



ANNI CRISTINI SILVESTRI GOMES

**EFEITO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE
GENGIBRE E ACILAÇÚCARES SINTÉTICOS
SOBRE ARTRÓPODES-PRAGA**

LAVRAS-MG

2016

ANNI CRISTINI SILVESTRI GOMES

**EFEITO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE GENGIBRE E ACILAÇÚCARES
SINTÉTICOS SOBRE ARTRÓPODES-PRAGA**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, na área de concentração de Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria das Graças Cardoso

Lavras-MG

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Gomes, Anni Cristini Silvestri.

Efeito de óleos essenciais de gengibre e açúcares sintéticos
sobre artrópodes-praga / Anni Cristini Silvestri Gomes. – Lavras :
UFLA, 2016.

109 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientadora: Maria das Graças Cardoso.

Bibliografia.

1. *Solanum pennellii*. 2. *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*. 3.
Ésteres de açúcares. 4. *Bemisia tabaci*. 5. *Tetranychus urticae*. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

ANNI CRISTINI SILVESTRI GOMES

**EFEITO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE GENGIBRE E ACILAÇÚCARES
SINTÉTICOS SOBRE ARTRÓPODES-PRAGA**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, na área de concentração de Agroquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA, 23 de fevereiro de 2016.

Dr. Juliano Tadeu Vilela de Resende

UNICENTRO

Dr. Sérgio Scherrer Thomasi

UFLA

Orientadora

Dra. Maria das Graças Cardoso

Lavras-MG

2016

A Deus, que me concedeu a vida, que me colocou em seus braços quando desanimei e chorei, pegou na minha mão quando encontrei algumas pedras no caminho, sempre presente em toda a estrada que percorri até aqui, e sei que sempre estará com o seu olhar de pai sobre mim.

Aos melhores pais do mundo, Luis Carlos e Alessandra, os amo incondicionalmente.

Meus avós Arthur, Vicentina e Waldumiro, Severina pelo apoio sem medida.

A todos que me ajudaram a finalização desta grande e importante conquista.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me sustentou e me presenteou com pessoas, anjos, que foram fundamentais, para que este caminho fosse completado com êxito. Meus pais, Luis Carlos e Alessandra e aos meus irmãos Carlos Artur e Rafael Angelo mesmo de longe me encorajaram, alegraram-se com meus acertos, choraram as minhas angústias, torceram e acreditaram em mim. A toda minha família que me ajudou nesta caminhada principalmente aos meus avós: Artur, Vicentina e Waldumiro, Severina que de longe, me incentivaram e estimularam a seguir em frente. Minhas primas Cíntia, Sheila e Tatiane além de tia Cida que sempre estavam apostos com as mãos estendidas para me fazer esquecer os problemas, com palavras de fé e força.

A professora Maria das Graças Cardoso, pela oportunidade oferecida acreditando que eu era capaz, depositando confiança em mim, por sua orientação sendo a base fundamental e primordial para o início e término deste trabalho, serei eternamente grata.

Ao professor Juliano Tadeu Vilela de Resende, grata, pelo incentivo, orientação, paciência e confiança que me ensinou e auxiliou por meio de seus conhecimentos.

Aos professores Cristiane Nardi, Deonísia Martinichene, Sérgio Scherrer Thomasi, que dispuseram-se a me ajudar na execução dos experimentos, oferecendo os seus conhecimentos para a melhoria deste trabalho.

Também agradeço as meninas do Laboratório de Química Orgânica e Produtos Naturais que sempre estavam dispostas a ajudar, por isso tenho um carinho especial por vocês Maria Luiza, Juliana, Danúbia, Christiane, Cleusa, Mariana, pelo ótimo convívio e ajuda quando necessária neste tempo. A Luana pelo apoio incondicional em todos os momentos de alegrias e desapontamentos

do trabalho. Em especial Karen, Thaís, Rafa Brandão, Rafaela Vieira que a amizade não ficou somente no laboratório e sim nos tornamos grandes amigas, estando juntas nos momentos de alegria e tristeza. E os meninos do Laboratório de Análise e Qualidade de Aguardente agradeço ao Allan, Leonardo, Wilder, Rodolfo, Bruno, Alex, Richard, Gabriel, Lucas pelos bons momentos, amizade e sobre tudo ajudando-me nas dificuldades.

Ao Núcleo de Pesquisas em Hortaliças (NPH) por me acolherem e ajudarem na execução dos testes biológicos, João Ronaldo, Andrieli, Tânia, Kellyn, Bruna Nebisk., Paloma, Mariana, Adriano, Natan, Cristiano, Diego, André Gabriel, André Zeist, Josué, Leticia, Tiago M., Thaís, Bruna, a ajuda de vocês foram fundamental para o andamento do experimento.

A Luiza e Albânia por seu companheirismo e amizade nestes dois anos de convivência diária foram essenciais, pois entre sorrisos e lágrimas, a amizade que tivemos e teremos sempre foi imprescindível nesses anos, levarei para sempre comigo. A Suelem e a Vanessa que mesmo de longe estiveram comigo em todos os momentos, a distância não foi um empecilho, pelo contrário veio para mostrar como nossa amizade é sólida e como posso contar com vocês em todos os momentos. E aos mais novos anjos que conheci Sara e Douglas, mesmo fazendo parte de minha vida há pouco tempo forma de suma importância nesta reta final.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo suporte financeiro. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para mais esta conquista em minha vida, com certeza os anos vividos em Lavras foram essenciais para o meu crescimento tanto pessoal como profissional, e serão inesquecíveis, enfim levarei para sempre em minha vida os ensinamentos, histórias e amizades.

*"Aprendi que a vida bate sempre sem pudor
Que nem sempre as coisas são como a gente pensa
Que nem sempre o mundo gira como a gente quer
Aprendi que se eu cair devo me levantar
Que todo mundo vive altos e baixos
Que não vale a pena esperar
Viva intensamente
Desconfie do futuro, siga em frente
Basta acreditar, vale a pena sonhar
Nunca desista, vá em frente até acertar
E nunca deixe que o medo impeça de tentar
Leve na raça, faça o que o coração mandar
Não deixe nada para depois, não dá para esperar"*

Vivo Intensamente - Matheus e Kauan

RESUMO

Dados da FAO (2015), indicam que a porcentagem de perdas na produção agrícola provocada por artrópodes-praga é de 15,6%. Esta porcentagem é bastante alta quando trata de alimentos que são produzidos e perdidos. No entanto, a procura de produtos advindos de forma natural que apresentem eficiência no controle de pragas, vem sendo largamente pesquisada. Os objetivos deste trabalho foram caracterizar quimicamente os óleos essenciais de gengibre (fresco e seco), avaliar a atividade acaricida frente ao ácaro rajado (*Tetranychus urticae*) pelos testes de resistência e oviposição; sintetizar moléculas de acilacúcares, caracterizá-las físico-quimicamente e realizar os testes biológicos de eficiência das mesmas frente ao ácaro rajado e mosca-branca. Os óleos essenciais foram obtidos pela técnica de hidrodestilação utilizando o aparelho de Clevenger modificado. A síntese dos acilacúcares se deu por meio de um sistema de refluxo em que, as moléculas de glicose e sacarose foram acetiladas. Os constituintes majoritários de ambos os óleos essenciais foram os mesmos (geranial, neral, 1,8-cineol) variando somente as proporções, porém o α -zingibereno foi encontrado somente no óleo essencial fresco. Na atividade de repelência do ácaro, verificou-se que as concentrações mais efetivas foram 250 e 500 $\mu\text{L L}^{-1}$ (gengibre fresco) e 500 e 750 $\mu\text{L L}^{-1}$ (gengibre seco); o efeito de repelência deu-se somente nos primeiros 20 minutos. Verificou-se eficiência da mortalidade dos *T. urticae*, sendo todos os tratamentos iguais estatisticamente ($p \leq 0,05$), apresentando uma mortalidade de aproximadamente 80%. A oviposição foi afetada, por ambos os óleos essenciais, sendo que as maiores concentrações testadas dos dois óleos apresentou maior eficiência. Os dois acilacúcares obtidos foram o octa-acetato de sacarose e o penta-acetato de glicose, caracterizados espectroscópica por infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C . Verificou-se no teste de repelência do ácaro, um ajuste linear entre a concentração e deslocamento do ácaro. Ambas as substâncias obtidas apresentaram um atraso na eclosão dos ovos do artrópode, ocasionando uma mortalidade de aproximadamente, 95% em ácaros de 1º ínstar e confirmada em adultos. Nos testes biológicos com *Bemisia tabaci* biótipo B, verificou-se um efeito nos ovos e nas ninfas, em que ocorreu também uma má formação na pequena mudança de ínstar de ninfa para mosca. Tanto os óleos essenciais de gengibre como os acilacúcares sintetizados apresentaram potencial no controle de artrópodes-praga.

Palavras-chaves: *Solanum pennellii*, *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*, ésteres de açúcares, *Bemisia tabaci*, *Tetranychus urticae*.

ABSTRACT

The data of FAO (2015) indicate that the percentage of losses in agricultural production caused by arthropod pests is 15.6%. This percentage is fairly high when it is about foods that are produced and lost. However, the demand for products arising in a natural way that present efficiency in pest control has been widely researched. The objective was to chemically characterize the essential oils of ginger (fresh and dried), evaluate the acaricide activity against the two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*) by resistance and oviposition tests; synthesize molecules of acylsugar, characterize them physicochemically and conduct biological testing efficiency of the same against the two-spotted spider mite and whitefly. The essential oils were obtained by hydrodistillation technique using the modified Clevenger apparatus. The synthesis of acylsugar occurred by a reflux system in which the molecules of glucose and sucrose were acetylated. The major constituents of the both essential oils were the same (geranial, neral, 1,8-cineole) just varying in proportions, but the α -zingiberene has been found only in fresh essential oil. In repellency activity of the two-spotted spider mite was found that the most effective concentrations were 250 and 500 $\mu\text{L L}^{-1}$ (fresh ginger) and 500 and 750 $\mu\text{L L}^{-1}$ (dry ginger); the repellency effect was given only in the first 20 minutes. It was found efficiency of mortality of *T. urticae*, being statistically all equals treatments ($p \leq 0.05$), by presenting a mortality of approximately 80%. The oviposition was affected by both essential oils, and the highest tested concentrations of both oils presented more efficiently. Both acylsugar obtained were sucrose octa-acetate and glucose penta-acetate, characterized by infrared spectroscopy and ^1H and ^{13}C -NMR. It was verified in mite repellency test, a linear fit between the concentration and movement of the two-spotted spider mite. Both substances obtained showed a delay in onset of arthropod egg, causing a mortality of approximately 95% on the 1st instar larvae of mites and confirmed in adults. In the biological tests with *Bemisia tabaci* biotype B, there was an effect on eggs and nymphs, which also occurred in a bad training in small change instar nymph to fly. Both essential oils of ginger as the synthesized acylsugar showed potential in the control of pest arthropods.

Keywords: *Solanum pennellii*, *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*, sugar esters, *Bemisia tabaci*, *Tetranychus urticae*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ácaro-rajado (<i>Tetranychus urticae</i>).....	24
Figura 2 Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i>).....	27
Figura 3 Estrutura química básica da acil glicose.....	29
Figura 4 Fórmula estrutural do zingibereno.....	31
Figura 5 Rota metabólica de formação dos óleos essenciais.....	34
Figura 6 Estrutura química dos monômeros básicos dos óleos essenciais (a) isopreno (b) fenilpropanoides.....	34
Figura 7 Aspecto geral dos rizomas de gengibre.....	36

Capítulo 1- Caracterização química e avaliação da atividade acaricida dos óleos essenciais de gengibre fresco e seco no controle de pragas

Figura 1 Estruturas químicas dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de gengibre fresco (a) geranial (b) neral (c) 1,8-cineol (d) canfeno.....	54
Figura 2 Estruturas químicas dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de gengibre fresco (a) geranial (b) neral (c) 1,8-cineol (d) fencheno (e) β -felandreno.....	57

Capítulo 2- Acilacúcares sintéticos e sua eficiência no controle de artrópodes-pragas

Figura 1 Montagem e manutenção da criação de ácaro-rajado, <i>Tetranychus urticae</i>	75
Figura 2 Montagem e execução do teste biológico de ovos de <i>Bemisia tabaci</i>	79
Figura 3 Montagem do teste biológico de ninfas de <i>Bemisia tabaci</i>	80

Figura 4 Esquema da reação de síntese do acilaçúcar 1 (octa-acetato de sacarose)	81
Figura 5 Esquema da reação de síntese dos acilaçúcar 2 penta acetato de glicose	82
Figura 6 A) Espectro no infravermelho de sacarose. B) Espectro de infravermelho do acilaçúcar 1 (octa-acetato de sacarose)	87
Figura 7 A) Espectro no infravermelho de glicose. B) Espectro de infravermelho do acilaçúcar 2 (penta-acetato de glicose), catalisador acetato de sódio	88
Figura 8 Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do acilaçúcar 1 (AA1)	91
Figura 9 Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do acilaçúcar 1 (AA1)	91
Figura 10 Espectro de RMN de ^1H (600MHz, CDCl_3) do acilaçúcar (AA2)	93
Figura 11 Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz , CDCl_3) do acilaçúcar 2	93
Figura 12 Comportamento do deslocamento do açúcar frente as substâncias testadas	94
Figura 13 Efeito das substâncias sintetizadas, sobre a emersão das mosca-brancas	101
Figura 14 Teste biológico com os ovos de Bemisia tabaci, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de fumo	102
Figura 15 Teste biológico com as ninfas de Bemisia tabaci, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de fumo	102
Figura 16 Teste biológico com os ovos de T. urticae, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de feijão de porco	102

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1- Caracterização química e avaliação da atividade acaricida dos óleos essenciais de gengibre fresco e seco no controle de pragas

Tabela 1 Teores de umidade e rendimento dos óleos essenciais de gengibre fresco e seco, %p/p BLU (base livre de umidade).....	51
Tabela 2 Composição química do óleo essencial dos rizomas de gengibre fresco	53
Tabela 3 Composição química do óleo essencial dos rizomas de gengibre seco	55
Tabela 4 Distâncias médias percorridas pelos ácaros <i>Tetranychus urticae</i> , após 20, 40, 60 minutos de exposição sobre a superfície abaxial dos folíolos de <i>Solanun lycopersicum</i> var. redenção, com os óleos essenciais de gengibre seco e fresco.....	58
Tabela 5 Porcentagem de mortalidade de ácaros de T. urticae e números de ovos por tratamento.....	60

Capítulo 2- Acilaçúcares sintéticos e sua eficiência no controle de artrópodes-pragas

Tabela 1 Solubilidade dos acilaçúcares sintetizados, a frio e a quente.....	83
Tabela 2 Temperatura de suão dos compostos sintetizados.....	84
Tabela 3 Dados espectroscópicos para o composto AA1, (¹³ C, 150 MHz; ¹ H, 600 MHz, 2000 µg em 6000 µL de CDCl ₃).....	90
Tabela 4 Dados espectroscópicos para o composto AA2, (¹³ C, 150 MHz; ¹ H, 600 MHz, 2000 µg em 6000 µL de CDCl ₃).....	92
Tabela 5 Distância média percorrida pelos ácaros-rajados (<i>Tetranychus urticae</i>) após 20,40 e 60 minutos de exposição às substâncias AA1, AA2 em diferentes concentrações e as testemunhas H ₂ O, DMSO e extrato.....	96

Tabela 6 Porcentagem de eclosão dos ovos de ácaros <i>T. urticae</i>	97
Tabela 7 Porcentagem de mortalidade das substâncias testadas frente a ácaros <i>T. urticae</i> de 1º ínstar e adultos.....	98
Tabela 8 Efeito das substâncias frente a ovos e ninfas de mosca-branca <i>Bemisia Tabaci</i>	100

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
µg L ⁻¹	Microgramas por litro
AA ₁	Acilaçúcar de Sacarose
AA ₂	Acilaçúcar de Glicose
BLU	Base Livre de Umidade
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAO	Food and Agriculture Organization
g	Grama
GF	Óleo Essencial de Gengibre Fresco
GS	Óleo Essencial de Gengibre Seco
IR Exp	Índice de Kovats Experimental
IR Lit	Índice de Kovats Literatura
ISO	International Organization for Strandardization
LSPA	Levantamento Sistemático da Produção Agrícola
m	Metro
Mg	Minas Gerais
mm	Milimetro
NPH	Núcleo de Pesquisas em Hortaliças
OEs	Óleos essenciais
Pr	Paraná
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1

Sumário

1.INTRODUÇÃO	GERAL
.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Origem e Domesticação do Tomateiro	21
2.2. Importância Econômica	22
2.3. Pragas na Cultura do Tomateiro	23
2.3.1. Ácaro rajado.....	24
2.3.2. Mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i>)	26
2.4. Espécies do gênero <i>Solanum</i> como fonte de resistência	28
2.5. Acilaúcures.....	29
2.6. Zingibereno.....	31
2.7. Maneiras alternativas de controle de pragas	31
2.8. Óleos essenciais	32
2.8.1. Gengibre.....	35
REFERÊNCIAS.....	36
 Capítulo 1- Caracterização química e avaliação da atividade acaricida dos óleos essenciais de gengibre fresco e seco no controle de pragas	
1. INTRODUÇÃO	44
1. MATERIAL E MÉTODOS	45
1.1. Obtenção e Preparação do Material Vegetal.....	45
1.2. Extração do Óleo Essencial	46
1.3. Determinação da Umidade.....	46

1.4.	Quantificação dos Constituintes Químicos	46
1.5.	Testes Biológicos com Ácaro Rajado (<i>Tetranychus urticae</i>)	48
1.5.1.	Obtenção da criação.....	48
1.5.3.	Comportamento de alimentação e oviposição	50
1.6.	Análise estatística	50
2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
2.1.	Determinação da Umidade e do Rendimento das Extrações dos Óleos Essenciais.....	51
2.2.	Caracterização Química e Quantificação dos Constituintes Químicos dos Óleos Essenciais	52
2.2.1.	Óleo essencial de gengibre fresco.....	52
2.2.2.	Óleo Essencial de Gengibre Seco	54
2.3.	Teste de resistência ao ácaro-rajado (<i>Tetranychus urticae</i>).....	58
2.4.	Comportamento de oviposição	60
3.	Conclusão	62
	REFERÊNCIAS.....	63

Capítulo 2- Acilacúcares sintéticos e sua eficiência no controle de artrópodes-pragas

1.	INTRODUÇÃO	68
2.	MATERIAL E MÉTODOS	70
2.1.	Síntese dos Acilacúcares.....	70
2.1.1.	Acilacúcar 1	70
2.1.2.	Acilacúcar 2	71

2.2.	Caracterizações Físico-Químicas das Moléculas Sintetizadas.....	71
2.2.1.	Solubilidade e temperatura de fusão	71
2.3.	Caracterização espectroscópica	72
2.3.1.	Análise no Infravermelho	72
2.3.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e de Carbono-13 (RMN ¹ H e RMN ¹³ C).....	72
2.4.	Testes Biológicos.....	73
2.4.1.	Obtenção da criação Com Ácaro Rajado (<i>Tetranychus Urticae</i>)..	74
2.3.2.	Teste de resistência ao ácaro-rajado (<i>Tetranychus urticae</i>).....	75
2.3.3.	Efeito ovicida do acilaçúcar em <i>Tetranychus urticae</i>	76
2.3.4.	Efeito do acilaçúcar em <i>Tetranychus urticae</i> de 1º ínstar.....	77
2.3.5.	Efeito do acilaçúcar em <i>Tetranychus urticae</i> adultos	77
2.4.	Testes biológicos com mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> biótipo B)	78
2.4.1.	Testes biológicos com ovos de mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> biótipo B)	78
2.4.2.	Testes biológicos com ninfas de mosca-branca (<i>Bemisia tabaci</i> biótipo B)	79
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
3.1.	Reações de Síntese.....	80
3.2.	Caracterização Físico-Química.....	82
3.2.2.	Espectroscopia no infravermelho.....	85
3.2.3.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ¹ H e RMN ¹³ C).....	89

3.3.	Testes biológicos com ácaro rajado <i>T. urticae</i>	94
3.3.1.	Teste de resistência ao ácaro-rajado (<i>Tetranychus urticae</i>).....	94
3.3.2.	Efeito das substâncias sintetizadas frente a ovos, 1º ínstar e adultos de ácaro <i>T. urticae</i>	96
3.3.3.	Efeito das substâncias sintetizadas frente à mosca-branca: ovos e ninfas	100
4.	Conclusão	104
5.	Consideração Final	104
	REFERÊNCIAS.....	105
	ANEXOS	108

1. INTRODUÇÃO GERAL

Pela busca de uma vida mais saudável a ingestão de hortaliças teve um grande aumento. Desta forma, a agricultura de modo geral vem necessitando o aumento em sua produção, para que se possa atender a demanda exigida. Porém, a maioria das culturas olerícolas apresentam alguns entraves em relação ao cultivo, merecendo destaques na suscetibilidade de pragas agrícolas, que originam prejuízos econômicos, sendo que os mesmos afetam diretamente na produção.

De acordo com dados da Food and Agriculture Organization (FAO, 2015), a porcentagem de perdas na produção agrícola provocada por insetos incluindo os artrópodes-praga giram em torno de 15,6%. Esta porcentagem é bastante alta quando se trata de alimentos que são produzidos, porém perdidos em alguma parte do ciclo vegetativo por influência de pragas. Dentre as pragas agrícolas, que vem causando sérios danos à cultura olerícola, encontram-se os ácaros principalmente do gênero *Tetranychus urticae*, e a mosca-branca do gênero *Bemisia tabaci*. O principal problema é que após a infestação destes tipos de pragas no campo, sua erradicação é praticamente impossível.

A principal forma de controle em curto prazo para ambas as pragas é a utilização de defensivos agrícolas, porém este apresenta alguns problemas como seu alto custo, toxicidade à saúde humana, ao ambiente, à vida selvagem, aos organismos benéficos ao solo e em alguns casos apresenta uma baixa eficiência (NTALLI; CABONI, 2012). Desta forma, vem se buscando novos produtos para o controle dos artrópodes-praga, a busca encontra-se nos produtos advindos da natureza, como por exemplo, nos tomateiros selvagens, pois eles produzem tricomas, que são substâncias que apresentam eficiência a este tipo de pragas.

Dentre estes compostos destacam-se os zingibereno e o acilaçúcar provenientes do *Solanum habrochaites* var. *hirsutum* e *Solanum pennellii*.

O zingibereno é um sesquiterpeno, pertencentes à classe dos terpenos. É um composto volátil e sua presença pode ser detectada em tomate selvagem como *S. habrochaites* var. *hirsutum*, sendo também encontrado no óleo essencial de gengibre.

Os acilaçúcares são ésteres de açúcares, principalmente de sacarose e glicose, que apresentam cadeia acila, variando de 2 a 16 átomos de carbono e podem ser encontrado em espécies de tomateiro selvagens como o *Solanum pennellii*.

Este trabalho foi dividido em duas partes: o Capítulo 1, teve como principais objetivos caracterizar quimicamente os óleos essenciais de gengibre (fresco e seco), além de avaliar a atividade inseticida frente ao ácaro rajado pelos testes de resistência e oviposição; no Capítulo 2, objetivou-se sintetizar moléculas de acilaçúcares, caracterizá-las espectroscopicamente e realizar testes biológicos de eficiência das mesmas, frente ao ácaro rajado e mosca-branca.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Origem e Domesticação do Tomateiro

O tomateiro é originário no ocidente da Américas Central e América do Sul, nas regiões andinas do Peru, Bolívia e Equador (ALVARENGA, 2013). Era cultivado em uma altitude de aproximadamente 2.000 m nos Andes e nas Ilhas Galápagos, sendo levado pelos povos Incas até a região sul do México, onde era povoado pelos Astecas o que tornou o país o centro de domesticação do tomate cultivado (CAMARGO, 1992).

Em poucos anos a tomaticultura foi levada a todos os países e principalmente para a Europa. Inicialmente a sua utilização ocorreu por suas propriedades medicinais e ornamentais, sendo usado como alimento somente dois séculos mais tarde de sua descoberta (FERREIRA, 2004).

2.2. Importância Econômica

A produção mundial de tomate teve uma expansão acentuada nos últimos anos. Os motivos mais expressivos encontrados são devido à industrialização em larga escala, tanto no âmbito nacional como mundial, em consequência do aumento na demanda de alimentos processados de diversas formas, utilizados desta matéria prima.

Entre os países que merecem destaque com maior participação mundial na produção de tomate no ano de 2013, encontram-se: China (30,90%), Índia (11,12%), EUA (7,67%) e Turquia (7,21%). O Brasil encontra-se entre os dez maiores produtores mundiais situando-se em oitavo lugar no ranking de produção com 4.188 milhões de toneladas em 2013, o que representa 2,55% da produção mundial.

Em 2014, a produção brasileira de tomate, envolvendo os segmentos, processamentos e consumo *in natura*, alcançou 4,30 milhões de toneladas, em uma área de 65 mil hectares, com a produtividade média em torno de 65 t ha⁻¹, com valor bruto da produção agrícola estimado em 14,111 milhões (IBGE, 2015).

As principais regiões produtoras de tomate no Brasil são o centro-oeste e o sudeste que representam 44,7% e 25,5% respectivamente, juntas representam 70,2% da produção brasileira, seguida pelas regiões nordeste e sul, com porcentagens de 25% e 14% respectivamente. A região norte expressa somente 0,1% da produção mundial. Entre as regiões sudeste e centro-oeste os principais

estados produtores são: Goiás, São Paulo e Minas Gerais representando 23,9 %, 19,8% e 15,7% respectivamente, alcançando, cerca de 60% da produção brasileira (IBGE, 2015). A cultura do tomateiro é de grande importância no cenário brasileiro, pois representa um papel econômico e social para o país de grande valia (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COMÉRCIO DE SEMENTES E MUDAS, ABCSEM, 2010).

2.3. Pragas na Cultura do Tomateiro

A Organização Mundial para Alimentação e Agricultura (FAO) considera que as pragas são responsáveis, em média, por 42,1% das perdas na produção, sendo que desses, 13,2% são causados por plantas daninhas, 13,3% por fitopatógenos e 15,6% por artrópodes-praga. Essas porcentagens são bastante significativas, quando se trata de produção alimentícia, pois são alimentos produzidos, que não são consumidos.

As pragas na cultura do tomateiro podem ser classificadas, como pragas-chave e secundárias. Esta classificação é dada pelo impacto que a mesma causa na cultura; se esta for classificada de grande importância é considerada uma praga-chave, sendo que essas a seguir são as principais destacadas, na cultura do tomate, a traça do tomateiro (*Tuta absoluta*) e a mosca-branca (*Bemisia tabaci*). Se o impacto não é tão grande, ela é classificada como secundária, estando em destaque o ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*). Porém, em muitos casos o ácaro é considerado uma praga de grande importância, causando grandes danos, devido à severidade que ele causa (GULLAN; CRANSTON, 2008).

2.3.1. Ácaro rajado

O gênero *Tetranychus* é o que causa maiores danos na agricultura. São artrópodes pertencentes à ordem Acari, da classe Arachnida e são caracterizados pelo pequeno tamanho (cerca de 0,5 mm), ausência de asas e de antenas, presença de quelíceras, possuindo quatro pares de pernas na fase adulta, com cabeça, tórax e abdome fundidos e não segmentados, tendo coloração esverdeada em todas as fases ativas. As fêmeas são maiores que os machos e apresentam dois pares de manchas escuras no dorso, apresentando ovos esféricos e amarelados, como ilustrado na Figura 1 (GALLO et al., 2002; MORAES; FLECHTMANN, 2008).



Figura 1 Ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

As espécies do gênero *Tetranychus*, apresentam hábitos, além de suas biológicas serem bastante semelhantes. O desenvolvimento é constituído pelas fases de ovo, larva, ninfa e adulto. A reprodução se dá por partenogênese arrenótoca, na qual os ovos fertilizados dão origem a fêmeas e os não fertilizados dão origem aos machos (MORAES; FLECHTMANN, 2008).

As colônias desenvolvem-se na parte abaxial das folhas, preferencialmente nas jovens, podendo ocorrer à suspensão para a superfície, quando o ataque é severo e intenso. Na alimentação, o ácaro insere seu estilete

nas células vegetais sugando o conteúdo celular, formando pontuações translúcidas, ocasionadas pela formação de bolsas de ar nos locais de ataque. Com o aumento do ataque formam-se manchas de coloração branca/prateadas, que posteriormente se oxidam e tornam-se escuras (bronzeadas). Nos ataques mais intensos, ocorre a formação de manchas necróticas, que além de secar ocasiona a queda prematura das folhas. Nos frutos, o ataque leva a diminuição do tamanho e do número de frutos nos cachos e conseqüentemente a maturação precoce dos frutos remanescentes (MORAES; FLECHTMANN, 2008; SILVA; CARVALHO, 2004).

Quando o índice de infestação nos folíolos excede 15%, assim pode levar a perdas substanciais na produção. O ácaro tetraniquídeo é a espécie que apresenta o maior número de hospedeiros, infestando cerca de 1.054 espécies de plantas no mundo, incluindo plantas de grande importância econômica mundial, como as culturas agrícolas (soja, feijão, algodão), hortícolas (tomate, morangueiro, berinjela), ornamentais (roseira) e frutíferas (pessegueiro, macieira, mamoeiro) (GALLO et al., 2002; MORAES; FLECHTMANN, 2008).

O ataque de ácaros *Tetranychus* spp na cultura do tomateiro, na maioria das vezes, não é percebida aos olhos dos produtores, técnicos ou agrônomos. Apesar, de não ser considerada uma praga primária na cultura, pode ocasionar danos graves, quando as condições ambientais são propícias para o seu desenvolvimento, como altas temperaturas e baixa umidade relativa. Em estufas e casas de vegetação, os ácaros encontram as condições ideais, e com isso, podem se tornar as principais pragas neste tipo de ambiente (MALUF et al., 2007; SILVA; CARVALHO, 2004).

A principal forma de controle do *T. urticae*, é química, por meio do uso de acaricidas. Porém, mesmo com o número de pulverizações adequadas, encontram-se grandes casos de resistência ao produto, deixando de ser eficiente, e assim apresentando alta toxicidade ao ser humano. Em contra partida os

indivíduos da sua população apresentam grande capacidade de desenvolver resistência a esses produtos químicos aplicados. Essa ocorrência de resistência, deve-se principalmente pelo uso frequente de um mesmo ingrediente ativo, em relação ao *T. urticae*, causando a pressão de seleção, do curto período do ciclo biológico e do elevado potencial reprodutivo dos ácaros (MARUYAMA et al., 2002; SATO et al., 2007).

Outra forma de controle é a biológica, que consiste na utilização de ácaro predador, *Phytoseiulus persimilis* Athias e Henriot (1957), (Acari: Phytoseiidae), porém este método é mais eficiente em ambientes protegidos (MORAES; FLECHTMANN, 2008).

O uso de cultivares com níveis satisfatórios de resistência aos ácaros fitófagos, vem se mostrando uma alternativa bastante promissora, permitindo que as quantidades de produtos químicos utilizados sejam diminuídas. Pesquisas com o gênero *Solanum* tem tido grande enfoque na identificação de fontes, principalmente espécies selvagens, e no estudo de mecanismos que promovam resistência a artrópode-pragas (KENNEDY, 2003).

2.3.2. Mosca-branca (*Bemisia tabaci*)

A mosca-branca é considerada uma das pragas-chave do tomateiro, que em condições adequadas, possui elevado potencial de dano e capacidade de reduzir a produtividade das lavouras (Figura 2). Nas regiões de produção de tomate industrial, especificamente na região de Goiás, devido os prejuízos significativos que este sugador vem ocasionando, desde 2002, a mosca-branca é considerada a principal praga. Villas Bôas et al. (2001) notaram que em testes de preferência com diversas chances de escolha, a cultura do tomateiro e da abobrinha foram consideradas as duas preferidas pela mosca-branca para oviposição (FRANÇA et al., 2000; MARTINS, 2014).



Figura 2 Mosca-branca (*Bemisia tabaci*)

Os danos que ocorrem devido a *B. tabaci* podem ser divididos em dois tipos, os indiretos e os diretos. O primeiro ocorre no momento que a mosca-branca insere o aparelho bucal no interior dos tecidos vegetais para alimentação da seiva, em que simultaneamente, pode ocorrer à injeção de partículas virais, em especial os vírus do grupo geminivírus. Em plantas jovens, o vírus infecta a planta e ao mesmo tempo é capaz de paralisar o seu crescimento, com perdas que variam entre 40 à 70 %. O vírus possibilita ainda, a perda do valor comercial nos frutos, por meio do amadurecimento desuniforme e a perda da atratividade pelo consumidor final (FRANÇA et al., 2000; HAJI et al., 2005).

Segundo França et al. (2000), os danos provocados pela alimentação da mosca-branca são chamados de danos diretos, em que o inseto insere o aparelho bucal e suga a seiva. A retirada da seiva causa modificações fisiológicas na planta, com redução de até 50 % da produtividade da cultura. Atualmente, a mosca-branca é considerada uma ameaça na tomaticultura brasileira, devido a diversos fatores que associados, condicionam uma situação ideal para que se desenvolva. Sua sobrevivência nas entre safras é muito grande pelo elevado número de hospedeiros alternativos, como as plantas cultivadas e as indesejáveis que existem no local. Outro fato é que estes insetos adquirem facilmente um mecanismo de resistência contra as moléculas químicas existentes, que são

utilizadas para a sua repelência. (FANCELLI et al., 2003; ORIANI; VENDRAMIM; VASCONCELOS., 2011).

2.4. Espécies do gênero *Solanum* como fonte de resistência

As espécies silvestres de tomateiro são muito utilizadas como fontes de resistência a artrópodes-praga, sendo as mais utilizadas *S. pennellii*, *S. habrochaites* (RESENDE et al., 2009; GONÇALVES-NETO et al., 2010) e *S. peruvianum* (MARUYAMA et al., 2002; SUINAGA et al., 2004).

O gênero *Lycopersicum* é constituído por sete tipos de tricomas: I, II, III, IV, V, VI e VII. Esta classificação, baseou-se no comprimento e na presença ou ausência de glândulas na extremidade apical. Os principais aleloquímicos que são produzidos nestas glândulas são acilaçúcares presentes no *S. pennellii*, secretados pelos tricoma tipo IV, metilcetona (2-tridecanona) presente no *S. hirsutum* var *glabratum*, secretado pelo tricoma tipo VI e os sesquiterpenos, tendo como o principal o zingibereno, presente no *S. hirsutum* var. *hirsutum*, secretado pelo tricoma tipo IV (ARAGÃO; DANTAS; BENITES, 2002).

O principal acesso, silvestre, para a resistência de pragas com alto teor de acilaçúcar é *S. pennellii*, acesso LA-716, em que demonstrou alta importância na cultura do tomateiro por apresentar altos níveis de resistência a artrópodes-praga, entre elas a mosca-branca (RESENDE et al., 2009; SILVA et al., 2009), traça-do-tomateiro (GONÇALVES- NETO et al., 2010; DIAS et al., 2013) e os ácaros tetraniquídeo (MACIEL; NÍZIO; SILVA, 2009; RESENDE et al., 2008).

O mecanismo de resistência destas plantas a artrópodes-praga pode ser classificado em três grupos: antixenose ou não-preferência, a antibiose e a tolerância. Na antixenose, a praga, por algum motivo, não prefere a planta para se alimentar, ovipositar ou se desenvolver. Na antibiose, a praga se alimenta da planta normalmente, mas essa acaba provocando alterações no desenvolvimento

da praga. Entre os efeitos da antibiose os principais são prolongamento do ciclo, mortalidade das fases jovens, redução da fecundidade e alteração na razão sexual (FANCELLI et al., 2003; GALLO et al., 2002; LUCINI et al., 2015).

2.5. Acilaçúcares

São poliésteres de açúcares, principalmente de glicose e sacarose, que apresentam cadeia acila, variando de 2 a 16 átomos de carbono. São produzidos nas glândulas secretoras dos tricomas de muitas plantas solanáceas, incluindo o tomate (*Solanum lycopersicum*). Em particular, o *S. pennellii* acumula enorme quantidade de acilaçúcares, até 20 % de peso seco. Os ésteres de sacarose ou sucroésteres, são compostos anfifílicos, atóxicos, compatíveis com a pele e digestíveis (KIM et al., 2012).

A estrutura da acilglicose pode ser representada desde um monoéster a um pentaéster de glicose (Glc), apresentando três ou mais cadeias acila com um número variável de átomos de carbono, como pode ser visto na Figura 3. O mesmo pode ocorrer para a representação da estrutura química da acilsacarose que pode ser desde um monoéster a um poliéster que representa a acetilação total das hidroxilas da molécula. Se a porção apresenta três, quatro, ou cinco cadeias de acilo, é referido como um triéster, tetraéster ou penta éster de açúcares.

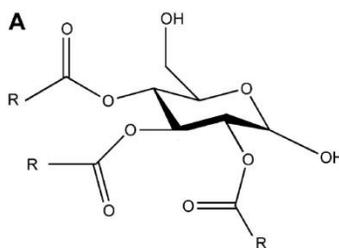


Figura 3 Estrutura química básica da acil glicose

Toscano, Boiça-Júnior e Maruyama (2002), estudando a oviposição da *B. tabaci* biótipo *B* em acessos LA-716 (acesso com alto teor de acilaçúcar), constataram que o acesso apresentou resistência do tipo não-preferência ou antixenose para a oviposição do inseto. De acordo, com esses pesquisadores, os tricomas presentes na superfície dos folíolos podem provavelmente promover a resistência. No entanto, resultados semelhantes foram encontrados anteriormente por Fancelli e Vendramim (2002), que observaram que o acesso LA-716 e dessa forma, apresentou elevada resistência do tipo antixenose para a *B. tabaci* tanto para a oviposição como no desenvolvimento de ninfas. Os estudiosos descartam a possibilidade de haver o mecanismo de antibiose, devido a influência na viabilidade das ninfas.

Resende et al. (2008), ao estudarem a espécie selvagem *S. pennellii* LA-716, verificaram que a mesma frente ao ácaro *T. evansi*, apresenta uma resistência do tipo não preferência, frente a esta linhagem. Esta repelência está correlacionada ao fato de que a espécie apresenta uma alta concentração do aleloquímico acilaçúcar.

Silva et al., (2008) sintetizaram três tipos de acilaçúcares, e constataram a ação inseticida dos mesmos contra a mosca-branca, e concluíram que estes compostos, apresentaram eficiência contra a ovoposição de *Bemisia tabaci*.

Dias et al. (2013), constaram que os genótipos F_2 selecionados para alto teor de acilaçúcar (AA) foram mais eficazes em diminuir os danos da traça-do-tomateiro, com resultados semelhantes para espécie selvagem LA-716, sendo promissores para a continuação do programa de melhoramento.

2.6. Zingibereno

O zingibereno é um sesquiterpeno (Figura 4). Foi detectado nos acessos de *S. habrochaites* var. *hirsutum* PI-126445 (CARTER; SACALIS; GIANFAGNA; 1989) e PI- 127826 (FREITAS et al., 2000). Seu efeito sobre alguns artrópodes-praga já é conhecido: *Tetranychus urticae* (JR-GOOD; SNYDER, 1988), sobre *Leptinotarsa decemlineata* (CARTER; SACALIS; GIANFAGNA, 1989), e sobre *Spodoptera exigua* (EIGENBRODE; TRUMBLE, 1993).

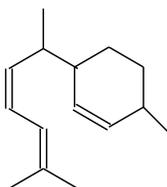


Figura 4 Fórmula estrutural do zingibereno

O zingibereno, além de ser encontrado em espécies selvagem de tomate, também é encontrado no óleo essencial de gengibre (ANDRADE, 2012).

2.7. Maneiras alternativas de controle de pragas

A crescente preocupação da sociedade em relação aos efeitos colaterais dos agrotóxicos, como a toxicidade para os aplicadores, poluição ambiental e a presença de resíduos em alimentos, tem incentivado os pesquisadores a desenvolverem estudos com novas táticas de controle alternativo de pragas, como o uso de inseticidas de origem vegetal (ALMEIDA et al., 2004; TAVARES; VENDRAMIM, 2005).

Os compostos naturais têm sido utilizados como modelo para pesticidas. Esses apresentam algumas vantagens em relação aos sintéticos, como a

possibilidade de gerar novos compostos que os patógenos ainda não são capazes de inativar, serem menos concentrados e, conseqüentemente, menos tóxicos, serem biodegradados rapidamente, possuírem um amplo modo de ação e derivados de recursos renováveis (COIMBRA et al., 2006). No metabolismo secundário das plantas há formação de uma grande diversidade de compostos orgânicos, que despertam grande interesse devido às propriedades biológicas, que os mesmo exercem. Os metabolitos secundários, não apresentam relação direta no desenvolvimento da planta, mas apresenta função de fitoproteção, atração de polinizadores e adaptação ambiental (TAIZ; ZEIGER, 2004).

2.8. Óleos essenciais

Dentre os compostos produzidos pelo metabolismo secundário encontram-se os óleos essenciais, em que eles apresentam importância terapêutica e econômica. No entanto, representam a segunda classe de compostos naturais, possuindo assim, grande quantidade de compostos ativos (OLIVEIRA, 2015).

São misturas complexas de substâncias voláteis, produzidas naturalmente, caracterizadas pelo seu forte odor, lipofílicas porém, a temperatura ambiente se apresentam na forma de líquido oleoso. São compostos instáveis, principalmente à luz, umidade, calor, ar e a substâncias oxidantes e redutoras (SIMÕES et al., 2007).

Dependendo da família de plantas em interesse, os óleos essenciais podem ser formados em diferentes órgãos secretores como canais oleíferos, pelos glandulares, bolsas lisígenicas e células parenquimáticas diferenciadas. Os óleos essenciais podem ser encontrados em todas as partes destas plantas: rizomas (gengibre), folhas (capim cidreira, hortelã, louro), flores (rosas,

laranjeira), casca dos caules (canelas), madeiras (candeia, pau-rosa), frutos (anis-estrelado, funcho e erva-doce) e sementes (noz-moscada (SIMÕES et al., 2007).

A International Organization for Standardization (ISO) define os óleos essenciais, como mistura de compostos, sendo obtida de diferentes partes das plantas, e podem ser extraídos por métodos como hidrodestilação, destilação ao araste de vapor d' água e a prensagem, em que este último muito utilizado para a extração de pericarpos de frutos cítricos.

Vários fatores ambientais podem afetar a composição química dos óleos essenciais, como o índice pluviométrico, a temperatura, a sazonalidade, o tipo de solo, a altitude e ciclo vegetativo da planta. Além de fatores ambientais, alguns procedimentos de processamento podem afetar diretamente sua composição química, observemos alguns exemplos: a época de colheita, tipo de adubação e a secagem do material vegetal (BANDONI; CZEPAK, 2008; GOBBO-NETO; LOPES, 2007).

Os constituintes dos óleos essenciais são formados pela via do chiquimato e do acetato, formando os fenilpropanoides e os terpenos, respectivamente, como representado na Figura 5. Os compostos presentes nos óleos essenciais têm como estrutura básica composta de carbono, hidrogênio e oxigênio. São misturas complexas de compostos orgânicos como os hidrocarbonetos terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas e em alguns casos compostos sulfurados. Na grande maioria são caracterizados por dois ou três componentes majoritários, havendo outros em menores teores, existindo também alguns em concentrações tão baixas que são considerados traços. A composição total pode variar de 20 a 60 constituintes em concentrações bem distintas. (BANDONI; CZEPAK, 2008).

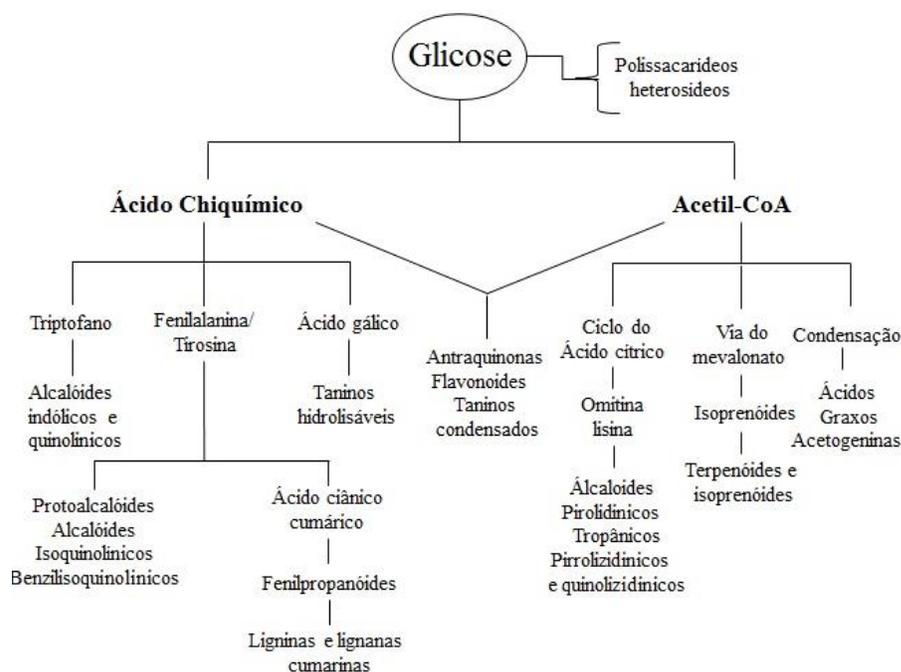


Figura 5 Rota metabólica de formação dos metabólitos secundários

Os fenilpropanóides são caracterizados por apresentarem em sua estrutura química um anel benzênico com uma cadeia lateral de três carbonos e os terpenos apresentam duas ou mais moléculas do isopreno (2-metil-1,3-butadieno) como mostrado na Figura 6.

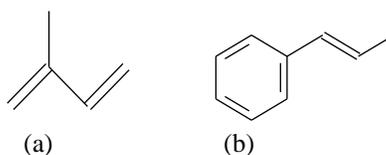


Figura 6 Estruturas químicas dos monômeros básicos dos óleos essenciais (a) isopreno (b) fenilpropanóides

A aplicabilidade dos óleos essenciais é muito vasta, pois varia de região para região, dessa forma dependem da disponibilidade da planta e a eficácia da mesma frente aquele local, dentre outros fatores. Os óleos essenciais são

considerados fontes naturais para o desenvolvimento de novos produtos, existindo uma grande variação de espécies vegetais que ainda não foram estudadas e podem apresentar importância.

Existe uma gama de estudos que confirmam o potencial biológico dos óleos essenciais como: anti-inflamatório, antibacteriano, antifúngico, inseticida, alopático, antioxidante, entre outros. Sendo largamente empregados por suas propriedades já confirmadas na natureza (OLIVEIRA, 2015).

2.8.1. Gengibre

O gengibre (*Zingiber officinale*) é uma planta asiática pertencente à família Zingiberaceae, herbácea, rizomatosa, perene, possui raízes adventícias e folhas dísticas, sendo as basilares reduzidas, brácteas florais obovadas, cada uma envolvendo somente uma flor. A planta pode chegar a 1,5 m, sendo que a parte comercial do vegetal são os rizomas (Figura 7) (LORENZI; MATOS, 2002).

Sua utilização é muito diversa, podendo ser matéria-prima no preparo de bebidas, condimento, indústria de perfumaria e como remédio na medicina popular (ANDRADE; SILVA, 2004). A raiz possui propriedades carmitivas, digestivas, sudoríficas, antigripais e estimulantes (GRIEVE, 2008).

Nos rizomas encontram-se os óleos essenciais, cumarinas e alguns de seus derivados como resinas, amido, substâncias terpenóides e sais minerais, além de uma substância denominada metoxicinamato de etila que apresenta um grande poder fungicida (LORENZI; MATOS, 2002).

De acordo, com estudos de Martins et al. (2000), o óleo essencial de gengibre apresenta como constituintes majoritários o gingerol, β -bisaboleno, zingerona, citral, canfeno, cineol e zingibereno, sendo esta última substância de grande relevância em estudos com artrópodes-praga.



Figura 7 Aspecto geral dos rizomas de gengibre

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COMÉRCIO DE SEMENTES E MUDAS. **Tomate lidera crescimento e lucratividade no setor de hortaliças**. Campinas, 2010. Disponível em: <<http://www.abcsem.com.br/releases/284/tomate-lidera-crescimento-e-lucratividade-no-setor-de-hortalicas->>. Acesso em: 15 dez. 2015.

ALMEIDA, S. A. et al. Atividade inseticida de extratos vegetais sobre *Callosobruchus maculatus* (Fabr., 1775) (Coleoptera: Bruchidae). **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 10, n. 1, p. 67-70, jan./mar. 2004.

ALVARENGA, M. A. R. **Tomate**: produção em campo, em casa de vegetação e em hidroponia. 2. ed. Lavras: UFLA, 2013. 457 p.

ANDRADE, M. A. et al. Óleos essenciais de *Cypopogon nardus*, *Cinnamomun zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 399-408, abr./jun. 2012.

ANDRADE, V.; SILVA, J. Caracterización de *klebsiella pneumoniae* productora de la-lactamasamSHV-5, em uma unidade de cuidactos intensivos. **Salud Pública de México**, Morelos, v. 46, n. 6, p. 524-528, 2004.

ARAGÃO, C. A.; DANTAS, B. F.; BENITES, F. R. G. Efeito de aleloquímicos em tricomas foliares de tomateiro na repelência a acaro (*Tetranychus urticae* Koch.) em genótipos com teores contrastantes de 2-tridecanona. **Acta Botânica Brasileira**, Feira de Santana, v. 16, n. 1, p. 83-88, 2002.

ATHIAS-HENRIOT, C. Phytoseiidae et Aceosejidae (Acarina, Gamasina) d'Algérie. I. Genres *Blattisocius* Keegan, *Iphiseius* Berlese, *Amblyseius* Berlese, *Phytoseius* Ribaga, *Phytoseiulus* Evans, Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de l'Afrique du Nord, Alger, Algérie, v. 48, p. 319-352, 1957.

BANDONI, A. L.; CZEPAK, M. P. **Os recursos vegetais aromáticos no Brasil**: seu aproveitamento industrial para a produção de aromas e sabores. Vitória: EDUFES, 2008. 623 p.

CAMARGO, L. S. **As hortaliças e seu cultivo**. 3. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1992. 253 p. (Série Técnica, 6).

CARTER, C. D.; SACALIS, J. N.; GIANFAGNA, T. J. Zingiberene and Resistance to Colorado Potato Beetle in *Lycopersicon hirsutum* f. *hirsutum*. **Journal Agriculture Food Chemistry**, Washington, v. 37, n. 1, p. 206-210, Jan. 1989.

COIMBRA, J. L. et al. Toxicidade de extratos vegetais a *Scutellonema bradys*. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 7, p. 1209-1211, jul. 2006.

DIAS, D. M. et al. Selection of processing tomato genotypes with high acyl sugar content resistant to the tomato pinworm. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 12, n. 1, p. 381-389, Feb. 2013.

EIGENBRODE, S. D.; TRUMBLE, J. T. Antibiosis to beet armyworm (*Spodoptera exigua*) in *Lycopersicon* accessions. **HortScience**, Alexandria, v. 28 n. 9, p. 932-934, Sept. 1993.

FANCELLI, M. et al. Atratividade e preferência para oviposição de *Bemisia tabaci* (Gennadius) (Hemiptera: Aleyrodidae) biótipo B em genótipos de tomateiro. **Neotropical Entomology**, Londrina, v. 32, n. 2, p. 319-328, Apr./ June 2003.

FANCELLI, M.; VENDRAMIM, J. D. Development of *Bemisia tabaci* (GENNADIUS, 1889) biotype B on *Lycopersicon* spp. genotypes. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 4, p. 665-669, 2002.

FERREIRA, S. M. R. **Características de qualidade do tomate de mesa (*Lycopersicon esculentum* Mill) cultivado nos sistemas convencional e orgânico comercializado na região metropolitana de Curitiba**. 2004. 249 p. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Database results**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>. Acesso em: 18 ago. 2015.

FRANÇA, F. H. et al. Manejo integrado de pragas. In: SILVA, J. B. C. da; GIORDANO, L. B. **Tomate para processamento industrial**. Brasília: EMBRAPA, 2000. p. 37-59.

FREITAS, J. A. de. et al. Métodos para a quantificação do zingibereno em tomateiro, visando à seleção indireta de plantas resistentes a artrópodes-praga. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 22, n. 4, p. 943-949, 2000.

GALLO, D. et al. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002. p. 920. (FEALQ, 10).

GOBBO-NETO, L.; LOPES, N. P. Plantas medicinais: fatores de influencia no conteúdo de metabólitos secundários. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 374-381, mar./abr. 2007.

GONÇALVES-NETO, A. C. et al. Resistência à traça-do-tomateiro em plantas com altos teores de acil-açúcares nas folhas. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 28, n. 2, p. 203-208, abr./jun. 2010.

GRIEVE, M. A. **Modern herbal**. Disponível em: <<http://www.botanical.com/botanical/mgmh/mgmh.htm>>. Acesso em: 20 out. 2015.

GULLAN, P. J.; CRANSTON, P. S. **Os insetos**: um resumo de entomologia. São Paulo: Roca, 2008. 440 p.

HAJI, F. N. P. et al. **Manejo da mosca-branca na cultura do tomate**. Brasília: EMBRAPA, 2005. p. 16. (Circular Técnica, 81).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento dos sistemas da produção agrícola**: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Brasília, 2015. 83 p. (LSPA, v. 29, n. 1).

JR-GOOD, D. E.; SNYDER, J. C. Seasonal variation of leaves and mite resistance of *Lycopersicon* interespecific hybrids. **HortScience**, Alexandria, v. 23, n. 5, p. 891-894, 1988.

KENNEDY, G. G. Tomato, pests, parasitoids, and predators: tritrophic interactions involving the genus *Lycopersicon*. **Annual Review Entomology**, Palo Alto, v. 48, p. 51-72, Jan. 2002.

KIM, J. et al. Striking natural diversity in glandular trichome acylsugar composition is shaped by variation at the acyltransferase2 locus in the wild tomato *solanum habrochaites*. **Genome Analysis**, v. 160, n. 4, p. 1854-1870, Dec. 2012.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil**: nativas e exóticas cultivadas. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

LUCINI, T. et al. Acylsugar and the role of trichomes in tomato genotypes resistance to *Tetranychus urticae*. **Arthropod-Plant Interactions**, v. 9, n. 1, p. 45-53, Feb. 2015.

MACIEL, G. M.; NÍZIO, D. A. C.; SILVA, V. A. Resistência mediada por aleloquímicos de genótipos de tomateiro à mosca-branca e ao ácaro-rajado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 10, p. 1262-1269, out. 2009.

MALUF, W. R. et al. Higher glandular trichome density in tomato leaflets and repellence to spider mites. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 9, p. 1227-1235, set. 2007.

MARTINS, A. M. B. **Programa de prevenção e controle de pragas em tomate**. Disponível em: <http://www.agrodefesa.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=77>. Acesso em: 15 ago. 2014.

MARTINS, E. R. et al. **Plantas medicinais**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 220 p.

MARUYAMA, W. I. et al. Resistência de genótipos de tomateiro ao ácaro rajado. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 3, p. 480-484, set. 2002.

MORAES, G. J. de.; FLECHTMANN, C. H. W. **Manual de acarologia: acarologia básica e ácaros de plantas cultivadas no Brasil**. Ribeirão Preto: Editora Holos, 2008. 308 p.

NTALLI, N. G.; CABONI, P. Botanical nematicides: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 40, p. 9929-9940, Oct. 2012.

OLIVEIRA, C. M. de. **Caracterização química, atividade antibacteriana, antitumoral e ensaios antioxidantes do óleo essencial das folhas e flores de *Callistemon viminalis***. 2015. 111 p. (Dissertação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

ORIANI, M. A. de G.; VENDRAMIM, J. D.; VASCONCELOS, C. J. Biology of *Bemisia tabaci* (Genn.) B biotype (Hemiptera, Aleyrodidae) on tomato genotypes. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 68, n. 1, p. 37-41, Jan./Feb. 2011.

RESENDE, J. T. V. de. et al. Resistance of tomato genotypes with high level of acylsugars to *Tetranychus evansi* Baker & Pritchard. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 65, n. 1, p. 31-35, Jan./Feb. 2008.

RESENDE, J. T. V. de. et al. Resistance of tomato genotypes to the silverleaf whitefly mediated by acylsugars. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 27, n. 3, p. 345-348, Sept. 2009.

SATO, M. E. et al. Seleções para resistência e suscetibilidade, detecção e monitoramento da resistência de *Tetranychus urticae* ao acaricida clorfenapir. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 1, p. 89-95, 2007.

SILVA, A. C.; CARVALHO, G. A. Manejo integrado de pragas. In: ALVARENGA, A. R. **Tomate**: produção em campo, em casa-de-vegetação e em hidroponia. Lavras: Editora UFLA, 2004. p. 309-366.

SILVA, V. F. et al. Caracterização e avaliação de acilaçúcar sintético no comportamento da mosca-branca *Bemisia tabaci* (Gennadius, 1886) biótipo B(Hemiptera: Aleyrodidae) em tomateiro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1408-1412, Sept./Oct. 2008.

SILVA, V. F. et al. Resistência mediada por aleloquímicos de genótipos de tomateiro à mosca-branca e ao ácaro-rajado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 9, p. 1262-1269, 2009.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia**: da planta ao medicamento. 6. ed. Porto Alegre: UFSC/UFRGS, 2007. 1104 p.

SUINAGA, F. A. et al. Resistência por antibiose de *Lycopersicon peruvianum* a traça do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 2, p. 281-285, abr./jun. 2004.

TAIZ, I.; ZEIGER, E. Metabólitos secundários e defesa vegetal. In: TAIZ, I.; ZEIGER, E. (Ed.) **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artimed, 2004. p. 309-332.

TAVARES, M. A. G. C.; VENDRAMIM, J. D. Bioatividade da Erva-de-Santa-Maria, *Chenopodium ambrosioides* L., sobre *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, Londrina, v. 34, n. 2, p. 319-323, Mar./Apr. 2005.

TOSCANO, L. C.; BOIÇA-JÚNIOR, A. L.; MARUYAMA, W. I. Non-preference of whitefly for oviposition in tomato genotypes. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 4, p. 677-681, Oct./Dec. 2002.

VILLAS BÔAS, G. L. et al. Avaliação da preferência de *Bemisia argentifolii* por diferentes espécies de plantas. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 19, n. 2, p. 130-134, jul. 2001.

Capítulo 1

Caracterização química e avaliação da atividade acaricida dos óleos essenciais de gingibre fresco e seco no controle de pragas

1. INTRODUÇÃO

O tomateiro, *Solanum lycopersicum*, é a segunda hortaliça mais cultivada no mundo. A demanda pelo fruto tem crescido constantemente para o consumo *in natura* e de produtos industrializados, devido à grande aceitação e da ampla utilização do fruto por características como seu grande valor nutricional, grande quantidade de vitamina B e C, ferro, fósforo, aminoácidos essenciais entre outros (ALVARENGA, 2013).

Porém, existe um grande entrave da cultura que é a grande suscetibilidade as pragas, que causam grandes prejuízos econômicos (KENNEDY, 2003). Entre os artrópodes-praga que atacam a cultura do tomateiro encontra-se o ácaro rajado, *Tetranychus urticae* Koch (Acari: Tetranychidae), praga que é considerada de grande importância, pois encontra-se desde a fase de ninfas à adultos, sugando todo conteúdo celular, o que causa o amarelecimento, necrose e queda de folhas resultando em perdas econômicas de maneira significativas. A principal forma de controle é a química, por meio dos agrotóxicos, e quando se tem casos extremos de infestação, as aplicações podem chegar a três pulverizações semanal, levando a 36 pulverizações por ciclo da cultura, acarretando a elevação de custos da produção e também os riscos de contaminação dos produtores, consumidores e meio ambiente (SUNAGA et al., 2004).

A busca de novas formas de controle para os artrópodes-praga, devido aos problemas relacionados com os agroquímicos vem instigando o desenvolvimento de novas pesquisas. Desta maneira, nos últimos anos aumentou o número de estudos com o intuito de encontrar maneiras alternativas do controle, sendo as plantas a maior inspiração desde a antiguidade, pois elas são uma fonte natural de compostos biologicamente ativos.

Dentre os produtos naturais destacam-se os óleos essenciais, que são formados por substâncias voláteis e lipofílicas, extraídas dos vegetais por diferentes técnicas, que despertam o interesse, por sua vasta aplicabilidade biológica como antimicrobianas, antifúngicos, antitumorais, inseticida entre outros (SIMÕES et al., 2007). Assim, os óleos essenciais podem ser considerados fontes naturais para o desenvolvimento de novos produtos, principalmente pela grande riqueza e diversidade encontrada na flora brasileira, que ainda não foi completamente estudada, sendo uma alternativa bastante promissora para a descoberta de novos produtos ou compostos químicos que apresente potencial acaricida.

Diante disso objetivou-se analisar a composição química do óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*), nas formas fresca e seca, e avaliar a atividade acaricida sobre o ácaro rajado (*Tetranychus urticae*).

1. MATERIAL E MÉTODOS

1.1. Obtenção e Preparação do Material Vegetal

Os rizomas de *Zingiber officinale*, foram adquiridos no comércio de Lavras-MG, Brasil. Estes foram picados e divididos em duas frações, uma foi levada a estufa de secagem ventilada a 37°C e a outra empregada como matéria fresca.

A cidade de Lavras-MG, localiza-se no sul do estado de Minas Gerais (Brasil), 21°14'S, longitude 45°00'W Gr e 918 m de altitude.

1.2. Extração do Óleo Essencial

As extrações foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Federal de Lavras-UFLA. O método empregado foi o de hidrodestilação, utilizando o aparelho de Clevenger modificado. Foram pesados 600 g do material vegetal e estes submetidos ao processo de extração durante o período de 2 horas (BRASIL, 2010). Decorrido este tempo, o óleo foi separado do hidrolato por centrifugação, utilizando uma centrífuga de bancada de cruzeta horizontal (Fanem Baby®I Modelo 206 BL) a 965,36 x G por 5 min. Após a separação do óleo o mesmo foi armazenado em um frasco âmbar escuro e levado à refrigeração. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

1.3. Determinação da Umidade

Paralelamente às extrações, foi realizado o teste da umidade, de acordo com Pimentel et al. (2006) para posterior cálculo do rendimento das extrações. Foram utilizados 5 g de cada material vegetal (folhas frescas e galhos frescos) colocados em 50 mL de ciclohexano em um balão de vidro de fundo redondo com capacidade de 250 mL, o qual foi acoplado a um condensador com coletor de vidro graduado do tipo Dean Stark (trap para destilação). O balão foi aquecido ($100 \pm 5^\circ\text{C}$) com o auxílio de uma manta aquecedora. Após 2 horas, o volume de água presente no material vegetal foi quantificado. A umidade foi calculada considerando-se o teor de água contido em 100 g da amostra.

1.4. Quantificação dos Constituintes Químicos

A análise qualitativa e quantitativa do óleo essencial foi realizada na Universidade Federal de Sergipe. Sendo que, a análise qualitativa foi feita por

cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM-Shimadzu, modelo QP 5050A). Utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida (30m X 0,25 mm) com fase ligada DB5 (0,25 μm de espessura do filme), hélio como gás de arraste com o fluxo de 1,0 mL/mim, a temperatura foi programada mantendo 50°C por 1,5 mim, seguindo de um aumento de 4°C/mim até atingir 200°C, depois de 10°C, até atingir 250°C e a temperatura do detector (ou interface) de 280°C; o volume da amostra injetada foi de 0,5 μL em acetato de etila; taxa de partição do volume injetado de 1:100 e a pressão da coluna de 64.20 kPa. As condições do espectrômetro de massa foram: detector de varredura 1.000; intervalo de varredura 0,5 fragmento e fragmentados detectados na faixa de 40 a 500 Da.

A identificação dos constituintes foi realizada com base na comparação dos índices de retenção da literatura (ADAMS, 2007). Para o índice de retenção foi utilizado a equação de Van den Dool e Kratz (1963) em relação à série homóloga de n-alcenos ($n\text{C}_8$ - $n\text{C}_{18}$) e fazendo a extrapolação para C_{19} e C_{20} . Também foram utilizadas bibliotecas do equipamento NIST107 e NIST21, que permite a comparação dos espectros com aqueles existentes nas bibliotecas.

Na análise quantitativa foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu CG-17^a equipado com detector por ionização de chamas (DIC), com uma coluna capilar DB5. A programação da coluna foi a uma temperatura inicial de 40°C até 240°C; temperatura do injetor: 220°C; temperatura do detector: 240°C; gás carregador nitrogênio (2.2 mL mim^{-1}); taxa de split 1:10; volume injetado 1 μL (1% de solução em diclorometano) e pressão da coluna de 115kPa, sendo que a quantificação de cada constituinte obtida por meio da normalização de áreas(%).

1.5. Testes Biológicos com Ácaro Rajado (*Tetranychus urticae*)

Os testes biológicos com o *Tetranychus urticae* foram realizados no Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Hortaliças (NPH) da Universidade Estadual do Centro-Oeste, no *Campus* CEDETEG, localizada na cidade de Guarapuava-PR.

1.5.1. Obtenção da criação

Inicialmente, foram coletados indivíduos de *T. urticae* no campo experimental da Universidade Estadual do Centro-Oeste- UNICENTRO, *Campus* CEDETEG, Guarapuava-PR, aonde foram devidamente identificados.

Após a confirmação da espécie, foi iniciada uma criação estoque, em uma sala climatizada à $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, com uma fotofase de 12 horas, em que os ácaros foram mantidos e multiplicados em plantas de feijão de porco (*Canavalia ensiformis* DC.), cultivadas em vasos com capacidade de 5L, irrigando-se diariamente.

Os vasos contendo as plantas de feijão de porco, juntamente com os ácaros foram substituídos por plantas novas à medida que as plantas fossem sendo colonizadas pelos ácaros, por esta consequência apresentavam sintomas intensos de ataques ou início de senescência. Essa substituição foi realizada colocando as plantas com alto nível de infestação de ácaro, sobre as plantas novas, sem interrupção da criação.

A partir da criação estoque, iniciou-se uma criação programada. Nessa, 10 ácaros adultos (3 machos e 7 fêmeas), foram mantidos em folíolos individuais do feijão de porco, mantidos em bandejas plásticas com a face inferior voltada para cima, e sobre uma esponja umedecida com água destilada. Os ácaros adultos foram mantidos nos folíolos por um período de 24 horas;

decorrido este tempo os mesmos foram retirados, permanecendo apenas os ovos. Para a renovação e preparo de novas bandejas, os folíolos antigos em estágio de senescência foram colocados sobre folíolos novos, assim permitindo a passagem dos ácaros. O experimento foi realizado em uma câmara climatizada do tipo BOD, com temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, umidade $70\pm 10\%$ e com um fotoperíodo de 12 horas.

1.5.2. Teste de resistência ao ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

A resistência ao ácaro *T. urticae* foi quantificada por meio do bioensaio proposto por Weston e Snyder (1990), com modificações. Os ácaros utilizados para o bioensaio foram coletados da criação estoque. O bioensaio teve seu início após 45 dias da semeadura das mudas de tomate (*Solanum lycopersicum* var. redenção), sem resistência natural. Decorridos este tempo os folíolos foram cortados com um diâmetro de 15 mm, aonde foram pulverizados com os óleos essenciais (fresco e seco) nas concentrações de 100, 250, 500, 750 e $1000 \mu\text{L L}^{-1}$, diluídos em H_2O e Tween 80. Como testemunha positiva utilizou-se a espécie silvestre *Solanum habrochaites* var *hirsutum* (espécie com alto teor de zingibereno) e como controle negativo (*Solanum lycopersicum* var. redenção) pulverizado com H_2O .

Os folíolos de cada material foram fixados com o auxílio de uma tachinha metálica (9 mm de diâmetro) em uma folha de papel offset, sobre uma placa de isopor, constituindo assim uma repetição. Em cada folíolo foram transferidos para o centro da tachinha, com o auxílio de um pincel fino dez ácaros fêmeas provenientes da criação. Após mediu-se a distância média percorrida (mm) pelos ácaros sobre a superfície de cada folíolo, considerando zero os ácaros que não saíram da tachinha e os demais valores com base do centro da tachinha até a maior distância percorrida pelo ácaro no folíolo, sendo a

distância máxima percorrida de 15 mm. As distâncias foram medidas após 20, 40 e 60 minutos. A distância percorrida pelos ácaros é um indicativo de resistência, quanto menor a distância percorrida maior nível de resistência.

1.5.3. Comportamento de alimentação e oviposição

Foram realizados em placas de Petri (60 mm de diâmetro), preenchidas com uma espuma umedecida com água destilada. Sobre a espuma, foi inserido, individualmente um disco foliar de 15mm de diâmetro, sobre cada folíolo foi inserida uma fêmea adulta de aproximadamente 15 dias, (provenientes da criação programada), aonde foram transferidas com o auxílio de um pincel de cerdas finas e um estereomicroscópio. Posteriormente os discos foliares foram pulverizado com óleos essenciais de gengibre nas concentrações de 250 e 500 $\mu\text{L L}^{-1}$ (fresco), e 500 e 750 $\mu\text{L L}^{-1}$ (seco). Como testemunha negativa utilizou-se água e positiva *Solanum lycopersicum* var. *hirsutum*. As fêmeas foram mantidas durante 24 horas e após este tempo, contabilizou o número de ácaros vivos e número de ovos depositados sobre cada disco.

O experimento foi realizado inteiramente casualizado com 6 tratamentos (óleos essenciais de gengibre nas concentrações de 250 e 500 $\mu\text{L L}^{-1}$, (fresco) e 500 e 750 $\mu\text{L L}^{-1}$, (seco), tendo duas testemunhas: negativa (água) e a positiva (*Solanum habrochaites* var. *hirsutum*), e 40 repetições. O conjunto de placas foi mantido em uma câmara climatizada do tipo BOD com a temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, umidade de $70\pm 10\%$ e fotoperíodo de 12 horas.

1.6. Análise estatística

Os dados obtidos da corrida do ácaro foram submetidos ao teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Quanto ao teste de mortalidade e

oviposição foram analisados pelo teste de Scott-Knot ao nível de 5% de probabilidade. As análises foram realizadas pelo software SISVAR (FERREIRA, 2008).

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Determinação da Umidade e do Rendimento das Extrações dos Óleos Essenciais

Os resultados obtidos para o teor de umidade do óleo essencial dos rizomas de gengibre fresco (GF) e seco (GS) e o rendimento das extrações dos óleos essenciais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Teores de umidade e rendimento dos óleos essenciais de gengibre fresco e seco, %p/p BLU (base livre de umidade)

Óleo essencial	Teor de umidade (%)	Rendimento (%)
Gengibre Fresco	77,630 ^a	0,176 ^a
Gengibre Seco	0,000 ^b	0,307 ^b

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Analisando os dados da Tabela 1, verifica-se que houve diferença entre os resultados de rendimento dos óleos essenciais (OEs). Provavelmente, este fato ocorreu devido à alta porcentagem de água presente no gengibre fresco, o que não ocorreu com o gengibre seco, que apresentou maior rendimento.

Melo, Radunz e Melo (2004) avaliando a eficiência de diferentes processamentos com base no rendimento dos OEs, encontrou um rendimento de óleo essencial para o gengibre seco de 1,9%, valor bastante superior quando comparado ao encontrado neste trabalho. Maia, Bovi e Duarte (1991), pesquisando o óleo essencial de gengibre seco, encontrou um rendimento de 0,560%, valor mais próximo ao encontrado no presente trabalho.

Burt (2004) atribui a fatores como a época de colheita, tipo de solo, clima da região, tempo de secagem, umidade do ar no dia da colheita e tempo de estocagem antes da extração, essas variações interferiram no rendimento do óleo essencial de uma mesma espécie. Pereira et al. (2007), reportam que os rendimentos de óleo essencial de gengibre são muito variados compreendendo uma faixa muito ampla que vai de 0,2 à 2,7%, dados que corroboram com aqueles encontrados neste trabalho.

Dabague et al. (2011), realizaram um estudo com a extração do óleo essencial de gengibre à temperatura ambiente de secagem, durante 60 dias e não verificaram diferença entre os rendimentos. Andrade et al. (2012), ao estudarem o óleo essencial de gengibre fresco encontraram um rendimento de 0,460%, valor superior ao encontrado neste trabalho. No entanto, o teor de umidade encontrado foi de 78,00%, corroborando com os dados aqui encontrados.

2.2. Caracterização Química e Quantificação dos Constituintes Químicos dos Óleos Essenciais

A caracterização e quantificação química dos constituintes presentes nos óleos essenciais estão descritas a seguir.

2.2.1. Óleo essencial de gengibre fresco

Pelos dados descritos na Tabela 2, observa-se que foram detectados 28 picos, sendo apenas 10 identificados, tendo como componentes majoritários os monoterpenos oxigenados geranial(**a**) representando 42,107%, neral(**b**) com 27,665%, 1,8-cineol(**c**) com 5,526% e o monoterpeno bicíclico canfeno(**d**) com 4,099% (Figura 1).

Tabela 2 Composição química do óleo essencial dos rizomas de gengibre fresco

Pico	IR Exp.	IR Lit.	Composto	%
1	924	932	α -Pinoeno	0,834
2	938	946	Canfeno	4,10
3	967	-	NI	0,19
4	974	-	NI	0,16
5	977	988	Mirceno	0,68
6	1019	-	NI	1,48
7	1021	1026	1,8-Cineol	5,53
8	1086	-	NI	1,29
9	1139	-	NI	0,67
10	1169	-	NI	0,53
11	1181	-	NI	1,25
12	1229	1235	Neral	27,66
13	1258	1264	Geranial	42,11
14	1277	-	NI	0,72
15	1335	-	NI	0,25
16	1366	1359	Acetato Nerila	1,13
17	1382	-	NI	0,25
18	1423	-	NI	0,14
19	1469	1479	ar-Curcumeno	2,59
20	1476	-	NI	0,17
21	1482	1493	α-Zingibereno	1,43
22	1490	-	NI	1,15
23	1494	-	NI	1,44
24			β-	
	1511	1521	Sesquifelandreno	1,94

25	1596	-	NI	0,33
26	1609	-	NI	0,54
27	1630	-	NI	0,15
28	1657	-	NI	1,26
Total detectado				100,00

IR Exp= índice de Kovats experimental, IR Lit= índice de Kovats tabelado (Adams, 2007), %= porcentagem do componente, NI= não identificado.

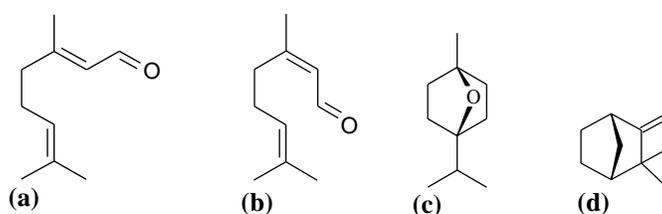


Figura 1 Estruturas químicas dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de gengibre fresco geranial(a), neral(b), 1,8-cineol(c), canfeno(d)

Fernandes (2011), encontrou como constituintes majoritários no óleo de gengibre fresco α -zingibereno (27,14%), geranial (14,06%), nerolidol (13,51%), neral (9,64%), os constituintes foram os mesmos encontrados no presente trabalho, porém as porcentagens encontradas estão bastante distintas, exemplificando a variação existente que óleos essenciais apresentam.

Andrade et al. (2012), pesquisando o óleo essencial de gengibre encontraram como os constituintes majoritários geranial (25,060%), neral (16,470%), 1,8-cineol (10,980) e o canfeno (4,300%), sendo os mesmos constituintes encontrados no presente trabalho.

2.2.2. Óleo Essencial de Gengibre Seco

Pelos dados descritos na Tabela 3, observa-se que foram detectados 36 picos e 25 identificados, sendo que os componentes majoritários foram os

monoterpenos oxigenados, geranial(**a**) representando 29,559%, neral(**b**) com 22,196%, 1,8-cineol(**c**) com 14,897%, fenmeno(**d**) com 9,957% e β -felandreno(**e**) com 4,718% (Figura 2).

Com a secagem do material vegetal observou-se que houve grande diferença entre a composição química dos óleos essenciais. Quando comparam-se os óleos de gengibre fresco e seco verifica-se que na identificação dos compostos foram detectados 28 e 36 picos respectivamente. Os constituintes majoritários encontrados para ambos os óleos essenciais (fresco e seco) foram os mesmos, ocorrendo diferença expressiva no percentual de cada componente encontrado para cada composto especialmente em relação ao α -zingibereno. Provavelmente, esta diferença ocorreu devido ao tipo de secagem, em que o mesmo pode ser volatilizado.

O processo de secagem pode propiciar a transformação e degradação dos constituintes químicos (MELO; RADUNZ; MELO, 2004). Blank et al. (2005), ao analisarem o óleo essencial de *Melissa officinalis* L. demonstraram que o óleo essencial das folhas frescas continha maior teor de neral e geranial do que nas folhas secas, o que contradiz aos dados encontrados por Barbosa (2006) que pesquisou as condições de temperatura de secagem para obtenção do óleo de *Lippia alba*. Segundo este autor contata que variando a temperatura de secagem, ocorre redução dos teores de geranial e neral dos óleos essenciais obtidos das plantas secas quando comparadas com as frescas.

Tabela 3 Composição química do óleo essencial dos rizomas de gengibre seco

Pico	IR Exp.	IR Lit.	Composto	%
1	887	894	Heptanol	0,51
2	913	-	NI	0,13
3	924	921	Triciclono	2,30
4	940	945	Fenmeno	9,96
5	963	-	NI	0,11

6	967	974	β -Pineno	0,45
			6-metil-5-	
7	973	981	Hepten-2-ona	1,78
8	978	988	Mirceno	1,43
9	1015	1020	ρ -Cimeno	0,10
10	1020	1025	β-Felandreno	4,72
11	1022	1026	1,8-Cineol	14,89
12			Acetato de 2-	
	1027	1038	Heptila	0,14
13	1078	1086*	Terpinoleno	0,37
14	1084	-	NI	0,12
15	1086	1095	Linalol	2,03
16	1137	1141	Cânfora	0,16
17	1140	1148	Citronelal	0,73
18	1151	1161	(Z)-isocitral	0,35
19	1162	-	NI	0,15
20	1169	1174	Tepinen-4-ol	0,77
21	1181	1186	α-Terpineol	2,01
22	1189	-	NI	0,14
23	1231	1235	Neral	22,20
24	1261	1264	Geranial	29,56
25	1277	-	NI	0,15
26	1337	-	NI	0,36
27	1336	-	NI	0,24
28	1367	1359	Neril acetato	0,65
29	1383	-	NI	0,16
30	1470	-	NI	1,19
31	1477	-	NI	0,17

32	1482	1481	γ -Curcumeno	0,48
33	1490	-	NI	0,28
34	1495	1484	γ -Amorfenos	0,38
35	1512	1505	β -Bisaboleno	0,71
36	1538	-	NI	0,12
Total Identificado				100,00

IR Exp= índice de Kovats experimental, IR Lit= índice de Kovats tabelado (Adams, 2007), %= porcentagem do componente, NI= não identificado.

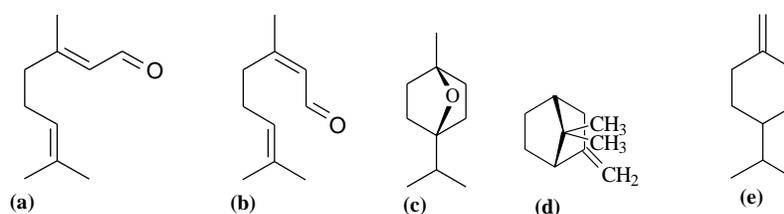


Figura 2 Estruturas químicas dos constituintes majoritários presentes no óleo essencial de gengibre fresco geranial(a), neral(b), 1,8-cineol(c), fencheno(d) e β -felandreno(e)

Jolad (2005), ao analisar o óleo essencial de gengibre seco, verificou redução na concentração dos constituintes presentes no óleo essencial, após o processo de secagem, dados que corroboram com os encontrados neste trabalho. Dabague et al. (2011), concluíram que os constituintes majoritários geranial e neral do óleo essencial de gengibre se mantiveram constantes, quando os rizomas foram submetidos a diferentes dias de secagem, porém observaram redução no teor dos mesmos, após a secagem, corroborando com os dados encontrados neste trabalho.

2.3. Teste de resistência ao ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

As distâncias médias percorridas pelos ácaros, sobre as superfícies dos folíolos, na presença de água e dos óleos essenciais de gengibre seco e fresco estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 Distâncias médias percorridas pelos ácaros *Tetranychus urticae*, após 20, 40, 60 minutos de exposição sobre a superfície abaxial dos folíolos de *Solanum lycopersicum* var. redenção, com os óleos essenciais de gengibre seco e fresco

Óleo Essencial	Concentração $\mu\text{L L}^{-1}$	Distância percorrida em (mm) pelos ácaros nas superfícies dos folíolos		
		20mim	40mim	60mim
H ₂ O	-	10,93 ^a	12,25 ^a	13,18 ^a
<i>S. H</i>	-	1,65 ^b	3,05 ^b	3,50 ^b
G.F	100	10,85 ^a	13,35 ^a	13,58 ^a
G.F	250	7,83 ^{ab}	10,63 ^a	11,20 ^a
G.F	500	7,21 ^{ab}	8,45 ^{ab}	9,78 ^a
G.F	750	9,13 ^a	11,30 ^a	12,01 ^a
G.F	1000	9,68 ^a	12,30 ^a	11,95 ^a
G.S	100	8,90 ^a	8,83 ^{ab}	10,00 ^a
G.S	250	9,95 ^a	13,48 ^a	13,95 ^a
G.S	500	7,64 ^{ab}	11,16 ^a	12,84 ^a
G.S	750	8,29 ^{ab}	10,98 ^a	11,40 ^a
G.S	1000	10,67 ^a	12,02 ^a	12,77 ^a
CV(%)	-	32,07	22,27	20,48

As médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Legenda: *S. H*- *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*, GS- óleo essencial de gengibre seco e GR- óleo essencial de gengibre fresco.

Pelos resultados obtidos verifica-se que os dados diferiram nas distâncias percorridas na superfície do folíolo, quando comparadas com a testemunha *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*, tomate que apresenta alto teor

de zingibereno, ($p > 0,05$). Os folíolos com a aplicação dos óleos essenciais apresentam um efeito nos primeiros 20 minutos sobre a corrida dos ácaros, porém este efeito foi de baixa intensidade. Na análise dos dados da Tabela 4, verifica-se que alguns tratamentos são iguais estatisticamente à testemunha com a aplicação de água, pois quase todos os tratamentos apresentaram-se semelhantes à água. Os tratamentos que apresentaram efeito sobre os ácaros foram o óleo essencial de gengibre fresco nas concentrações de 250 e 500 $\mu\text{L L}^{-1}$ e o óleo essencial de gengibre seco nas concentrações 500 e 750 $\mu\text{L L}^{-1}$. Estes apresentaram melhores resultados, pois se assemelharam a testemunha *Solanum habrochaites* var. *hirsutum* que apresenta zingibereno em seus folíolos.

O óleo essencial de gengibre fresco apresentou melhores resultados quando comparados com o óleo de gengibre seco. Este fato, provavelmente deve estar ligado a concentração do zingibereno, (1,43%, na composição do óleo essencial de gengibre fresco), enquanto que no óleo essencial de gengibre seco não foi detectado a presença deste constituinte.

Com o decorrer do tempo ambos os óleos essenciais não apresentaram atividade frente ao ácaro, inferindo que este fato deva estar associado à composição dos óleos, por serem substâncias voláteis e com o decorrer do tempo ocorre a volatilização e perdem seu efeito.

Nota-se que não houve um ajuste linear dos dados de concentração e distância percorrida pelos ácaros. Nem sempre é o constituinte majoritário que apresenta atividade, mas provavelmente ocorre um efeito sinérgico entre todos os constituintes presentes nos óleos essenciais. Isto ocorre pelo fato dos constituintes ativos do OE estar na proporção correta, ou seja, uma correlação ótima. Para ambos os OEs obtidos, a concentração que proporcionou maior atividade frente ao *Tetranychus urticae* foi à de 500 $\mu\text{L L}^{-1}$, se assemelhando com a testemunha com padrão de eficiência *Hirsutum*.

Lima (2014) analisando o melhoramento de plantas para inserção de conteúdo de zingibereno em plantas de tomateiro, verificou que plantas com alto teor desta substância afetam diretamente a distância percorrida, do ácaro sobre o folíolo.

2.4. Comportamento de oviposição

Analisando os dados descritos na Tabela 5, verifica-se que os óleos essenciais afetaram diretamente a oviposição dos ácaros, e tiveram efeito na mortalidade dos mesmos. Os tratamentos testados resultaram na mortalidade comparada com o testemunha *Solanum habrochaites* var. *Hinstum*, planta que apresenta alta concentração de zingibereno em sua composição, sendo muito utilizada em programas de melhoramento genético (LIMA, 2014; NEIVA, 2013; OLIVEIRA, 2014).

Tabela 5 Porcentagem de mortalidade de ácaros de *T. urticae* e números de ovos por tratamento

Substâncias	Concentração $\mu\text{L L}^{-1}$	% de mortalidade	Nº de ovos
GF	250	72,50 ^a	3,10 ^b
GF	500	87,50 ^a	0,60 ^c
GS	500	60,00 ^a	3,40 ^b
GS	750	87,50 ^a	0,60 ^c
H ₂ O	-	0,00 ^b	22,70 ^a
<i>S. H</i>	-	80,00 ^a	1,10 ^c
CV(%)		36,46	37,84

As médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. Legenda: *S. H*- *Solanum habrochaites* var. *hirsutum*, GS- óleo essencial de gengibre seco e GR- óleo essencial de gengibre fresco

Os óleos essenciais apresentaram mortalidade de aproximadamente 80%, mesmo não apresentando diferença estatística entre si, percebe-se que numericamente os tratamentos de menor concentração apresentaram valores de mortalidade menores. Comparando numericamente os valores de mortalidade encontrados verifica-se que o óleo essencial de gengibre fresco apresenta um melhor desempenho, quando comparado com o óleo essencial de gengibre seco. Outro fato que pode-se chamar atenção é de que o OE de gengibre fresco foi testado em menores concentrações que o OE seco, assim necessita-se de uma menor quantidade do produto para se obter a mesma eficiência que óleo essencial de gengibre seco.

A oviposição foi afetada cerca de 97% nas maiores concentrações e 85% nas menores concentrações. Na oviposição, trata-se de um ótimo resultado, pois além de ter eficiência na mortalidade, o mesmo apresenta influência direta na oviposição.

A atividade acaricida e/ou inseticidas de óleos essenciais de plantas pode estar relacionada com as suas composições químicas. Os componentes de plantas, incluindo γ -terpineno, pulegona, *trans*-anetol, carvacrol, timol, α -terpineno, linalol, eugenol e metil chavicol são conhecidos por serem tóxicos contra muitos insetos e ácaros (ISMAN; WAN; PASSREITER, 2001; PASCUAL-VILLALOBUS; BALLESTA-ACOSTA, 2003; TAPONDJOU et al., 2002).

Oliveira (2014) mostrou que os genótipos com alta concentração de zingibereno, afetavam o número médio de ovos com o aumento da concentração deste aleloquímico, explicando-se assim o efeito causado na oviposição.

Çalmaşur, Irfan e şAhin (2006), testando o efeito dos óleos essenciais das seguintes plantas *Micromeria fruticosa* L., *Nepeta racemosa* L. e *Origanum vulgare* L. todos da família Lamiaceae, verificaram um efeito na mortalidade de ácaros em torno de 18%, na concentração de 0,5 $\mu\text{L L}^{-1}$, apresentando

mortalidade bem abaixo da encontrada no presente trabalho, o que pode estar correlacionado com a diferença na composição química dos óleos essenciais.

3. Conclusão

Os óleos essenciais de gengibre (fresco e seco) apresentaram como constituintes majoritários geranial, neral, 1,8-cineol e canfeno, havendo apenas pequena diferença quantitativa entre eles. O composto zingibereno foi detectado e quantificado somente no óleo essencial de gengibre fresco, com a porcentagem de 1,434%.

As concentrações mais efetivas para a repelência do ácaro foram 250 e 500 $\mu\text{L L}^{-1}$ (gengibre fresco) e 500 e 750 $\mu\text{L L}^{-1}$, (gengibre seco); o efeito de repelência se deu somente nos primeiros 20 minutos.

Verificou-se eficiência na mortalidade dos *T. urticae*, sendo todos os tratamentos iguais estatisticamente ($p < 0,05$), apresentando mortalidade de aproximadamente 80%. A oviposição foi afetada, por ambos os óleos essenciais, sendo que em maiores concentrações obteve-se maior eficiência, comparado com o efeito da testemunha (*Solanum habrochaites* var. *hirsutum*).

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil componentes by gas chromatography/mass spectroscop**. 4th ed. Carol Stream: Allures, 2007. 804 p.

ALVARENGA, M. A. R. **Tomate**: produção em campo, em casa de vegetação e em hidroponia. 2. ed. Lavras: UFLA, 2013. 557 p.

ANDRADE, M. A. et al. Óleos essenciais de *Cypopogon nardus*, *Cinnamomun zeylanicum* e *Zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n. 2, p. 399-408, abr./jun. 2012.

BARBOSA, F. F. Influência da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Lippia alba* (Mill) N. E. Brown. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1221-1225, nov./dez. 2006.

BLANK, A. F. Influência do horário de colheita e secagem de folhas no óleo essencial de melissa (*Melissa officinalis* L.) cultivada em dois ambientes. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, Botucatu, v. 8, n. 1, p. 73-78, jan. 2005.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia brasileira**. 5. ed. Brasília, 2010. v. 1, p. 198-199.

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods. **International Journal of Food Microbiology**, Amsterdam, v. 94, n. 3, p. 223-253, Aug. 2004.

ÇALMAŞUR, Ö.; IRFAN, A.; ŞAHİN, F. Insecticidal and acaricidal effect of three Lamiaceae plant essential oils against *Tetranychus urticae* Koch and *Bemisia tabaci* Genn. **Industrial Crops and Products an International Journal**, Philadelphia, v. 23, n. 2, p.140-146, Feb. 2006.

DABAGUE, I. C. M. et al. Teor e composição de óleo essencial de rizomas de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*) após diferentes períodos de secagem. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 13, n. 1, p. 79-84, 2011.

FERNANDES, R. P. **Caracterização química, avaliação da toxicidade e atividade moluscicida dos óleos essenciais da folha de *Pimenta dioica* Lindl, casca de *Citrus limon* Linneo e Rizoma de *Zingiber officinale* Roscoe.** 2011. 130 p. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Natureza) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

FERREIRA, D. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Científica Symposium**, Lavras, v. 6, n. 2, p. 36-41, jul./dez. 2008. Disponível em: <<http://www.dex.ufla.br/~danielff/meusarquivospdf/art63.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

JOLAD, S. D. Commercially processed dry ginger (*Zingiber officinale*): composes and effects on LPS-stimulated PGE2 production. **Phytochemistry: chemistry, biochemistry, molecular biology**, New York, v. 66, n. 13, p. 1614-35, July 2005.

KENNEDY, G. G. Tomato, pests, parasitoids, and predators: tritrophic interactions involving the genus *Lycopersicon*. **Annual Review Entomology**, Stanford, Palo Alto, v. 48, p. 51-72, Sept. 2003.

ISMAN, M. B.; WAN, A. J.; PASSREITER, C. M. Insecticidal activity of essential oils to the tabacco cutworm, *Spodoptera littura*. **Fitoterapia**, Milano, v. 72, n. 1, p. 65–68, Jan. 2001.

LIMA, P. I. **Seleção de genótipos de tomateiro para processamento com alto teor de zingibereno resistentes a artrópodos – praga.** 2014. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2014.

MAIA, N. B.; BOVI, O. A.; DUARTE, F. R. Obtenção e análise do óleo essencial do gengibre efeito de secagem e processamento. **Bragantina**, Campinas, v. 50, n. 1, p. 83-92, 1991.

MELO, E. C.; RADUNZ, L. L.; MELO, R. C. A. Influência do processo de secagem na qualidade de plantas medicinais - revisão. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v. 12, n. 4, p. 307-315, out./dez. 2004.

NEIVA, I. P. et al. Role of allelochemicals and trichome density in the Resistance of tomato to whitefly. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, n. 1, p. 61-67, jan./fev. 2013.

OLIVEIRA, J. R. F de. **Parâmetros associados a resistência ao ácaro rajado de genótipos de tomateiro com altos teores de zingibereno**. 2014. p. 55. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava 2014.

PASCUAL-VILLALOBUS, M. J.; BALLESTA-ACOSTA, M. C. Chemical variation in an *Ocimum basilicum* germplasm collection and activity of the essential oil on *Collosobruchus maculatus*. **Biochemical Systematics and Ecology**, Oxford, v. 31, n. 7, p. 673–679, July 2003.

PEREIRA, R. C. B. et al. Obtenção de óleo essencial e oleoresina de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) por arraste com vapor e extração com solvente. **Revista Universidade Rural: serie ciências da vida**, Seropédica, v. 27, n. 1, p. 10-20, jan./jun. 2007.

PIMENTEL, F. A. et al. A convenient method for the determination of moisture in aromatic plants. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 373-375, mar./abr. 2006.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: UFSC/UFRGS, 2007. p. 1104.

SUINAGA, F. A. et al. Resistencia por antibiose de *Lycopersicon peruvianum* a traça do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 2, p. 281-285, abr./jun. 2004.

TAPONDJOU, L. A. et al. Efficacy of powder and essential oil from *Chenopodium ambrosioides* leaves as post-harvest grain protectants against six-stored product beetles. **Journal of Stored Products Research**, v. 38, n. 4, p. 395-402, June 2002.

VAN DEN DOOL H AND KRATZ DJ. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **J Chromatography**, n. 11, p. 463-467, 1963.

WESTON, P. A.; SNYDER, J. C. Thumbtack bioassay: a quick method of measuring plant resistance to twospotted spider mites (Acari: Tetranychidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 83, n. 2, p. 501-504, Mar. 1990.

Capítulo 2

Acilazúcares sintéticos e sua eficiência no controle de artrópodes-praga

1. INTRODUÇÃO

As culturas da família Solanaceae apresentam grande importância na agricultura, devido à boa aceitação para consumo, além de fornecer matéria prima para a fabricação de produtos secundários. Por este motivo, torna-se a procura cada vez maior, com o crescente aumento da população. Dentre as Solanaceas podem destacar-se as culturas de tomate e fumo, por apresentarem características especiais, devido às altas ingestões.

Em relação à cultura do tomateiro, seu consumo teve um aumento expressivo, por causa da abertura de restaurantes *self service*, também por se tratar de uma salada de fácil preparo e de expressivo consumo. Outro fator, que coincidiu para o aumento de sua ingestão, foi por meio da comprovação das suas propriedades nutricionais e medicinais sendo que uma delas é a prevenção do câncer de próstata.

A cultura do fumo apresenta grande importância, pois é uma cultura produzida principalmente por pequenas famílias de agricultores, assim estimula a agricultura familiar. O Brasil representa o segundo maior mercado produtor de fumo em folha e mantém essa meta, há alguns anos, além de manter a posição de maior exportador de fumo no mercado mundial. Apesar das exportações de fumo em folha não apresentarem uma participação expressiva na balança comercial brasileira, a cultura do fumo apresenta grande relevância na produção agrícola e conseqüentemente, na renda gerada em determinadas localidades do País, particularmente na região Sul, que responde por mais de 90% da produção nacional de fumo (VARGAS; OLIVEIRA, 2012). Este sistema de produção inclui riscos à saúde e danos ao meio ambiente, resultantes do uso inapropriado de pesticidas (ASSOCIAÇÃO DE FUMICULTORES BRASILEIROS, AFUBRA, 2015).

Devido às vantagens de ambas as culturas, estas apresentam alguns entraves em relação ao seu cultivo, merecendo destaque a suscetibilidade, por meio da vasta gama de artrópodes-praga, que trazem prejuízos econômicos, pois os mesmos afetam diretamente na produção. Pela vulnerabilidade das culturas, o controle das pragas, é feito principalmente por meio de produtos agroquímicos, em que ocorrem muitas aplicações e podem chegar até 36 pulverizações por ciclo, com o intuito de atingir, ao menos, um pequeno controle sobre estes artrópodes. Assim, se não for realizado o controle de maneira eficiente, ocorre como principal consequência o comprometimento da produção, que na maioria dos casos pode ser perda total da produção, para o produtor.

Entre os artrópodes-praga que se destacam na cultura do tomateiro estão, a mosca-branca (*Bemisia tabaci*) considerada praga-chave da cultura, e os ácaros do gênero *Tetranychus* são considerados como pragas secundárias, porém em condições específicas ou até mesmo, em estufas podem tornar-se o problema principal da cultura do tomateiro, mas não apresentando grande efeito sobre a cultura do tabaco, por este não ser um bom hospedeiro.

Algumas variedades de tomate como o *Solanum pennellii* apresentam certa resistência natural a estes artrópodes-praga, pois possuem a capacidade de sintetizar uma substância química conhecida como acilaçúcar (AA), que são ésteres de glicose ou sacarose com vários grupos acilas, presentes nos tricomas glandulares do tipo IV. Esta substância já teve sua eficácia comprovada em programas de melhoramento genético, e fazem a inserção deste composto em plantas com potencial produtivo.

Desta forma, objetivou-se sintetizar moléculas de acilaçúcares, caracterizá-las espectroscopicamente e realizar testes biológicos de eficiência das mesmas frente a artrópodes-praga.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese dos Acilaçúcares

A síntese dos acilaçúcares foi realizada no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Sintetizaram-se dois compostos, variando o substrato de partida (sacarose ou glicose), empregando-se como catalisador o acetato de sódio.

2.1.1. Acilaçúcar 1

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adaptado a um condensador de refluxo, foi colocado para reagir 15 g de sacarose ($0,028 \text{ mol-C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) e 75 mL de anidrido acético ($0,793 \text{ mol-C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), na presença de 7,5 g de acetato de sódio ($0,049 \text{ mols-CH}_3\text{COONa}$). O sistema foi mantido em refluxo durante o período de 2 horas, tendo agitação durante os primeiros 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi vertida em 500 mL de água gelada com agitação magnética por 1 hora e 30 minutos, procedendo à filtração a vácuo dos cristais obtidos e a lavagem com água fria (SILVA et al., 2008). Em seguida foi realizada a recristalização, do composto obtido.

No processo de recristalização foi utilizada uma mistura quente (temperatura de 60°C aproximadamente) de metanol (CH_3OH) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) na proporção 1:1, durante 3 minutos. Após filtrou-se a vácuo e o líquido foi colocado em um banho de gelo, para a formação dos cristais, que foram levados a um dessecador com P_2O_5 .

2.1.2. Acilaçúcar 2

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adaptado a um condensador de refluxo, foi colocado para reagir 5 g de glicose (0,028 mol- $C_6H_{12}O_6$) e 25 mL de anidrido acético (0,793 mol- $C_4H_6O_3$), na presença de 4 g de acetato de sódio (0,049 mols- CH_3COONa). O sistema foi mantido em refluxo durante o período de 2 horas e 30 minutos, tendo agitação durante os primeiros 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi vertida em 500 mL de água gelada com agitação magnética por 1 hora e 30 minutos, procedendo à filtração a vácuo dos cristais obtidos e a lavagem com água fria (SILVA et al., 2008). Em seguida foi realizada a recristalização, do composto obtido. Os cristais obtidos foram colocados em um dessecador com P_2O_5 .

2.2. Caracterizações Físico-Químicas das Moléculas Sintetizadas

Após a obtenção das amostras as mesmas foram caracterizadas físico-quimicamente por meio das análises descritas a seguir.

2.2.1. Solubilidade e temperatura de fusão

As análises foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

A solubilidade dos compostos foi realizada a temperatura ambiente e a 60°C, com 16 solventes de polaridades diferentes: hexano, pentano, ciclohexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio, diclorometano, propanona, acetato de etila, éter etílico, butanol, propanol, etanol, metanol, ácido acético, água e dimetilsulfóxido. O teste consistiu na adição de aproximadamente 0,2 g

da amostra, em 5 mL de cada solvente a ser testado. Após a verificação se solúvel ou não, os mesmos foram levados em banho-maria durante 5 minutos.

A temperatura de fusão foi determinada com o auxílio do aparelho BUCH 591.

2.3. Caracterização espectroscópica

2.3.1. Análise no Infravermelho

Foi realizado no Centro de Análises e Prospecção Químicas (CAPQ) da Universidade Federal de Lavras, onde se utilizou um Espectrômetro de Infravermelho Shimadzu FTIR modelo-8201 A, utilizando como suporte pastilhas de KBr.

2.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e de Carbono-13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no Laboratório de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O equipamento utilizado Bruker Avance III – 14,1 Tesla (600,23 MHz para frequência hidrogênio) com magneto blindado (Ultrashield Plus®). O espectrômetro é equipado com sonda criogênica TCI (Triple Resonance Cryoprobe Inverse) de 5 mm, com bobinas de ^1H e ^{13}C e pré-amplificador, refrigerados a uma temperatura de aproximadamente 77K. A sonda possui bobina de gradiente de campo no eixo z (53G/cm) e unidade de ajuste automático de sintonia – ATMA® (Automatic Tunning e Matching). Para as duas amostras, os experimentos de RMN obtidos foram: ^1H , gCOSY, gHSQC, gHMBC. Todos os espectros foram adquiridos em uma temperatura controlada

de 25°C. O processamento para os espectros de RMN de ^1H foi feito aplicando-se uma transformada de Fourier com 65.536 pontos (SI), a fase (apk) e a linha de base (abs) foram corrigidas automaticamente. Para os espectros bidimensionais, os dados foram processados aplicando-se uma transformada de Fourier com 2048 pontos em F2 (SIF2) e 512 em F1 (SIF1), utilizando a função de apodização seno quadrado (QSINE) e o fator SSB igual a 3, em ambos os eixos. A fase foi ajustada manualmente.

Os espectros de RMN ^{13}C , foram obtidos no Laboratório de RMN de Alta Resolução do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa e foram registrados em espectrômetro Bruker DRX 400 *Avance*, operando a 300 MHz para hidrogênio e para ^{13}C . As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 , utilizando-se o TMS como padrão interno de referência. As constantes de acoplamento escalar (J) foram expressas em Hz e os deslocamentos químicos (δ) em ppm. A interpretação dos espectros foi realizada com o auxílio do programa MestReNova®.

2.4. Testes Biológicos

Para a execução dos testes biológicos foram utilizados dois artrópodes-praga, o ácaro-rajado (*T. urticae*) e a mosca-branca (*Bemisia tabaci*). Na realização dos testes utilizaram-se três culturas: tomate (*Solanum lycopersicum* var. redenção), fumo (*Nicotiana tabacum* L) e feijão de porco (*Canavalia ensiformis*). Foram utilizadas estas culturas devido à disponibilidade das mesmas para a execução do experimento e também levou em conta o tamanho da infestação de pragas nas culturas disponíveis.

2.4.1. Obtenção da criação Com Ácaro Rajado (*Tetranychus Urticae*)

Inicialmente, foram coletados indivíduos de *T. urticae* no campo experimental da Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná UNICENTRO, Campus CEDETEG, Guarapuava-PR, onde foram devidamente identificados.

Após a confirmação da espécie, foi iniciada uma criação estoque, em uma sala climatizada à $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, com uma fotoperíodo de 12 horas, em que os ácaros foram mantidos, além de multiplicados em plantas de feijão de porco (*Canavalia ensiformis* DC.), cultivados em vasos com capacidade de 5L irrigando-os diariamente.

Os vasos contendo as plantas de feijão de porco obtiveram a colocação dos ácaros e assim foram substituídos por plantas novas, à medida que as plantas eram colonizadas pelos ácaros que conseqüentemente, apresentavam sintomas intensos de ataque dos ácaros ou no início de senescência. Essa substituição foi realizada colocando as plantas com alto nível de infestação de ácaros, sobre as plantas novas, assim havendo a continuidade da criação.

A partir da criação estoque, iniciou-se uma criação programada, em que consistia selecionar 10 ácaros adultos (3 machos e 7 fêmeas), estes foram mantidos em folíolos individuais do feijão de porco, mantidos em bandejas plásticas com a face inferior voltada para cima, e sobre uma esponja umedecida com água destilada. Os ácaros adultos foram mantidos nos folíolos por um período de 24 horas, decorrido este tempo os mesmos foram retirados, permanecendo apenas os ovos. Para a renovação e preparo de novas bandejas, os folíolos antigos em estágio de senescência foram colocados sobre folíolos novos, assim permitindo a passagem dos ácaros.

A criação programada foi realizada em uma câmara climatizada do tipo BOD, com temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, umidade $70\pm 10\%$ e com um fotoperíodo de 12 horas. A Figura 1 mostra as etapas para formação da criação.



Figura 1 Montagem e manutenção da criação do ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

2.3.2. Teste de resistência ao ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

A resistência ao ácaro *Tetranychus urticae* foi quantificada por meio do bioensaio proposto por Weston e Snyder (1990), com adaptações. Os ácaros utilizados para o bioensaio foram coletados da criação estoque. O bioensaio iniciou-se após 45 dias da semeadura das mudas de tomate (*Solanum lycopersicum* var. redenção), sem resistência natural. Decorrido este tempo, os folíolos foram cortados com um diâmetro de 15 mm, em que foram pulverizados com os acilaçúcares nas concentrações de 2,5; 5; 10; 25 e 50 g L^{-1} , diluídos em dimetilsulfóxido (DMSO). Foram utilizados três tipos de testemunhas, positiva que utilizou um extrato com a espécie silvestre *Solanum pennellii* (espécie rica em acilaçúcar), a negativa utilizando apenas H_2O e a relativa somente com o solvente DMSO, estas três substâncias foram pulverizadas em folíolos de *S. lycopersicum* var. redenção.

Os folíolos de cada material foram fixados com o auxílio de uma tachinha metálica (9 mm de diâmetro) em uma folha de papel offset, sobre uma placa de isopor, constituindo assim uma repetição. E com o auxílio de um pincel de cerdas finas, em cada folíolo foi transferido para o centro da tachinha, 10

ácaros fêmeas da criação. Então, mediu-se a distância média percorrida (mm) pelos ácaros sobre a superfície de cada folíolo, considerando zero os ácaros que não saíram da tachinha e os demais valores com base do centro da tachinha, até a maior distância percorrida pelo ácaro no folíolo, tendo distância máxima percorrida de 15 mm. As distâncias foram medidas após 20, 40 e 60 minutos. A distância percorrida pelos ácaros é um indicativo de resistência, quanto menor a distância percorrida maior nível de resistência.

2.3.3. Efeito ovicida do acilaçúcar em *Tetranychus urticae*

O bioensaio do ácaro em relação aos ovos foi realizado em placas de Petri (100 mm de diâmetro), preenchidas com espuma umedecida em água destilada. Sobre a espuma foram colocados 4 discos foliares de feijão de porco (20 mm de diâmetro), mantendo a face abaxial voltada para cima, e sobre cada disco foi colocado uma fêmea adulta proveniente da criação programada, com idade de 10 a 12 dias. Decorridos, 24 horas as fêmeas foram retiradas deixando apenas os ovos. Em seguida, foram aplicadas os tratamentos: AA1-1 (acilaçúcar de sacarose na concentração 25 g L⁻¹), AA1-2 (acilaçúcar de sacarose na concentração 50 g L⁻¹), AA2-1 (acilaçúcar de glicose na concentração 25 g L⁻¹), AA2-2 (acilaçúcar de glicose na concentração 50 g L⁻¹). Como testemunha positiva utilizou-se o extrato do *S. pennellii*, como testemunha relativa o DMSO e como testemunha negativa a H₂O.

Realizaram-se observações diárias para analisar o efeito que os acilaçúcares tinham sobre o ácaro. O experimento dava-se por finalizado quando a testemunha negativa (H₂O) tinha todos os seus ovos eclodidos. O bioensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado (DIC) sendo 7 tratamentos e 10 repetições, avaliando-se 40 indivíduos por tratamento. O conjunto de placas

foi mantido em uma câmara climatizada do tipo BOD com as condições de temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, umidade de $70\%\pm 10$ e um foto período de 12 horas.

2.3.4. Efeito do acilaçúcar em *Tetranychus urticae* de 1º ínstar

O bioensaio do ácaro em relação ao 1º ínstar foi realizado em placas de Petri (100 mm de diâmetro), preenchidas com espuma umedecida em água destilada. Sobre a espuma foram colocados quatro discos foliares de feijão de porco, *Canavalia ensiformis*, (20 mm de diâmetro), mantendo a face abaxial voltada para cima, e sobre cada disco foram colocados 1 ácaro de 1º ínstar proveniente de uma criação programada em seguida foram aplicadas os tratamentos AA1-1 (acilaçúcar de sacarose na concentração 25 g L^{-1}) AA1-2 (acilaçúcar de sacarose na concentração 50 g L^{-1}), AA2 (acilaçúcar de glicose na concentração 25 g L^{-1}), AA2-2 (acilaçúcar de glicose na concentração 50 g L^{-1}). Como testemunha positiva utilizou-se o extrato do *S. pennellii*, como testemunha relativa o DMSO e como testemunha negativa a H_2O .

Após 24 horas da montagem do bioensaio, foi realizada a avaliação, que consistia em verificar a mortalidade, dos artrópodes. O bioensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado sendo, 7 tratamentos e 10 repetições, avaliando-se no mínimo 40 indivíduos por tratamento. O conjunto de placas foi mantido em uma câmara climatizada do tipo BOD com as condições de temperatura de $25\pm 1^\circ\text{C}$, umidade de $70\%\pm 10$ e um foto período de 12 horas.

2.3.5. Efeito do acilaçúcar em *Tetranychus urticae* adultos

O bioensaio do ácaro adulto foi realizado em placas de Petri (100 mm de diâmetro), preenchidas com espuma umedecida em água destilada. Sobre a espuma foram colocados quatro discos foliares de feijão de porco, *Canavalia*

ensiformis, (20 mm de diâmetro), mantendo a face abaxial voltada para cima, sobre cada disco foram colocados 1 ácaro adulto proveniente de uma criação programada com aproximadamente 15 a 17 dias. Após, foram aplicadas os tratamentos AA1-1 (acilaçúcar de sacarose na concentração 25 g L⁻¹) AA1-2 (acilaçúcar de sacarose na concentração 50 g L⁻¹), AA2-1 (acilaçúcar de glicose na concentração 25 g L⁻¹), AA2-2 (acilaçúcar de glicose na concentração 50 g L⁻¹). Como testemunha positiva utilizou-se o extrato do *S. pennellii*, como testemunha relativa o DMSO e como testemunha negativa a H₂O.

Após 24 horas da montagem do bioensaio, realizou-se a avaliação que consistia verificar a mortalidade, dos artrópodes. O bioensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com 7 tratamentos e 10 repetições, avaliando no mínimo 40 indivíduos por tratamento. O conjunto de placas foi mantido em uma câmara climatizada do tipo BOD com as condições de temperatura de 25±1°C, umidade de 70%±10 e um foto período de 12 horas.

2.4. Testes biológicos com mosca-branca (*Bemisia tabaci* biótipo B)

Uma infestação natural de *Bemisia tabaci* biótipo B, ocorreu na cultura do fumo (*Nicotiana tabacum* L.) mantida em uma casa de vegetação, do Núcleo de pesquisas em hortaliças (NPH) da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná/ UNICENTRO.

2.4.1. Testes biológicos com ovos de mosca-branca (*Bemisia tabaci* biótipo B)

Neste teste utilizaram-se folhas jovens de fumo devido à grande infestação de ovos. Retiram-se folíolos de 30 mm de diâmetro, tomando a precaução para que o número de ovos contidos em cada folíolo que fossem

aproximados. Em seguida, foram aplicados os tratamentos AA1-1 (acilaçúcar de sacarose na concentração 25 g L⁻¹) AA1-2 (acilaçúcar de sacarose na concentração 50 g L⁻¹), AA2-1 (acilaçúcar de glicose na concentração 25 g L⁻¹), AA2-2 (acilaçúcar de glicose na concentração 50 g L⁻¹), como testemunha positiva utilizou-se o extrato do *S. pennellii*, como testemunha relativa o DMSO e como testemunha negativa a H₂O.

Após a aplicação do tratamento, foi realizada a contagem do número de ovos, sendo que para atingir este objetivo foi selecionada a área de 1,5 cm² de área foliar da face abaxial dos folíolos (Figura 2). Posteriormente, foram realizadas contagens diárias. Considerava-se a finalização quando a testemunha água apresentava todos os seus ovos da secção foliares eclodidos. Esta contagem foi realizada com o auxílio de um microscópio estereoscópio.



Figura 2 Montagem e execução do teste biológico de ovos de *Bemisia tabaci*

2.4.2. Testes biológicos com ninfas de mosca-branca (*Bemisia tabaci* biótipo B)

As folhas velhas de fumo apresentavam um grande número de ninfas de mosca-branca biótipo B. Assim, coletaram-se essas folhas para realização do teste *in vitro*. Nas folhas de fumo foram retirados folíolos de 30 mm de diâmetro, tomando a precaução para que o número de ninfas contidos em cada

folíolo fosse aproximado. Em seguida, foram aplicados os tratamentos AA1-1 (acilaçúcar de sacarose na concentração 25 g L^{-1}) AA1-2 (acilaçúcar de sacarose na concentração 50 g L^{-1}), AA2-1 (acilaçúcar de glicose na concentração 25 g L^{-1}), AA2-2 (acilaçúcar de glicose na concentração 50 g L^{-1}). Como testemunha positiva utilizou-se o extrato do *S. pennellii*, como testemunha relativa o DMSO e como testemunha negativa a H_2O .

Após a aplicação do tratamento foi realizada a contagem do número de ninfas, sendo selecionada a área de $1,5 \text{ cm}^2$ de área foliar da face abaxial dos folíolos, sendo que esta área, fixada no mesmo lugar (Figura 3). Posteriormente, foram realizadas contagens diárias, para verificação da mudança de ínstar, ninfa para mosca-branca. Considerava-se finalizado o experimento, quando na testemunha H_2O todas as ninfas passaram para o estágio de mosca-branca. Esta contagem era realizada com o auxílio de um microscópio estereoscópio.



Figura 3 Montagem do teste biológico de ninfas de *Bemisia tabaci*

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Reações de Síntese

Nas reações de síntese estudadas, o mecanismo de reação ocorrido foi o mesmo, o de substituição nucleofílica nos carbonos acila do anidrido acético. Esta reação ocorreu pelo fato do íon carboxilato (COO^-) ser um excelente grupo

abandonador este substituído pelo grupo acil frente às hidroxilas da glicose e/ou sacarose.

A proporção dos reagentes na síntese foi de 8:1, para a sacarose e 5:1 referente à glicose. Esta proporção foi encontrada, pois a cada molécula de anidrido acético, apenas uma hidroxila presente nos substratos, era acetilada.

A reação geral para a síntese do acilaçúcar 1, proveniente da sacarose e anidrido acético, tendo como catalisador o acetato de sódio, está apresentada na Figura 4.

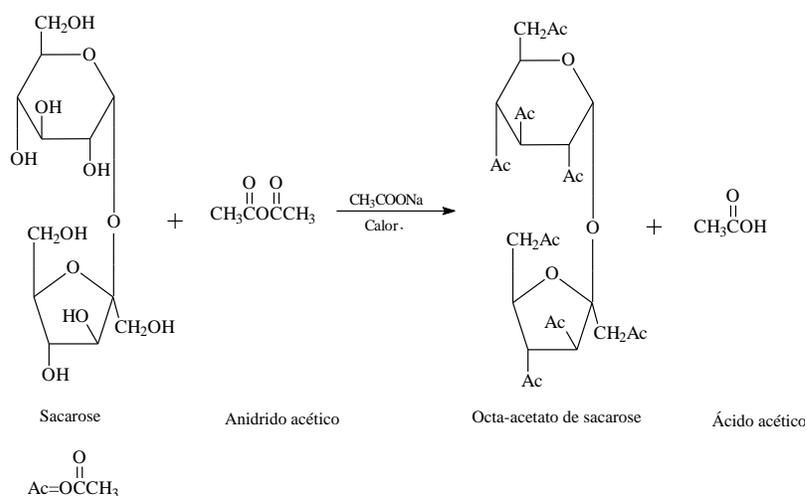


Figura 4 Esquema da reação de síntese do acilaçúcar 1 (octa-acetato de sacarose)

Como principal produto houve a formação do octa-acetato de sacarose, obtendo um rendimento de 13,92%. A reação geral para a síntese dos acilaçúcar 2 proveniente da glicose e anidrido acético é representada na Figura 5.

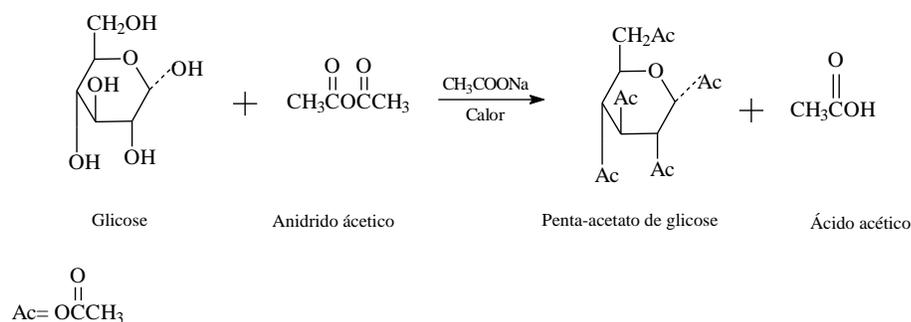


Figura 5 Esquema da reação de síntese dos açúcares 2 penta acetato de glicose

Como o produto da reação representado pela Figura 5, obteve-se o penta acetato de glicose, designado como AA2, com um rendimento de 7,37%.

3.2. Caracterização Físico-Química

3.2.1. Solubilidade e Temperatura de fusão

A solubilidade expressa à capacidade que uma substância tende a dissolver-se em outra. Ela é medida pelo equilíbrio, entre a substância pura e uma solução, este equilíbrio é influenciado não somente pelas interações soluto-solvente, mas também por suas forças intermoleculares no solvente puro. Quando um soluto se dissolve no solvente suas moléculas ou íons ficam distribuídos mais ou menos ao acaso entre as moléculas do solvente. Os dados apresentados na Tabela 1 são referentes à solubilidade a frio e quente dos compostos sintetizados.

Tabela 1 Solubilidade dos acilaçúcares sintetizados, a frio e a quente

Solvente	AA1		AA2	
	Frio	Quente	Frio	Quente
Hexano	-	-	-	-
Pentano	-	-	-	-
Ciclohexano	-	-	-	-
Tetracloro de carbono	+	+	+	+
Clorofórmio	+	+	+	+
Diclorometano	+	+	+	+
Propanona	+	+	+	+
Éter etílico	-	+	+	+
Butanol	-	+	+	+
Propanol	-	+	-	+
Etanol	-	+	-	+
Metanol	+	+	+	+
Ácido acético	+	+	+	+
Água	-	-	-	-
DMSO	+	+	+	+
Acetato de etila	-	-	-	-

Legenda: AA1= acilaçúcar de sacarose/acetato, AA2= acilaçúcar de glicose/ acetato de sódio, DMSO=dimetilsulfóxido.

Como a molécula em estudo, apresenta uma parte polar (a cadeia acetilada, CH_3COO) e outra apolar (o anel de glicose ou sacarose), é esperado que a solubilidade forneça equilíbrio para ambas as partes. Como uma das finalidades do trabalho, seria a aplicação dos acilaçúcares na agricultura, os compostos deveriam ser solúveis em água, porém o mesmo não ocorreu.

Segundo Shriner et al. (1983), compostos monofuncionais que apresentem menos de cinco átomos de carbonos são solúveis em água, a medida que a cadeia carbônica aumenta esta solubilidade diminui.

Os compostos AA1 e AA2 deveriam apresentar solubilidades bastantes distintas devido às estruturas dos compostos. O primeiro proveniente da sacarose apresenta uma estrutura mais rígida e com mais grupos acetilas em sua estrutura, apresentando dessa forma, menor solubilidade em água. Já o composto AA2 apresenta uma estrutura menos rígida, quando comparada com a anterior, apresentando solubilidade um pouco maior. Porém, esta diferença não é muito acentuada, apresentando diferenças nas solubilidades dos compostos, apenas para o éter etílico e o butanol, que são polares de fraca intensidade.

A temperatura de fusão de moléculas é uma fonte indicativa da pureza dos compostos, pequena variação na temperatura significa que os compostos estão relativamente puros (SHRINER, 1983). As temperaturas encontradas nos compostos sintetizados estão expressas na Tabela 2.

Tabela 2 Temperatura de fusão dos compostos sintetizados

Compostos Sintetizados	T_f (°C)
AA1	84,0 - 85,0
AA2	128,8 - 130,0

Legenda: AA1= acilaçúcar de sacarose/acetato, AA2= acilaçúcar de glicose/ acetato de sódio.

Pelos dados descritos na Tabela 2 verifica-se que existe uma pequena variação das temperaturas de fusão, sendo um indício que os compostos estão puros. A baixa temperatura de fusão encontrada para o AA1, quando se compara com o outro composto sintetizado, pode ser explicado pela baixa simetria e rigidez da molécula. A temperatura de fusão mais alta, encontrada para a estrutura AA2 pode ser explicada, pela estrutura química da molécula. Segundo Silva et al. (2008), a estrutura que se obtém por meio, desta mesma reação tem como principal produto a estrutura β de um composto que apresenta uma grande

proximidade entre os grupos acetatos, fazendo que a temperatura aumente. A mesma estrutura β é encontrada no presente trabalho sendo comprovado pelos espectros de RMN.

3.2.2. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho obtidos nas amostras sintetizadas podem ser visualizados nas Figuras 6 e 7. Paralelamente, foram realizados os espectros dos substratos de partida (glicose e sacarose) para efeito de comparação, em que apresentam logo acima de cada espectro das substâncias obtidas.

Os espectros no infravermelho da sacarose e glicose são bem semelhantes, apresentando os mesmo grupos funcionais. Observa-se uma banda larga, característica dos estiramentos OH, na região compreendida entre 3400 e 3300 cm^{-1} . Na região próxima a 3000 cm^{-1} observa-se um sinal que pode ser atribuído aos estiramentos das ligações C-H em carbonos saturados. A vibração ocorre entre 1100 a 1000 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-O.

Quando são analisados e comparados os espectros dos compostos sintetizados com os seus respectivos substratos de partida, observa-se a diferença, comprovando que houve reação. Ao Analisar os espectros dos compostos sintetizados, verifica-se uma grande semelhança entre os mesmos, sendo que todos apresentaram uma banda muito forte próxima a 1700 cm^{-1} característica estiramento de éster (-COOR), comprovando assim que ocorreu a acetilação das hidroxilas presentes no substrato de partida. O sinal na região de 1375 cm^{-1} é característico dos grupos metilas (-CH₃), presentes em cadeia acetilada. As duas bandas presentes no intervalo de 1300 e 1150 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento C-O de ésteres, já que essas bandas se caracterizam por vibrações simétricas de ésteres (-COOR), visto que, podem estar juntas ou não: C-C(=O)O e OC-C. Segundo Pavia (2015) uma das bandas

aparece mais forte e mais larga que a outra. Por meio, destes sinais comprova-se que ocorreu a acetilação dos compostos, sendo que as hidroxilas presentes na glicose/e ou sacarose foram substituídas por grupos acilas, formando ésteres de açúcares.

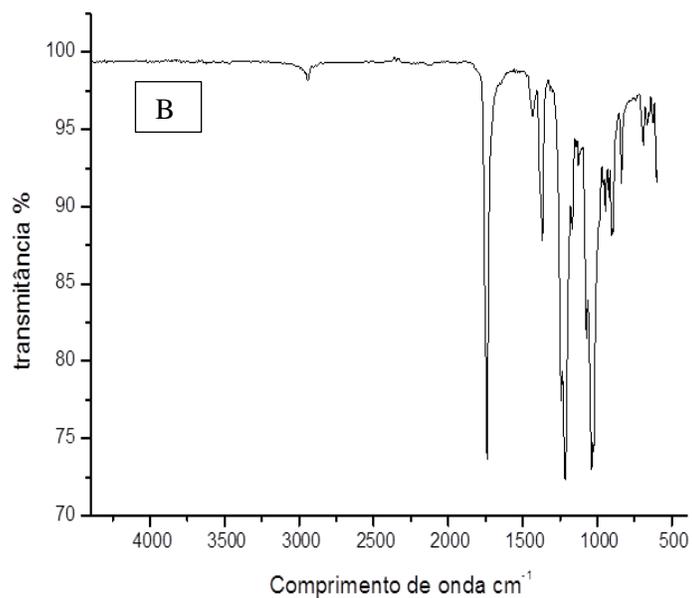
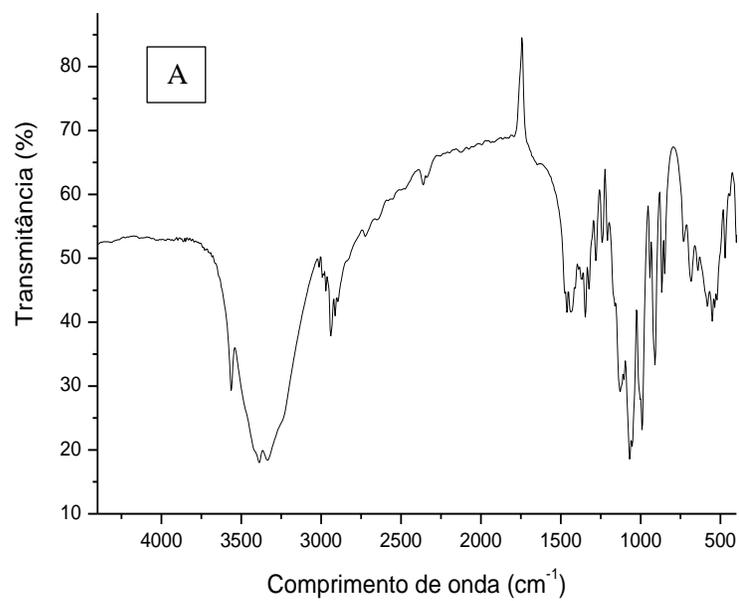


Figura 6 A) Espectro no infravermelho de sacarose. B) Espectro no infravermelho do acilaçúcar 1 (octa-acetato de sacarose)

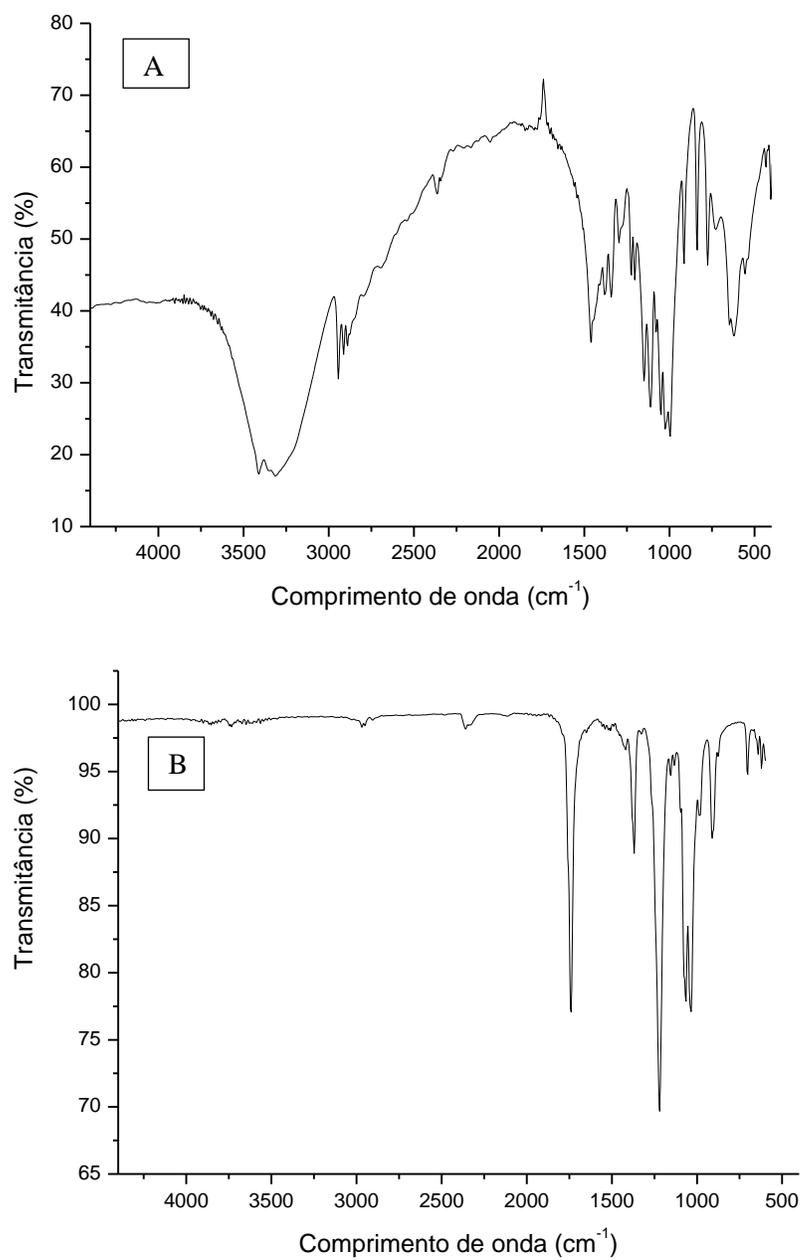


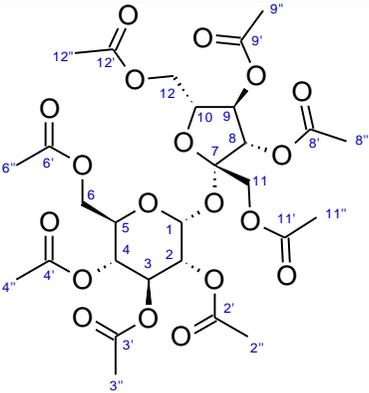
Figura 7 A) Espectro no infravermelho de glicose. B) Espectro no infravermelho acil açúcar 2 (penta-acetato de glicose), catalisador acetato de sódio

3.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C).

Por meio da interpretação detalhada do espectro de RMN de ^1H da substância AA1 (Figura 8), é possível verificar a presença de um duplete, que integra para um átomo de hidrogênio, em δ_H 5,62 com constante de acoplamento de 3,6 Hz. Essa é uma forte evidência de H1 e H2 e apresentam uma correlação *equatorial-axial*. A ressonância de H2 em δ_H 4,81 como um duplo dubleto (dd; 10,4; 3,6 Hz) também corrobora com essa proposta. O sinal em δ_H 5,01, que aparece como um tripleto (t; 9,9 Hz) é típica de acoplamento *di axial*. Todos os valores de deslocamento químico, para os átomos de hidrogênio do sistema de spins único H1 à H6 puderam ser identificados por meio, da inspeção do mapa de contorno COSY (ANEXO A). Na sequência, os deslocamentos químicos dos átomos de ^{13}C desse mesmo sistema de spins foram indicados pelo mapa de contorno HSQC (ANEXO B): δ_C 89,6; 70,0; 69,2; 67,8; 68,2 e 63,2.

A unidade de frutose foi identificada pelos sinais de ressonância de ^{13}C em δ_C 104,0; 75,5; 74,6; 78,6; 61,6 e 62,3. As 8 unidades de acetil presentes na estrutura, foram correlacionadas aos sinais de ressonâncias entre δ_C 169,4 à 170,6. Todos os dados espectroscópicos coletados por RMN estão dispostos na Tabela 3 para uma melhor visualização dos dados obtidos.

Tabela 3 Dados espectroscópicos para o composto AA1, (^{13}C , 150 MHz; ^1H , 600 MHz, 2000 μg em 6000 μL de CDCl_3)

Estrutura	no.	δ_{C}	δ_{H} , <i>mult.</i> (<i>J</i> em Hz)
	1	89,6	5,62, d (3,6)
	2	70,0	4,81, dd (10,4; 3,6)
	3	69,2	5,36-5,40, m
	4	67,8	5,01, t (9,9)
	5	68,2	4,06-4,30, m
	6a	63,2	4,06-4,30, m
	6b	63,2	4,06-4,30, m
	7	104,0	
	8	75,5	5,36-5,40, m
	9	74,6	5,30, t (5,9)
	10	78,6	4,06-4,30, m
	11	61,6	4,12, s
	12a	62,3	4,06-4,30, m
	12b	62,3	4,06-4,30, m
	2'	169,4-170,6	
	2''	20,4-20,7	1,95, s*
	3'	169,4-170,6	
	3''	20,4-20,7	1,98, s*
	4'	169,4-170,6	
4''	20,4-20,7	2,03, s*	
6'	169,4-170,6		
6''	20,4-20,7	2,03, s*	
8'	169,4-170,6		
8''	20,4-20,7	2,04, s*	
9'	169,4-170,6		
9''	20,4-20,7	2,05, s*	
11'	169,4-170,6		
11''	20,4-20,7	2,05, s*	
12'	169,4-170,6		
12''	20,4-20,7	2,11, s*	

* Valores podem estar trocados devido a sua grande proximidade nos espectros.

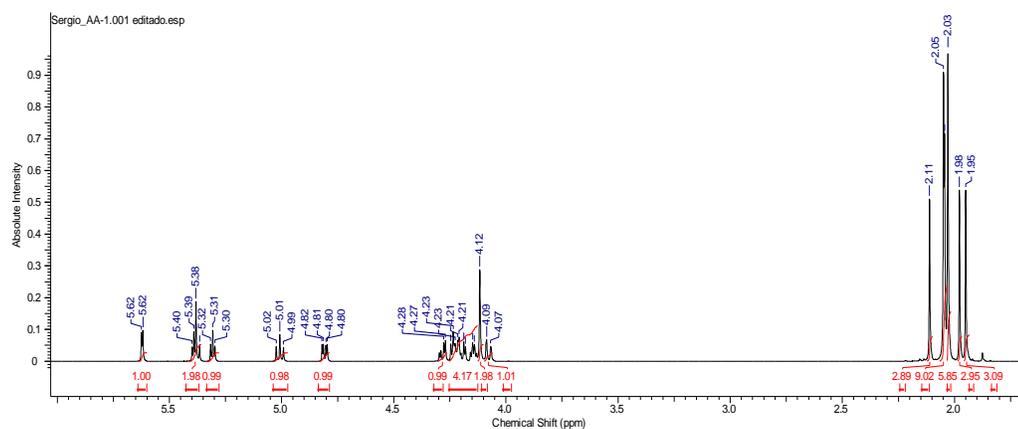


Figura 8 Espectro de RMN de ^1H (600 MHz , CDCl_3) do acilaçúcar 1 (AA1)

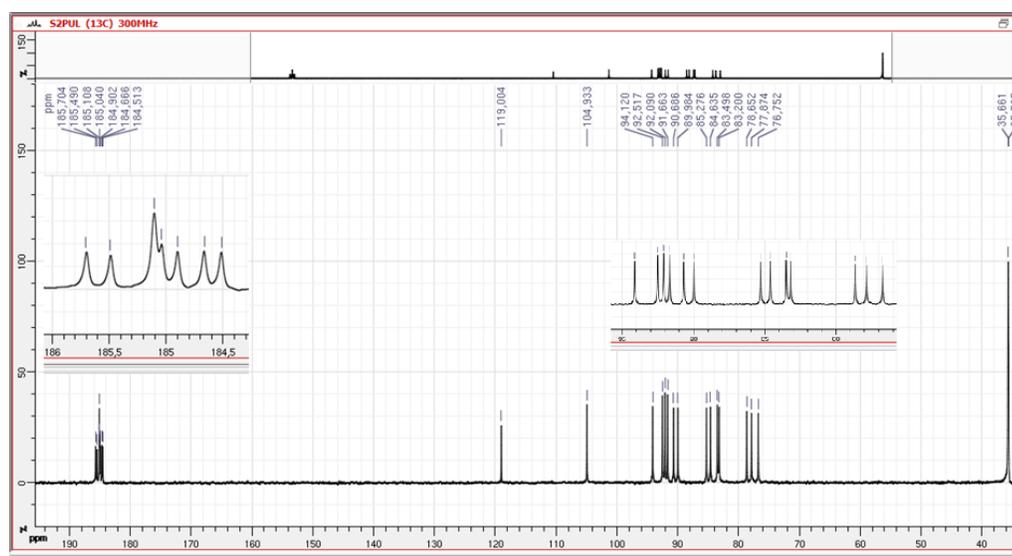


Figura 9 Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz , CDCl_3) do acilaçúcar 1 (AA1)

Para a substância AA2, o espectro de RMN de ^1H (Figura 10) mostra um duplete em δ_H 5,72, com constante de acoplamento de 8,3 Hz, o que é compatível com uma unidade β -D-glicose. O triplete em δ_H 5,25 (t, 9,4 Hz) relativo à H3 confirma a relação diaxial existente entre H2 e H4. Todos os

hidrogênios do sistema de spins único H1 à H6 foram identificados pelo mapa de contorno COSY (ANEXO D). Os carbonos nos quais esses mesmos hidrogênios estão ligados, foram determinados por meio do mapa de contorno HSCQ (ANEXO E) e estão listados na Tabela 4. As ressonâncias de cada carbonila dos grupos acetil presentes nas estruturas puderam ser corretamente determinadas pelo mapa de contorno HMBC (ANEXO F). Por exemplo, H1 apresentou correlação HMBC com o carbono C1' (δ_C 168,9).

Tabela 4 Dados espectroscópicos para o composto AA2, (^{13}C , 150 MHz; ^1H , 600 MHz, 2000 μg em 6000 μL de CDCl_3)

Estrutura	no.	δ_C	δ_H , <i>mult.</i> (J em Hz)
	1	91,6	5,72, d (8,3)
	2	67,5	5,11-5,16, m
	3	72,6	5,25, t (9,4)
	4	70,1	5,11-5,16, m
	5	72,6	3,82-3,86, m
	6a	61,1	4,12, dd (12,4; 2,4)
	6b	61,1	4,29, dd (12,4; 4,7)
	1'	168,9	
	1''	20,5*	2,01, s*
	2'	160,1	
	2''	20,5*	2,03, s*
	3'	169,3	
	3''	20,5*	2,09, s*
	4'	170,0	
	4''	20,6*	2,03, s*
	6'	170,5	
6''	20,7*	2,12, s*	

* Valores podem estar trocados devido a sua grande proximidade nos espectros.

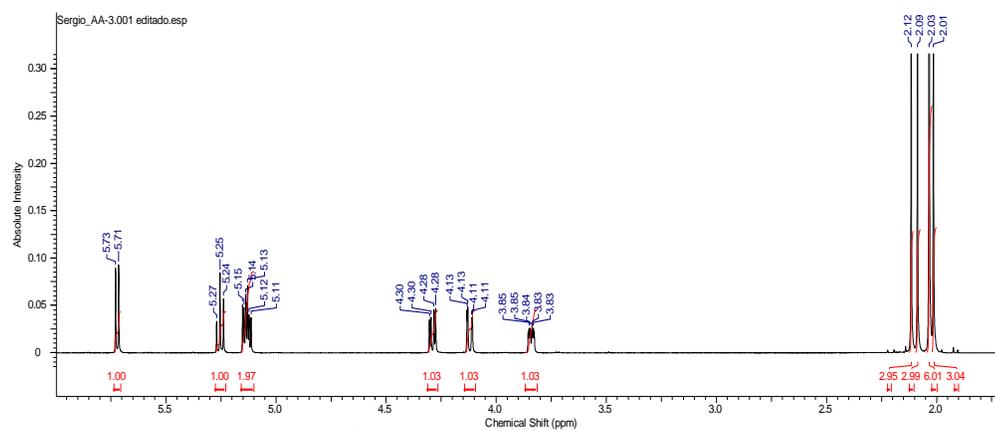


Figura 10 Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do acilaçúcar 2 (AA2)

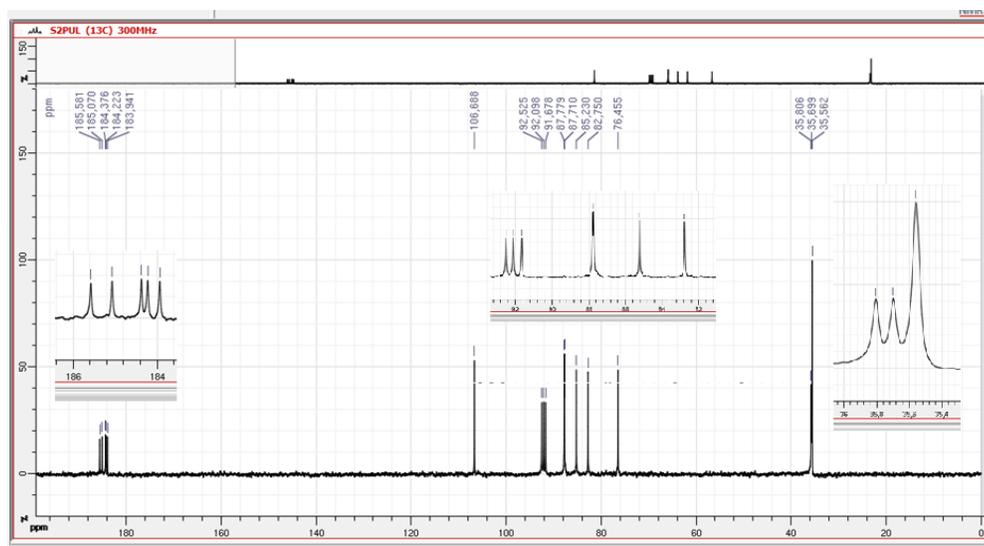


Figura 11 Espectro de RMN de ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) do acilaçúcar 2

3.3. Testes biológicos com ácaro rajado *T. urticae*

3.3.1. Teste de resistência ao ácaro-rajado (*Tetranychus urticae*)

Os dados obtidos para o deslocamento do ácaro estão descritos na Figura 12. Verifica-se pelos dados descritos que não ocorreu diferença estatística entre as substâncias sintetizadas (AA1 e AA2). As doses se ajustaram ao modelo linear ($R^2=93,33$).

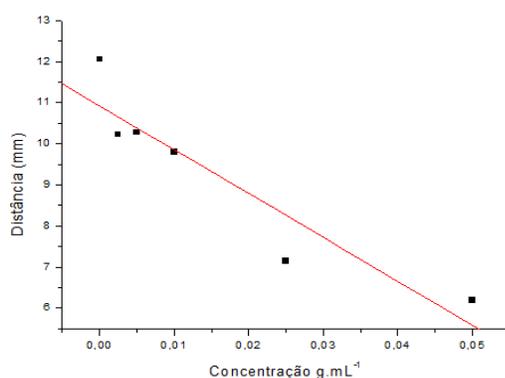


Figura 12 Comportamento do deslocamento do ácaro frente as substâncias testadas

Observa-se que à medida que a concentração aumenta a distância em que os ácaros percorrem diminui, isso provavelmente está ligado a algum efeito que as substâncias sintetizadas apresentam sobre o ácaro. Dias (2015), verificou-se que quanto maior a concentração de acilaçúcar presente nos folíolos de tomateiro (proveniente dos retrocruzamentos) menor é a distância percorrida pelo ácaro, corroborando com os dados encontrados no presente trabalho.

A amplificação do efeito acaricida com o aumento da concentração de outros ésteres de sacarose foi observada por McKenzie e Puterka (2004), sobre *Toxoptera citricida* (Kirkaldy) (Hemiptera: Aphididae), e por Puterka et al. (2003), sobre ninfas de psíldeos, mostrando que o aumento da concentração

influência no efeito biológico da praga, dados que corroboram com aqueles, aqui encontrados.

Analisando os dados descritos na Tabela 5 verifica-se que em maiores concentrações, ocorre maior efeito sobre o ácaro. O extrato da planta *S. penellii* apresentou-se mais eficiente quando comparado com as outras substâncias testadas, definindo que o acilaçúcar presente na planta se comporta de maneira mais efetiva. Porém, a concentração em que o mesmo se encontra não é determinada, sendo assim, ele poderia estar mais concentrado, por este motivo se tornou mais eficiente. Outro fato, que pode estar ligado a esta alta eficiência, é que por se tratar de um extrato da planta, este, não apresenta somente o acilaçúcar, mas sim, outros compostos, que podem ajudar a potencializar o efeito que o mesmo exerce.

Verifica-se pelos dados presentes na Tabela 5, que ambas as substâncias comportaram-se da mesma maneira, tendo suas últimas concentrações mais efetivas, quando comparada com as demais. Porém, observa-se que o acilaçúcar proveniente da glicose, se tornou mais efetivo em uma concentração mais baixa com o decorrer do tempo, resultado bastante interessante, necessitando-se de menos produto para ter um efeito melhor. A concentração mais baixa para esta molécula provavelmente, está ligada a mobilidade da molécula, por ser menor quando comparada com a de sacarose, apresentando um efeito e mais acentuado.

Plantas provenientes de retrocruzamentos que apresentam altos teores de acilaçúcar afetam diretamente o caminhamento de ácaros sobre as folhas, (DIAS, 2015; BAIER et al., 2015), comprovando mais uma vez o efeito que esta substância apresenta, mesmo em diferentes formas de apresentação na planta ou sintetizada.

Tabela 5 Distância média percorrida pelos ácaros-rajados (*Tetranychus urticae*) após 20,40 e 60 minutos de exposição às substâncias AA1, AA2 em diferentes concentrações e as testemunhas H₂O, DMSO e extrato

Substâncias	Concentração g L ⁻¹	Distância percorrida em (mm) pelos ácaros nas superfícies dos folíolos		
		20 mim	40 mim	60 mim
H ₂ O	-	12,05 ^a	13,32 ^a	14,05 ^a
DMSO	-	11,97 ^a	12,37 ^a	12,40 ^a
Extrato	-	2,25 ^c	2,27 ^c	2,67 ^c
AA1	2,5	10,13 ^a	11,33 ^a	11,10 ^a
AA1	5	8,87 ^a	12,23 ^a	12,07 ^a
AA1	10	10,20 ^a	10,70 ^a	10,77 ^a
AA1	25	9,27 ^a	8,73 ^a	8,97 ^a
AA1	50	5,60 ^b	6,33 ^b	7,57 ^b
AA2	2,5	10,33 ^a	10,73 ^a	10,77 ^a
AA2	5	11,67 ^a	11,93 ^a	11,70 ^a
AA2	10	9,40 ^a	10,57 ^a	10,83 ^a
AA2	25	5,00 ^b	6,50 ^b	6,47 ^b
AA2	50	6,77 ^b	9,50 ^a	9,87 ^a
CV(%)	-	26,28	22,87	24,21

Médias originais seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ($\alpha < 0,05$). Legenda: AA1- octa-acetato de sacarose; AA2- penta-acetato de glicose; DMSO-dimetilsulfóxido.

3.3.2. Efeito das substâncias sintetizadas frente a ovos, 1º ínstar e adultos de ácaro *T. urticae*

Observam-se os dados apresentados na Tabela 6, verifica-se que as substâncias testadas apresentaram efeito ovicida, afetando a eclosão dos mesmos. Segundo Oliveira, (2014), a eclosão dos ovos de *T. urticae* variou de 3

a 4 dias dependendo do local aonde se encontram. Pelos dados obtidos observa-se que na presença das testemunhas negativa (H₂O) e relativa (DMSO), a eclosão iniciou-se no terceiro dia, finalizando no quinto dia de avaliação, em que todos os ovos já haviam eclodidos e os ácaros presentes encontram-se vivos sobre os folíolos. O mesmo não foi observado para os tratamentos (acilaçúcares) e para a testemunha positiva (extrato da planta de *S. pennellii*). Nestes, a eclosão iniciou-se no quarto dia de avaliação, havendo um atraso no período da fase de ovo. No quinto dia de avaliação verificou-se que não houve uma porcentagem de eclosão alta, sendo a maior cerca de 30%. Não houve diferença estatística entre os tratamentos e a testemunha positiva, porém, ao analisar numericamente os valores obtidos, observou-se que ocorreu uma diminuição do valor, quando se passa dos tratamentos menos concentrados para os mais concentrados.

Um fato que se observou além, da baixa porcentagem de eclosão dos ácaros foi à quantidade de eclosão de indivíduos mortos, mostrando mais uma vez a eficiência do produto. Nas testemunhas, este fato não foi observado, ao final da avaliação todos os ácaros eclodidos estavam vivos sobre o folíolo. O produto apresenta efeito do tipo antibiose, ou seja, afeta a biologia do ácaro.

Tabela 6 Porcentagem de eclosão dos ovos de ácaros *T. urticae*

Tratamento	Concentração g L ⁻¹	Ácaros		
		3° dia	4° dia	5° dia
AA1	25	0,00 ^b	21,27 ^b	29,47 ^b
AA1	50	0,00 ^b	4,29 ^b	16,43 ^b
AA2	25	0,00 ^b	11,60 ^b	22,27 ^b
AA2	50	0,00 ^b	6,27 ^b	10,76 ^b
H ₂ O	-	36,46 ^a	65,66 ^a	100,0 ^a
EXTRATO	-	0,00 ^b	11,54 ^b	6,47 ^b
DMSO	-	44,34 ^a	65,84 ^a	100,0 ^a
CV(%)		108,95	58,78	49,97

Médias originais seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ($\alpha < 0,05$). Legenda: AA1- octa-acetato de sacarose; AA2- penta-acetato de glicose; DMSO-dimetilsulfóxido.

Na tabela 7 estão apresentados os dados do efeito das substâncias frente a ácaros de 1º ínstar e adultos com aproximadamente 17 dias. Verificou-se que as substâncias testadas, apresentaram grande eficiência para ácaros adultos e de 1º ínstar, obtendo-se 100% de mortalidade, nas maiores concentrações dos tratamentos aplicados. Nas menores concentrações de ambos os tratamentos, houve uma eficiência dos produtos um pouco menor quando comparada com as maiores concentrações, o que já era esperado, pois, na medida em que se aumenta a concentração, a eficiência do mesmo aumenta proporcionalmente. Comparando os resultados obtidos para adultos e 1º ínstar, observou-se que a eficiência do produto aumenta em artrópodes de 1º ínstar, provavelmente, pelo fato de que adultos são mais resistentes, pois, seus mecanismos de defesa já estão formados.

Tabela 7 Porcentagem de mortalidade das substâncias testadas frente a ácaros *T. urticae* de 1º ínstar e adultos

Tratamento	Concentração g L ⁻¹	Ácaros	
		1º ínstar	Adulto
AA1	25	97,5 ^a	95,0 ^b
AA1	50	100,0 ^a	100,0 ^a
AA2	25	100,0 ^a	92,5 ^b
AA2	50	100,0 ^a	100,0 ^a
H ₂ O	-	0,00 ^b	0,00 ^c
EXTRATO	-	100,0 ^a	100,0 ^a
DMSO	-	0,00 ^b	0,00 ^c
CV (%)		2,66	3,94

Médias originais seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ($\alpha < 0,05$). Legenda: AA1- octa-acetato de sacarose; AA2- penta-acetato de glicose; DMSO-dimetilsulfóxido

Veronez, Sato e Nicastro (2012), ao testar sete acaricidas comercialmente vendidos, frente ao ácaro da espécie *T. urticae*, encontraram uma variação de mortalidade de 23% à 100%, sendo o enxofre e o clofentezina,

os acaricidas que apresentaram menor eficácia de 23% e 43,5% respectivamente. Comparando estes dados com os obtidos neste trabalho e com os acaricidas propargito, fenpiroximato, abamectina, fenpropratrina, espiromesifeno que apresentaram mortalidades de 100%, 90%, 100%, 100% e 98,66% pode afirmar, que as substâncias sintetizadas apresentaram um grande potencial quando comparada com os acaricidas presentes no mercado.

Daud, Feres e Boscolo (2012), testando o potencial de ésteres de sacarose em *Calacarus heveae* Feres, uma espécie de ácaro, verificaram que houve efeito na oviposição dos mesmos, desde a menor concentração testada 1 g L⁻¹, e alta mortalidade dos artrópodes que aumentou linearmente com a concentração testada, chegando a 80% de mortalidade na maior concentração testada, 4g L⁻¹.

Existem duas hipóteses possíveis sobre o efeito dos ésteres de sacarose sobre a mortalidade de artrópodes que apresentam tegumento fino: obstrução das vias respiratórias e como consequência morte por sufocamento e dessecação do corpo, devido às propriedades cáusticas sobre a cutícula por alcalinos livres constituintes de sucroésteres (PUTERKA et al., 2003). Siegler e Popenoe (1925), relataram que ácidos graxos livres apresentam características tóxicas por natureza, podendo ser absorvidos pela cutícula, causando hidrólise parcial da membrana celular quando na presença de água, ocasionando a dessecação do corpo. As observações realizadas corroboram a hipótese 2, sobre a possível “dessecação do corpo”, pois os indivíduos mortos pela ação dos sucroésteres apresentaram enrugamento do corpo e escurecimento do tegumento. Liu, Stansly e Chortyk (1996) e Neal et al. (1994) também observaram compressão do corpo em insetos pulverizados com ésteres de sacarose, propondo também a possível dessecação do corpo como causa da morte. Todavia, estudos mais detalhados do tegumento com o uso da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, deverão ser conduzidos para confirmação dessa hipótese.

3.3.3. Efeito das substâncias sintetizadas frente à mosca-branca: ovos e ninfas

Os dados referentes à porcentagem de eclosão dos ovos e de emergência das ninfas da mosca-branca estão expressos na Tabela 8. Em relação, aos dados de eclosão dos ovos de mosca-branca, verificou-se que o extrato foi tão eficiente quanto as menores concentrações das substâncias testadas. Nas maiores concentrações a eclosão foi muito baixa cerca de 3% para o acilaçúcar de sacarose, e aproximadamente 8% para o acilaçúcar de glicose.

Tabela 8 Efeito das substâncias frente a ovos e ninfas de mosca-branca *Bemisia tabaci*

Tratamento	Concentração g L ⁻¹	Mosca-branca	
		Ovos	Ninfas
AA1	25	13,77 ^b	13,21 ^b
AA1	50	2,71 ^c	5,34 ^c
AA2	25	21,85 ^b	4,79 ^c
AA2	50	8,39 ^c	2,38 ^c
H ₂ O	-	99,48 ^a	98,47 ^a
EXTRATO	-	21,02 ^b	6,15 ^c
DMSO	-	97,02 ^a	98,60 ^a
CV(%)		24,01	14,58

Médias originais seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Scott-Knott ($\alpha < 0,05$). Legenda: AA1- octa-acetato de sacarose; AA2- penta-acetato de glicose; DMSO-dimetilsulfóxido

Analisando os dados obtidos para a emergência das ninfas verificou-se que o modo de comportamento das substâncias foi diferente, quando comparado com a emergência dos ovos. Dentre as substâncias testadas, o acilaçúcar proveniente da sacarose (AA1) na menor concentração mostrou-se o mais ineficiente, quando comparado com as outras substâncias; sua eclosão foi de aproximadamente 13%, um valor que chama atenção devido à grande eficácia do

produto. Já o acilaçúcar proveniente da glicose (AA2) em sua maior concentração apresentou uma porcentagem de cerca de 2%, podendo ser considerado um produto de grande eficiência, que precisa de algumas melhorias para o uso em lavoura.

Além, da baixa taxa de emergência, verificou-se que a pequena porcentagem que emergiu, nascia com defeitos. O contrário foi observado nas testemunhas relativa e negativa, que emergiam em perfeito estado. Este fato torna o produto obtido mais potente, pois, o mesmo já não deixa as moscas emergirem e posteriormente as poucas que conseguem apresentam más formações, como mostrado na Figura 13.



Figura 13 Efeito das substâncias sintetizadas, sobre a emergência das moscas-branca

Apesar da grande eficiência dos acilaçúcares testados, estes apresentaram problemas quanto a requeima de folhas. O produto apresenta uma grande eficácia contra os artrópodes testados, porém o mesmo danifica as folhas das plantas testes. Os acilaçúcares foram testados em folhas das plantas de tomate, fumo e feijão de porco, sendo as duas primeiras folhas mais sensíveis, aonde ocorreram os maiores estragos. Na última, por se tratar de uma planta mais resistente com poucos problemas de doenças relacionadas e por apresentar folhas “duras” o efeito sobre a mesma não foi tão acentuado, como mostram as Figuras 14, 15 e 16.



Figura 14 Teste biológico com os ovos de *Bemisia tabaci*, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de fumo

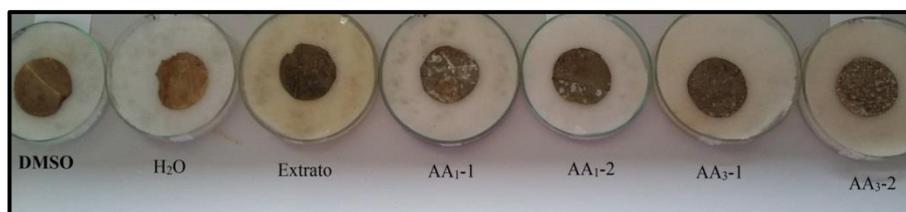


Figura 15 Teste biológico com as ninfas de *Bemisia tabaci*, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de fumo

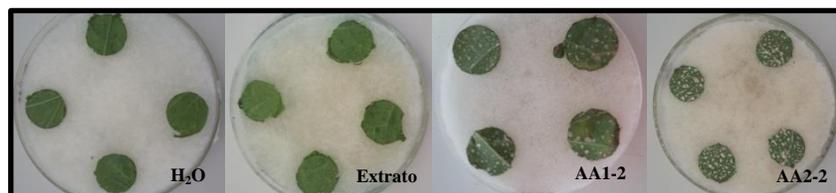


Figura 16 Teste biológico com os ovos de *T. urticae*, após os cinco dias de avaliação, sobre folhas de feijão de porco

Silva et al. (2008), ao analisar as mesmas moléculas sintetizadas no presente trabalho e testando biologicamente em mosca-branca, *Bemisia tabaci* verificaram no experimento que a chance de escolha não houve preferência quanto as substâncias, e o acilaçúcar, penta acetato de glicose, apresentou uma não preferência para a oviposição, podendo ser a substância mais eficiente testada. Os dados obtidos diferem daqueles encontrado no presente trabalho; neste a substância de maior eficiência foi o AA2 (penta acetato de glicose), porém a forma de aplicação do teste foi diferente, o que pode justificar a

divergência entre os dados. Outra explicação para esta diferença são as concentrações utilizadas, sendo que no presente trabalho as concentrações são duas vezes superiores aquelas empregadas por Silva et al. (2008), sendo este um provável motivo da eficiência encontrada no presente trabalho, ser superior.

Bernardes (2006) analisou o efeito do éster de sacarose frente a ovos, ninfas e adultos de *Bemisia tabaci* verificou que houve uma mortalidade de 72% dos ovos em uma concentração de 10 g L^{-1} , dados bastante similares aos encontrados no presente trabalho.

Como as concentrações testadas no presente trabalho foram maiores pode-se explicar os melhores resultados obtidos. A eficiência em relação à taxa de mortalidade para a concentração de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ foi de 86,23%, e para a concentração $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ foi de 97,29%, mostrando mais uma vez a eficiência das substâncias.

Frente às ninfas de mosca-branca em plantas de tomateiro e melão, Bernardes (2006), observou uma mortalidade de 74% e 82% respectivamente, na concentração de 10 g L^{-1} . Ressalta-se, porém que as concentrações testadas foram mais elevadas, a eficiência encontrada foi de 86,79% e 94,66% para as concentrações de 25 e 50 g L^{-1} .

Em relação aos adultos de mosca-branca, verificou que foi preciso somente duas horas de contato com o inseto para que o mesmo morresse, além disso, foi necessário um tempo para que houvesse alguns sinais de deformação sobre as moscas, dados que corroboram novamente com os resultados obtidos no presente trabalho.

4. Conclusão

Os acilaçúcares AA1 (octa-acetato de sacarose) e AA2 (penta-acetato de glicose) foram sintetizados, caracterizados quimicamente comprovando suas estruturas por IV, RMN¹H E RMN¹³C.

O deslocamento do ácaro foi afetado pelos acilaçúcares, comprovando que existe relação linear entre concentração e deslocamento do artrópode.

Ambas as substâncias sintetizadas apresentaram um atraso na eclosão dos ovos do artrópode, provocando uma mortalidade de aproximadamente 100% em ácaros de 1º ínstar e adulto.

Nos testes biológicos com *Bemisia tabaci* foi verificado um efeito ovicida, sobre a eclosão de ninfas de *Bemisia tabaci*, com os dois compostos sintetizados, observando-se uma má formação na pequena taxa de emergência.

Diferentes efeitos sobre as folhas foram verificados, folhas de culturas mais sensíveis sofreram efeito mais acentuado do produto, já folhas mais rígidas não apresentaram consequências. Os acilaçúcares sintéticos são produtos que apresentam potencial para a utilização no manejo de artrópodes-praga.

5. Consideração Final

Em virtude dos resultados obtidos tanto os óleos essenciais como as moléculas de acilaçúcares sintetizados, apresentarem potencial contra artrópodes-praga, são necessários mais testes que comprovem sua eficiência, para posterior comercialização.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO DE FUMICULTORES BRASILEIROS. **Fumicultura no Brasil**. Disponível em: <www.afubra.com.br>. Acesso em: 20 nov. 2015.

BAIER, J. E. et al. Indirect selection of industrial tomato genotypes resistant to spider mite *Tetranychus urticae*. **Genetics and Molecular Research**, Ribeirão Preto, v. 14, p. 244-252, 2015.

BERNARDES, M. A. **Efeito de éster de sacarose sobre *Bemisia tabaci* biótipo B, sobre seu predador *Chrysoperla externa* e sobre o desenvolvimento de plantas de tomateiro e melão**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias e Veterinárias) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

DIAS, D. M. **Seleção de genótipos F2RC1 de tomateiro para processamento com altos teores de acilacúcar e resistentes a artrópodes-praga**. 2015. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2015.

DAUAD, R. D.; FERES, R. J. F.; BOSCOLO, M. Efeito inseticida de ésteres de sacarose sobre *Calacarus heveae* Feres (Acari: Eriophyidae) em dois clones de seringueira. **BioAssay**, Londrina, v. 7, n. 2, p. 1-5, 2012.

LIU, T. X.; STANSLY, P. A.; CHORTYK, O. T. Insecticidal activity of natural and synthetic sugar esters against *Bemisia argentifolii* (Homoptera: Aleyrodidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 89, p. 1233-1239, 1996.

MCKENZIE, C. L.; PUTERKA, G. J. Effect of sucrose octanoate on survival of nymphal and adult *Diaphorina citri* (Homoptera: Psyllidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 97, n. 3, p. 970- 975, June 2004.

NEAL Jr., J. W. et al. Novel sucrose esters from *Nicotiana glauca*: Effective biorationals against selected horticultural insects pests. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 87, p. 1600-1607, Dez. 1994.

OLIVEIRA, J. R. F de. **Parâmetros associados a resistência ao ácaro rajado de genótipos de tomateiro com altos teores de zingibereno**. 2014. 55 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2014.

PAVIA, L. D. et al. **Introdução a espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PUTERKA, G. J. et al. Structure-function relationships affecting the insecticidal and miticidal activity of sugar esters. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 96, n. 3, p. 636-644, June 2003.

SHRINER, R. L. et al. **Identificação sistemática dos compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1983. 517 p.

SIEGLER, E. H.; POPENOE, C. H. The Fatty acids as contact insecticides. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 18, n. 2, p. 292-299, 1925.

SILVA, V. F. et al. Caracterização e avaliação de acilaçúcar sintético no comportamento da mosca-branca *Bemisia tabaci* (Gennadius, 1886) biótipo B(Hemiptera: Aleyrodidae) em tomateiro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1408-1412, 2008.

VARGAS, M. A.; OLIVEIRA, B. F de. Estratégias de diversificação em áreas de cultivo de tabaco de tabaco no vale do rio pardo: uma análise comparativa. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, v. 50, n. 1, p. 175-192, jan./mar. 2012.

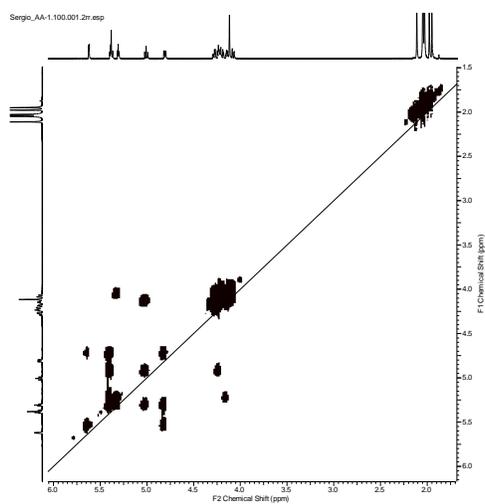
VERONEZ, B.; SATO, M. E.; NICASTRO, R. L. Toxicidade de compostos sintéticos e naturais sobre *Tetranychus urticae* e o predador *Phytoseiulus*

macropilis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 4, p. 511-518, 2012.

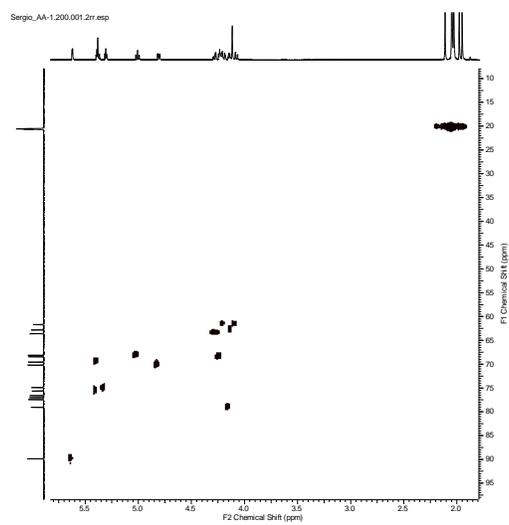
WESTON, P. A.; SNYDER, J. C. Thumbtack bioassay : a quick method of measuring plant resistance to twospotted spider mites (Acari: Tetranychidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 83, p. 501-504, 1990.

ANEXOS

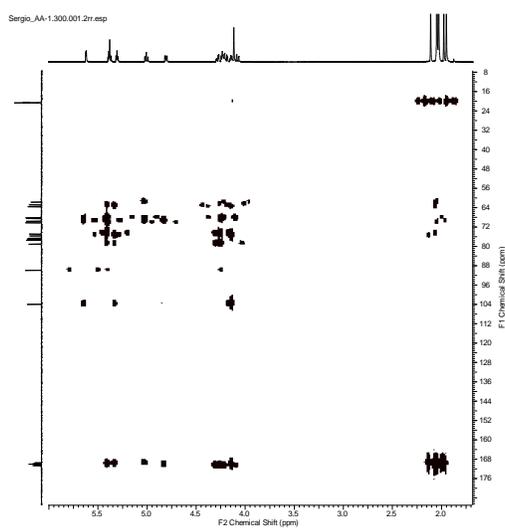
ANEXO A- Mapa de contorno COSY da amostras AA1.



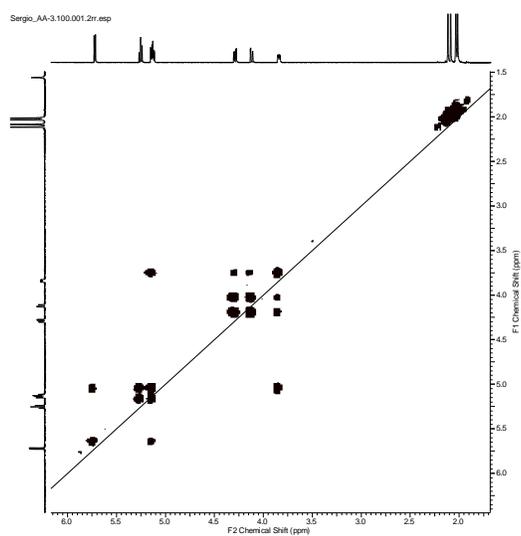
ANEXO B- Mapa de contorno HSQC da amostra AA1



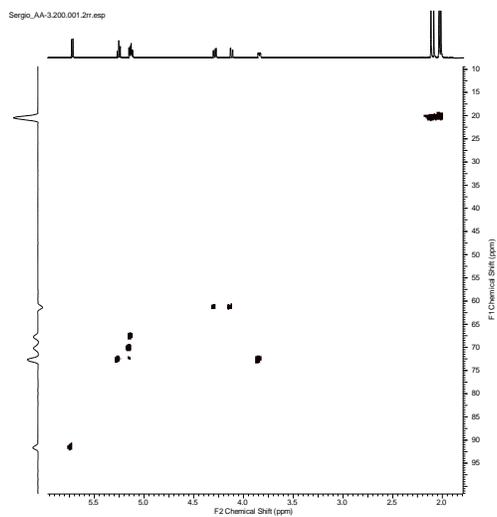
ANEXO C- Mapa de contorno HMBC da substância AA1



ANEXO D- Mapa de contorno COSY da amostra AA2.



ANEXO E- Mapa de contorno HSQC da amostra AA2



ANEXO F- Mapa de contorno HMBC da amostra AA2

