM CULTURAS DE ALGODÃO. **Pesq. agropec. bras**, Brasília, v. 35, n. 9, p. 1889-1894, set. 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/pab/v35n9/v35n9a23.pdf>>. Acesso em: 22 dez. 2018.

SPADOTTO, C. A. et al. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.

TUMLINSON, J. et al. SEX PHEROMONE OF FALL ARMYWORM, *Spodoptera frugiperda* (J.E. SMITH) 1 Identification of Components Critical to Attraction in the Field. **Journal of Chemical Ecology**, Vol. 12, No. 9, 1986, v. 12, n. 9, p. 1909-1926, jan. 1986. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01041855.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

VOGEL, H. et al. Transcriptome analysis of the sex pheromone gland of the noctuid moth *Heliothis virescens*. **BMC Genomics**, v. 11, n. 29, p. 1-21, fev./dez. 2010. Disponível em: <<https://bmcbgenomics.biomedcentral.com/track/pdf/10.1186/1471-2164-11-29>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

WITZGALL, Peter; KIRSCH, Philipp; CORK, Alan. Sex Pheromones and Their Impact on Pest Management. **Journal of Chemical Ecology**, v. 36, n. 1, p. 80–100, ./jan. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10886-009-9737-y>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

WITZGALL, Peter; KIRSCH, Philipp; CORK, Alan. Sex Pheromones and Their Impact on Pest Management. **Journal of Chemical Ecology**, v. 36, n. 1, p. 80–100, ./jan. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10886-009-9737-y>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

WITZGALL, Peter; KIRSCH, Philipp; CORK, Alan. Sex Pheromones and Their Impact on Pest Management. **Journal of Chemical Ecology**, v. 36, n. 1, p. 80–100, ./jan. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10886-009-9737-y>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

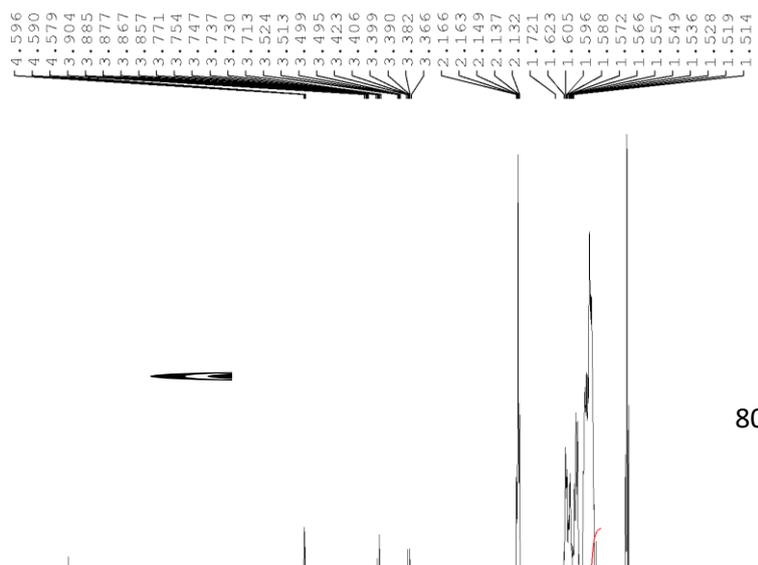
WUTS, Peter G. M.; GREENE, Theodora W. **Greene's protective groups in organic synthesis**. 4 ed. Wiley, 2007. 1082 p.

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, abr. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a16v32n3.pdf>>. Acesso em: 16 dez. 2018.

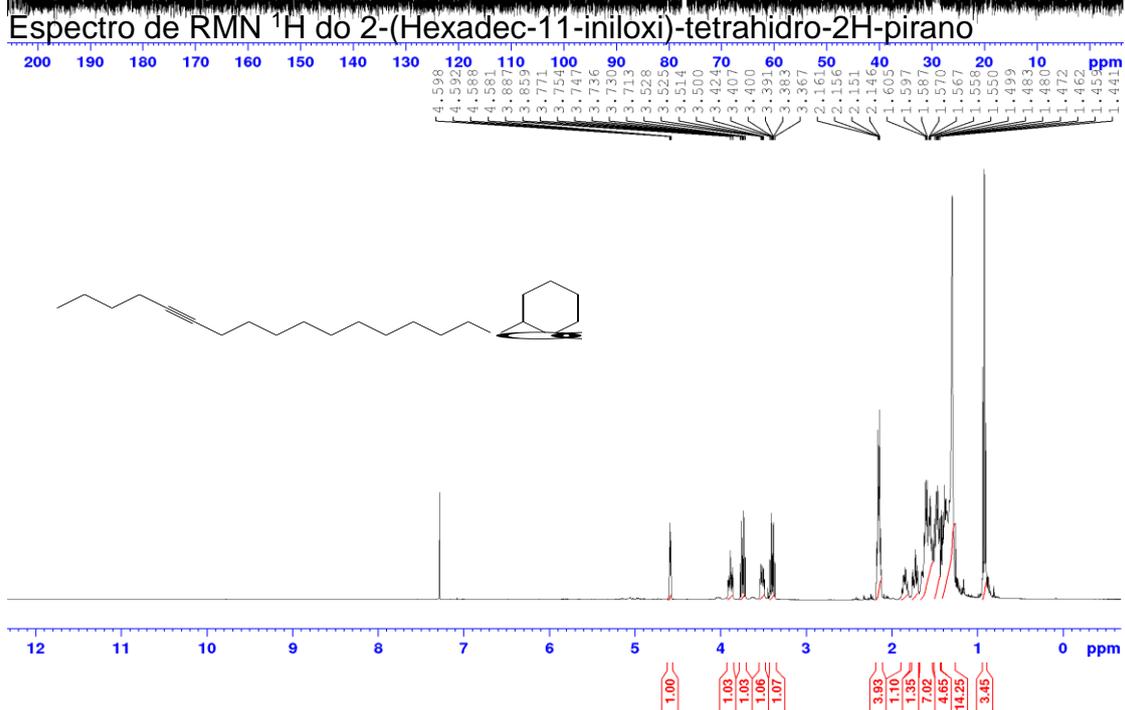
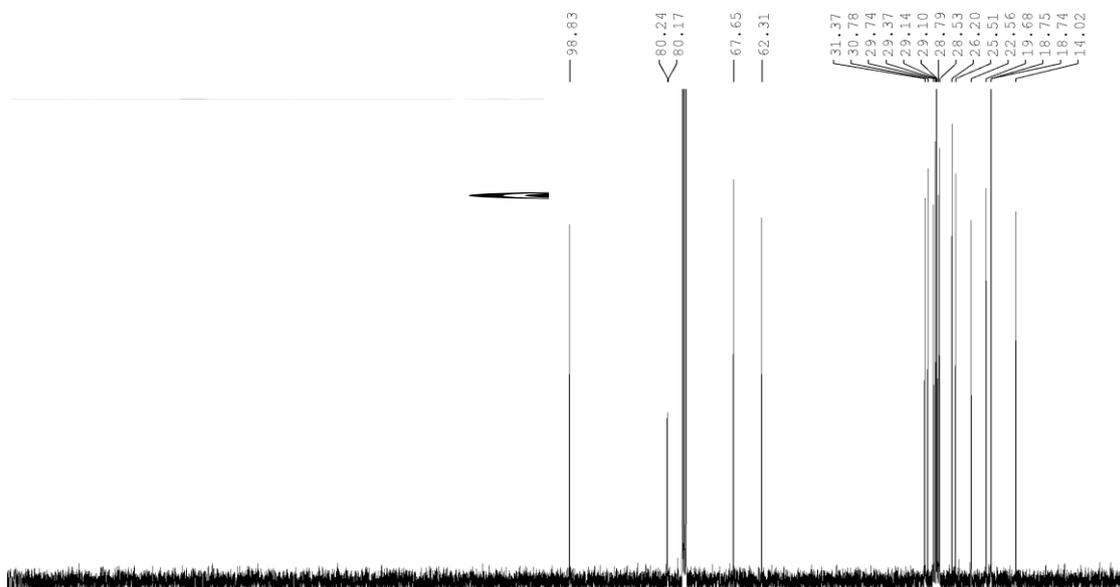
ANEXOS

Espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C

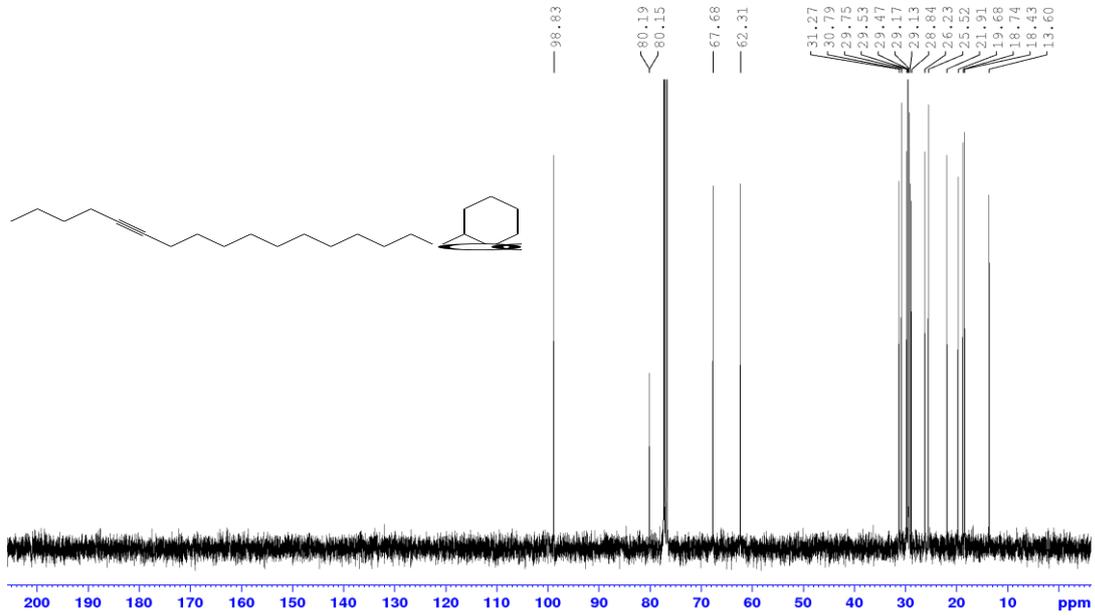
Espectro de RMN ^1H do 2-(Hexadec-9-iniloxi)-tetrahydro-2H-pirano



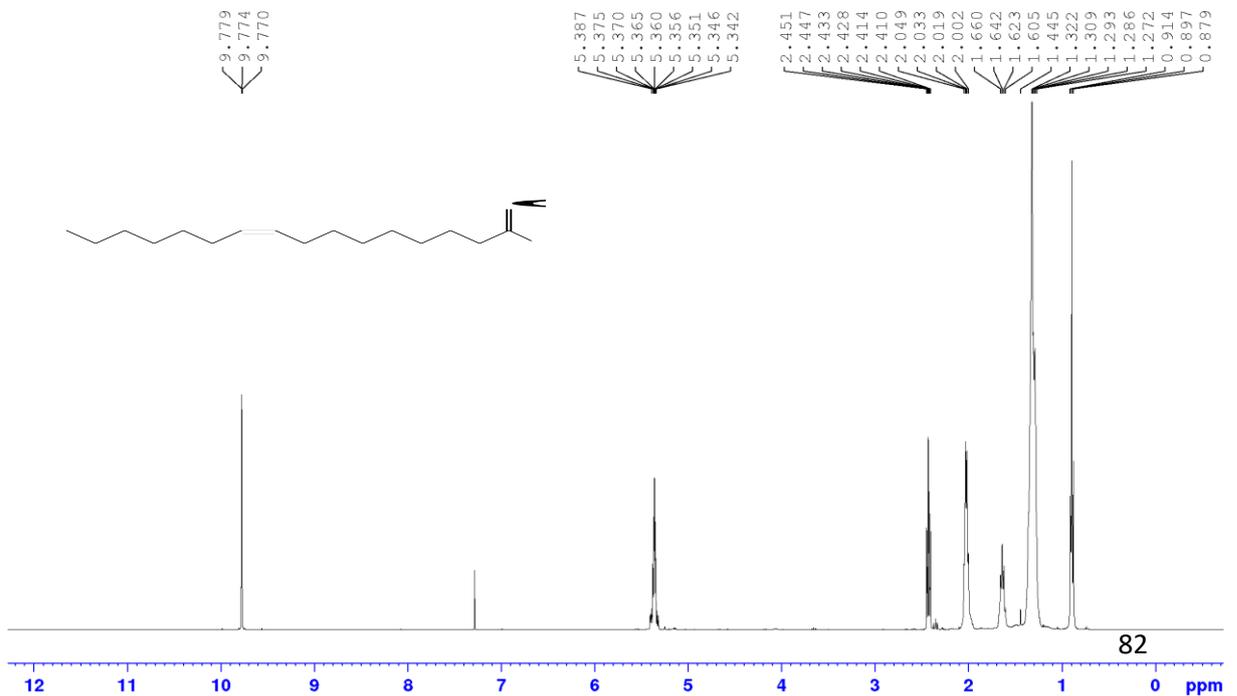
Espectro de RMN ¹³C do 2-(Hexadec-9-iniloxi)-tetrahydro-2H-pirano



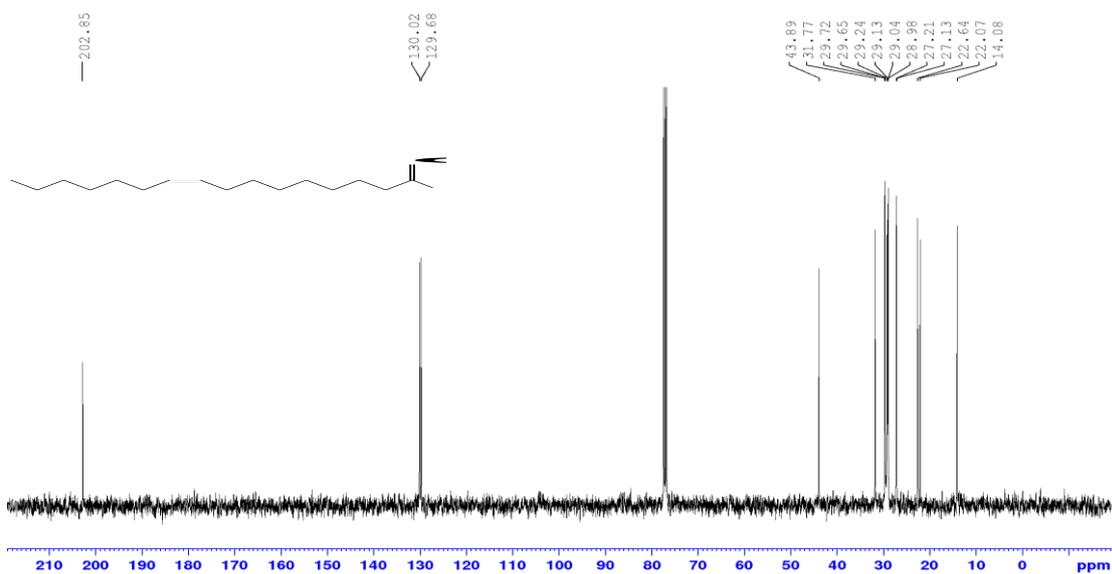
Espectro de RMN ^{13}C do 2-(Hexadec-11-iniloxi)-tetrahydro-2H-pirano



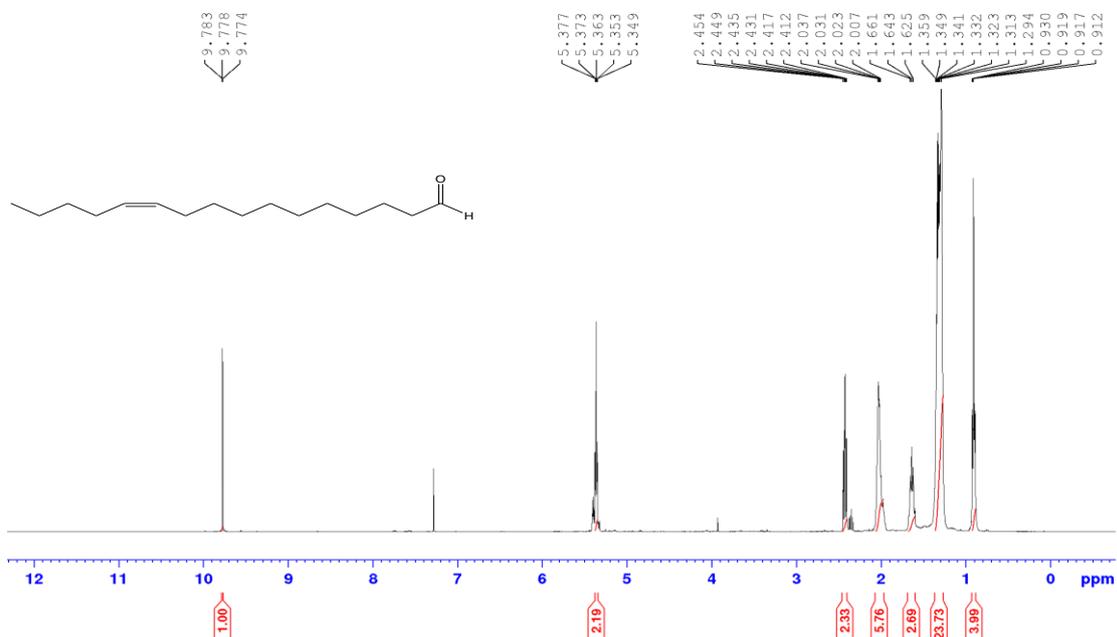
Espectro de RMN ^1H do (Z)-9-hexadecenal



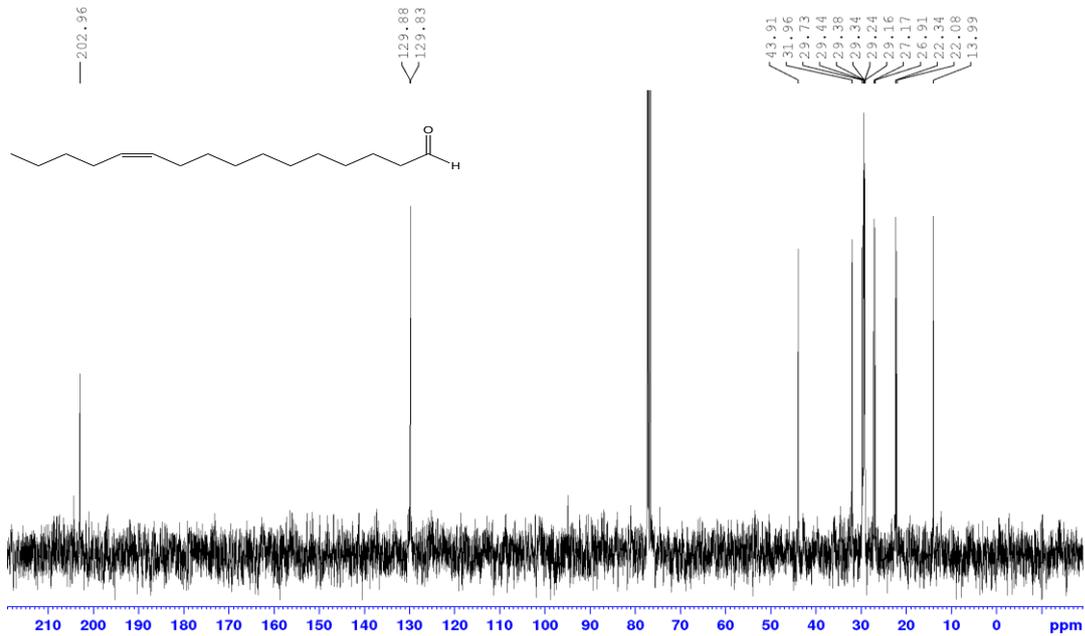
Espectro de RMN ¹³C do (Z)-9-hexadecenal



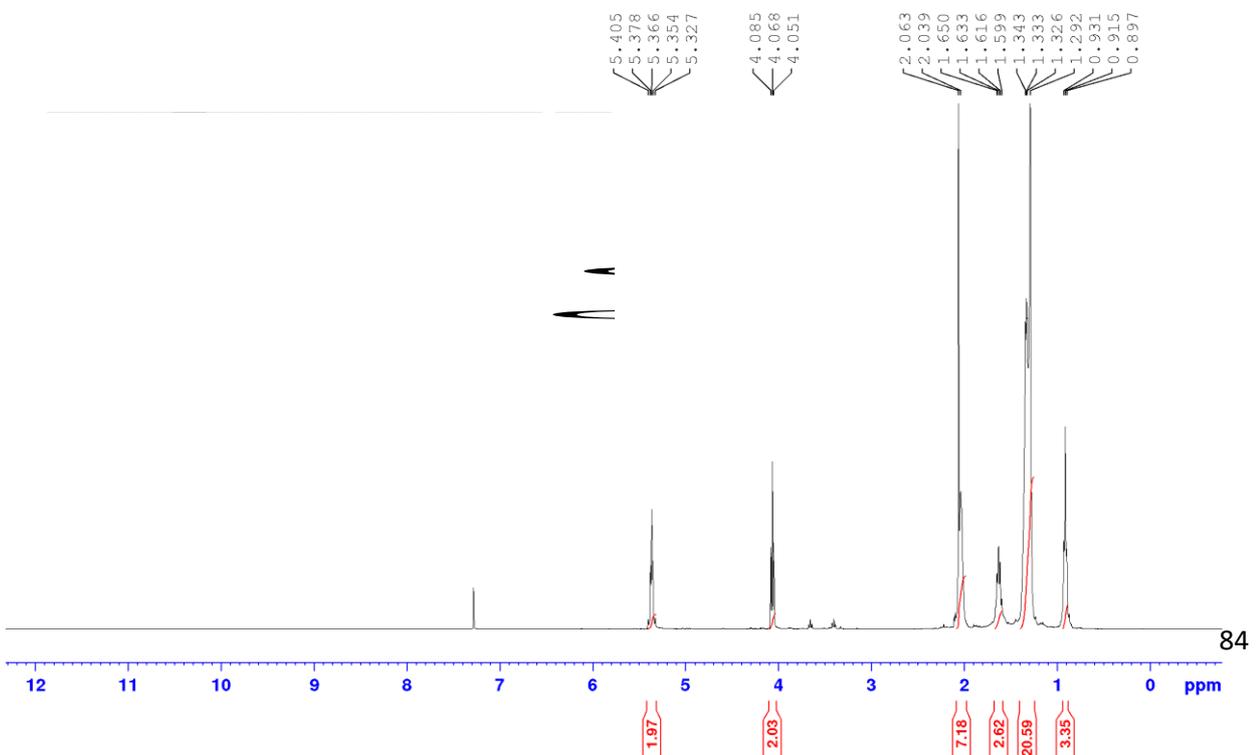
Espectro de RMN ¹H do (Z)-11-hexadecenal



Espectro de RMN ^{13}C do (Z)-11-hexadecenal



Espectro de RMN ^1H do acetato de (Z)-11-hexadecenila



Espectro de RMN ^{13}C do acetato de (Z)-11-hexadecenila

