

# INSECTICIDAS

## INTRODUCCIÓN

Los productos de la industria de los pesticidas controlan el desarrollo de insectos, roedores o moluscos. Se emplean en áreas urbanas, suburbanas y rurales; en el hogar y en los jardines. La industria utiliza herbicidas, alguicidas, funguicidas y bactericidas y los ferrocarriles usan herbicidas para mantener las vías libres de vegetación.

La necesidad de un nombre genérico que englobe la gran diversidad de aplicaciones funcionales es muy evidente. El término más común para todos los agentes de control es el de insecticida. En la actualidad, el término pesticida se usa oficialmente para describir todos los productos químicos tóxicos, ya sea que se usen contra insectos, hongos, malezas o roedores. Es muy común en esta industria añadir el sufijo *cida* al grupo o unidad biológica considerada.

### Clasificación de Pesticidas por su Acción

Acaricidas	Alguicidas	Repelentes de insectos
Virucidas	Bactericidas	Repelentes de aves
Esterilizantes	Funguicidas	Ovicidas
Herbicidas	Atrayentes de insectos	Activadores de plantas
Insecticidas	Repelentes de mamíferos	Sinergistas
Moluscicidas	Nematicidas	Inhibidores de alimentación
Reguladores de crecimiento	Rodenticidas	Desfoliadores

Mientras que el objetivo en la mayoría de los casos consistía en matar o tratar de erradicar la plaga atacada, muchos de los sistemas modernos tienen enfoques más complicados. De esta manera los términos agentes de atracción, repelentes, compuestos inhibidores de la alimentación, hormonas (agentes de control de crecimiento de plantas e insectos), desfoliadores, desecantes, etcétera, reflejan la acción de agentes químicos que corresponden a la esfera de acción de la industria de los pesticidas en su concepto de protección de las plantas.

## DESARROLLO HISTÓRICO

Los primeros materiales que posiblemente fueron usados por nuestros antepasados para reducir las molestias causadas por los insectos fueron el barro y el polvo aplicados sobre su piel para repeler insectos que picaban y causaban irritación, una práctica parecida a los hábitos de elefantes, cerdos y búfalos de agua.

La Biblia contiene muchas referencias de devastaciones de insectos, enfermedades de las plantas y algunos principios básicos tales como dejar descansar la tierra. Los primeros registros escritos de insecticidas corresponden a la quema de “azufre” como fumigante. Plinio el Viejo (23-79 DC) registró la mayor parte de los usos de los primeros insecticidas en su *Historia Natural*. Entre esos usos estaba incluido el de las agallas de un lagarto verde para proteger las manzanas de los gusanos y de la pudrición. Más tarde, encontramos una variedad de materiales usados con resultados dudosos:

extractos de ají y tabaco, agua jabonosa, cal de blanquear, vinagre, trementina, aceite de pescado, salmuera, lejía y muchos otros.

Los primeros compuestos orgánicos fueron generalmente sustancias derivadas de productos naturales o mezclas de sustancias químicas muy poco refinadas. Los extractos de tejidos vegetales molidos resultaban útiles para el control de insectos. Estos extractos se usaban en la agricultura antes de que el químico conociera la estructura o lograra sintetizar la molécula responsable de la acción biológica. Entre estos extractos estaban los piretroides, rotenoides y nicotinoides, que todavía se obtienen en gran parte a base de extractos vegetales. Se sabía que algunas fracciones del petróleo crudo resultaban efectivas para el control de ácaros, cóccidos y diversos hongos.

Para el comienzo de la II Guerra Mundial (1940), nuestra selección de insecticidas se limitaba a varios arsenicales, aceites de petróleo, nicotina, piretro, rotenona, azufre, gas de cianuro y criolita. Y fue la Segunda Guerra Mundial la que abrió la *Era de los Productos Químicos* con la introducción de un concepto totalmente nuevo en los productos químicos para control –los insecticidas orgánicos sintéticos, el primero de los cuales fue el DDT.

Actualmente existe una amplia gama de productos químicos utilizados como agentes de control de plagas, entre los que podemos mencionar los siguientes:

**Insecticidas antibióticos:** abamectina, alosamidina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, milbemectina, selamectina, spinosad, thuringiensina

**Insecticidas arsenicales:** arseniato de calcio, acetoarsenito de cobre, arseniato de cobre, arseniato de plomo, arsenito de potasio, arsenito de sodio

**Insecticidas botánicos:** anabasina, azadiractina, d-limoneno, nicotina, piretrinas (cinerina I, cinerina II, jasmolina I, jasmolina II, piretrina I, piretrina II), cuasia, rotenona, riania, sabadilla

**Insecticidas carbamato:** bendiocarb, carbarilo

**Insecticidas benzofuranil metilcarbamato:** benfuracarb, carbofurano, carbosulfano, decarbofurano, furatiocarb

**Insecticidas dimetilcarbamato:** dimetan, dimetilan, hiquincarb, pirimicarb

**Insecticidas carbamato oxima:** alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxim, butoxicarboxim, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb, tiofanox

**Insecticidas fenil metilcarbamato:** alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, icarbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC, xililcarb

**Insecticidas dinitrofenol:** dinex, dinoprop, dinosam, DNOC

**Insecticidas fluorados:** hexafluorosilicato de bario, criolite, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio, sulfluramida

**Insecticidas formamidina:** amitraz, clordimeform, formetanato, formparanato

**Insecticidas fumigantes:** acilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, p-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formiato de etilo, dibromoetileno, dicloroetileno, oxido de etileno, HCN, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, sulfurilo, tetracloroetano, fluor

**Insecticidas inorgánicos:** borax, polisulfuro de calcio, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio, tiocianato de sodio, ver insecticidas arsenicales y fluorados

### **Reguladores del crecimiento de insectos**

**Inhibidores de la síntesis de quitina:** bistriflurona, buprofezina, clorofluazurona, ciromazina, diflubenzurona, flucicloxurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumurona, penflurona, teflubenzurona, triflumurona

**Imitadores de la hormona juvenil:** epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno

**Hormonas juveniles:** hormona juvenil, hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III

**Agonistas de la hormona de muda:** cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida

**Hormonas de muda:** a-ecdisona, ecdisterona

**Inhibidores de muda:** diofenolano

**Precocenos:** precoceno I, precoceno II, precoceno III

**Reguladores no clasificados del crecimiento de insectos:** diciclanilo

**Insecticidas análogos a nereistoxina:** bensultap, cartap, tiociclam, tiosultap

**Insecticidas nicotinoides:** flonicamida

**Insecticidas nitroguanidina:** clotianidina, dinotefurano, tiametoxam

**Insecticidas nitrometileno:** nitenpiram, nitiazina

**Insecticidas piridilmetilamina:** acetamiprida, imidacloprida, nitenpiram, tiacloprida

**Insecticidas organocloro:** bromo-DDT, camfecloro, DDT (pp'-DDT, etil-DDD, HCH) gama-HCH, lindano, metoxicloro, pentaclorofenol, TDE

**Insecticidas ciclodieno:** aldrin, clorbicleno, clordano, clordecona, dieldrin, dilor, endosulfano, endrin, HEOD, heptacloro, HHDN, isobenzano, isodrin, kelevan, mirex

**Insecticidas organofósforo**

**Insecticidas organofosfato:** bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, scradan, TEPP, tetraclorvinfos

**Insecticidas organotiofosfato:** dioxabenzofos, fosmetilan, mecarfon, fentoato

**Insecticidas organotiofosfato alifáticos:** acetion, amiton, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefion (O-demefion, S-demefion), demeton (O-demeton, S-demeton, metildemeton, metil-O-demeton, metil-S-demeton, metilsulfon-S-demeton), disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malation, metacrifos, metiloxidemeton, oxideprofos, oxidisulfoton, forato, sulfotep, terbufos, tiometon

**Insecticidas amida organotiofosfato alifáticos:** amidition, ciantoato, dimetoato, metiletoato, formotion, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida, vamidotion

**Insecticidas organotiofosfato oxima:** clorfoxim, foxim, metilfoxim

**Insecticidas organotiofosfato heterocíclicos:** azametifos, coumafos, coumitoato, dioxation, endotion, menazon, morfotion, fosalona, piraclufos, piridafention, quinotion

**Insecticidas organotiofosfato benzotiopirano:** diticrofos, ticrofos

**Insecticidas organotiofosfato benzotriazina:** etilazinfos, metilazinfos

**Insecticidas organotiofosfato isoindol:** dialifos, fosmet

**Insecticidas organotiofosfato isoxazol:** isoxation, zolaprofos

**Insecticidas organotiofosfato pirazolopirimidina:** clorprazofos, pirazofos

**Insecticidas organotiofosfato piridina:** clorpirifos, metilclorpirifos

**Insecticidas organotiofosfato pirimidina:** butatofos, diazinon, etrimfos, lirifos, etilpirimifos, metilpirimifos, primidofos, pirimitato, tebupirimfos

**Insecticidas organotiofosfato quinoxalina:** quinalfos, metilquinalfos

**Insecticidas organotiofosfato tiadiazol:** atidation, litidation, metidation, protidation

**Insecticidas organotiofosfato triazol:** isazofos, triazofos

**Insecticidas organotiofosfato fenil:** azotoato, bromofos, etilbromofos, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato, dicapton, diclofention, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotion, fensulfoton, fention, etilfentio, heterofos, jodfenfos,

mesulfenfos, paration, metilparation, fenkapton, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos triclormetafos-3, trifenofos

**Insecticidas fosfonato:** butonato, triclorfon

**Insecticidas fosfonotioato**

**Insecticidas fenil etilfosfonotioato:** fonofos, tricloronat

**Insecticidas fenilfosfonotioato fenil:** cianofenfos, EPN, leptofos

**Insecticidas fosforamidato:** crufomato, fenamifos, fostietan, mefosfolan, fosfolan, pirimetafos

**Insecticidas fosforamidotioato:** acefato, isofenfos, metamidofos, propetamfos

**Insecticidas fosforodiamida:** dimefox, mazidox, mipafox

**Insecticidas oxadiazina:** indoxacarb

**Insecticidas pirazol:** acetoprol, etiprol, fipronil, tebufenpirad, tolfenpirad, vaniliprol

**Insecticidas piretroides**

**Insecticidas éster piretroides:** acrinatrina, aletrina (bioaletrina), bartrina, bifentrina, bioetanometrina, cicetrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta-ciflutrina) cihalotrina (gama-cihalotrina, lambda-cihalotrina), cipermetrina (alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina), cifenotrina, deltametrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato (esfenvalerato), flucitrinato, fluvalinato (tau-fluvalinato), furetrina, imiprotrina, permetrina (biopermetrina, transpermetrina), fenotrina, praletrina, piresmetrina, resmetrina (bioresmetrina, cismetrina), teflutrina, teraletrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina

**Insecticidas no-éster piretroides:** protrifenbute

**Insecticidas éter piretroides:** etofenprox, flufenprox, halfenprox, silafluofen

**Insecticidas pirimidinamina:** flufenerim, pirimidifen

**Insecticidas ácido tetrónico:** spiromesifen

**Insecticidas no clasificados:** clorfenapir, closantel, crotamiton, diafentiuron, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, flucofuron, hidrametilnon, isoprotilano, malonoben, metoxadiazona, nifluriduro, piridaben, piridalilo, rafoxanida, sulcofuron, triaraten, triazamato

A pesar de los inmensos avances de la humanidad en ciencia y tecnología, se ha avanzado muy poco en la batalla contra los insectos. Alrededor del mundo se pierden millones de pesos cada año en la agricultura debido a la presencia de insectos dañinos. Aproximadamente 10,000 especies se alimentan de cultivos y de esas, cerca de 700 especies a nivel mundial causan la mayor parte del daño a cultivos de los humanos, produciendo hambre en muchas naciones y la ruina económica para los granjeros. En algunos países se llega a perder hasta el 75% de sus cosechas. Los insectos también atacan tanto a las personas como a los animales y son responsables de la difusión de serias enfermedades tales como la fiebre amarilla, la malaria y la enfermedad del sueño entre otras. Estas enfermedades afectan a cientos de millones de personas causando la muerte o ceguera.

La situación no siempre fue tan severa. Después de la II Guerra Mundial, el desarrollo y uso extensivo de *pesticidas* químicos como el DDT, dieldrin, aldrin, clordano y mirex hicieron pensar que habían sido desarrolladas todas las armas contra los insectos. Durante algunos años, la gente pensó que había ganado ya que cientos de especies dañinas fueron controladas.

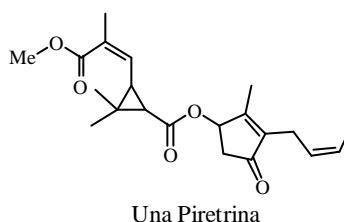
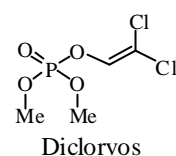
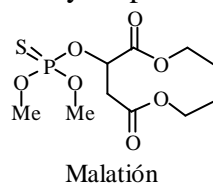
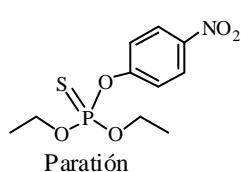
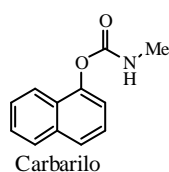
Pero debido a que los ciclos de vida de los insectos son muy cortos, muchas especies desarrollaron rápidamente inmunidad a los insecticidas que alguna vez los mataron. Actualmente existen al menos 30 especies conocidas para las cuales no existe un insecticida que las mate. Algunos insectos han sufrido mutaciones de forma que se

reproducen en mayor cantidad en presencia de dieldrin o aldrin, los cuales alguna vez fueron fatales para ellos.

Por otro lado, el DDT, aldrin, dieldrin y otros insecticidas clorados, son llamados insecticidas “fuertes” debido a que persisten en el ambiente durante mucho tiempo sin descomponerse a sustancias inertes. Esto representa un riesgo ambiental que se hizo presente en los años 60’s cuando la población de aves disminuyó drásticamente después de la aplicación exhaustiva de DDT. Las aves, que comían insectos envenenados con DDT acumularon grandes cantidades de esta sustancia, la cual interfirió con su ciclo reproductivo causando que sus huevos se rompieran frecuentemente antes de nacer los polluelos debido a que el cascarón era demasiado delgado. El peligro potencial para otros animales y las personas han reducido ampliamente el uso de DDT, dieldrin y aldrin. En muchos países existe la prohibición de su uso por las agencias ambientales gubernamentales, excepto para ciertos propósitos especiales,.

Con la disminución del uso de los insecticidas persistentes, la comunidad ha tenido que investigar otros caminos en su lucha contra los insectos. Entre ellos están los *insecticidas “suaves”, repelentes de insectos, atrayentes sexuales, hormonas de insectos, sustancias esterilizantes, controles físicos, controles biológicos, controles biofísicos, controles culturales y controles legales.*

Los *pesticidas “suaves”* pueden ser definidos como aquellos que tienen un corto tiempo de vida y son descompuestos a productos inofensivos. Entre los más comunes están el carbarilo, paratión, malatión, diclorvos, nicotina y las piretrinas.

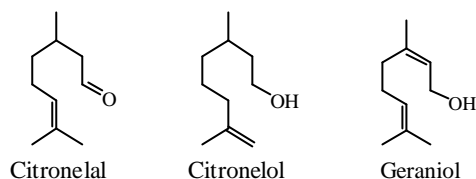


Los organofosfatos son altamente tóxicos y deben ser usados con rigurosas medidas de seguridad. Tienden a matar más mamíferos y aves que los insecticidas organoclorados. Se ha observado que ciertos insectos son resistentes a los insecticidas “suaves”. Tanto la nicotina como las piretrinas se obtienen de productos naturales.

Históricamente los *repelentes* han incluido humo, plantas que cuelgan de los techos o plantas frescas, sus jugos o preparaciones de plantas que contenían aceites esenciales tales como el citronelal, citronelol, geraniol y otros terpenos, aceites, breas y alquitranes que son frotados sobre la piel y suelos de varios tipos aplicados al cuerpo. Antes que se desarrollara un conocimiento más completo del olfato de los insectos se asumía que si una sustancia era repugnante para los humanos también lo sería para los insectos molestos.

Los repelentes de insectos son sustancias que mantienen alejados a los insectos de humanos, animales, plantas, comida, casas y productos manufacturados. Generalmente se desconoce como funcionan estas sustancias. Pueden ser compuestos que proporcionan a los insectos un gusto u olor desagradables, pueden ser feromonas de alarma que advierten a los insectos de un peligro inminente o pueden ser inhibidores

sensoriales que previenen a los insectos para encontrar al huésped. De cualquier manera que trabajen, son un método de control efectivo pero limitado.



Durante la II Guerra Mundial, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos se dedicó a la tarea de encontrar un repelente efectivo para proteger a los soldados. De 20,000 compuestos aislados y/o sintetizados, cerca de 6000 fueron activos contra los insectos, pero solamente 40 de estos resultaron ser útiles. Los requisitos rigurosos que eliminaron prácticamente a todos los compuestos fueron:

1. El producto debe ser efectivo contra una amplia variedad de insectos.
2. Poseer efectos perdurables.
3. Ser estable a la luz y el calor.
4. No ser irritable y alergénico.
5. Ser inobjetable respecto al tacto, olor o manchado de ropa.
6. Ser inerte o compatible con una amplia gama de aditivos para su formulación.

Después de la guerra la investigación continuó dando una gran cantidad de compuestos. De todos los compuestos probados, la *N,N*-dietil-*m*-toluamida (DEET) es considerada como el mejor repelente. El 2-etil-1,3-hexanodiol es también muy efectivo. Hasta la fecha no se conocen los factores físicos y estructurales responsables para un repelente efectivo. Se han encontrado repelentes con casi cualquier grupo funcional orgánico. Entre otros repelentes tenemos también el ftalato de dimetilo, el dibencilacetil de la ciclopentanona y de la *N,N*-dimetilformamida y la *N,N*-dipropil-2-(*p*-metoxibenciloxi)-acetamida.

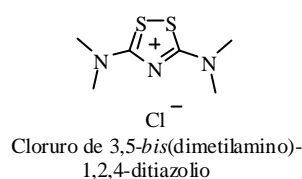
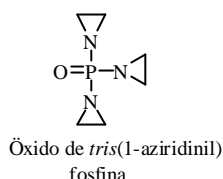
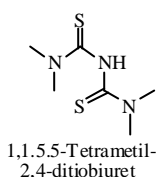
Los *atrayentes sexuales* de insectos son compuestos emitidos por insectos hembras en pequeñas cantidades para atraer a los machos. Estos compuestos ofrecen la posibilidad de controlar los insectos debido a que cuando se rocían en el aire, la reproducción es dramáticamente reducida ya que los machos no localizan a las hembras durante largo tiempo o pueden combinarse con trampas, biocidas o esterilizantes. Ejemplos de estas sustancias son: el disparlure (*cis*-7,8-epoxi-2-metilocta-decano, acetato de *cis*-7-dodecenilo, muscrlure (*cis*-9-tricoseno) y los isómeros *cis,cis*- y *cis,trans*- del acetato de 7,11-hexadecadien-1-ilo.

Como puede verse por la estructura de estos compuestos, la síntesis a gran escala es muy cara. Por otro lado, los insectos producen muy pequeñas cantidades y la determinación de la estructura química de estos atrayentes sexuales ha sido muy difícil debido a la pequeña cantidad disponible de material. Muchas veces se han asignado estructuras erróneas y únicamente la inactividad biológica de los compuestos sintetizados ha revelado el error.

Las *hormonas* de los insectos son sustancias secretadas dentro del cuerpo de los insectos para regular el crecimiento y metamorfosis durante las varias etapas de desarrollo. Algunas hormonas juveniles previenen la metamorfosis de larva a pupa evitando la maduración de un gran número de especies y por lo tanto su reproducción. Aunque la síntesis de grandes cantidades de hormonas juveniles es prohibitiva para uso agrícola, se han sintetizado varios análogos que muestran propiedades y efectividad similares. También existe un terpenoide, llamado *factor papel* encontrado en el bálsamo

de abeto americano, que es activo contra algunas especies. Una hormona difiere de los insecticidas convencionales en cuanto a que no intenta matar al insecto directamente sino por interferencia de su ciclo de vida.

Los *esterilizantes* de insectos son compuestos químicos que reducen o eliminan la habilidad de un insecto para reproducirse. Matemáticamente se puede demostrar que el potencial reproductor de una especie disminuirá hasta llegar a desaparecer con la presencia de algunos miembros estériles. Desafortunadamente, debido al peligro potencial del ambiente involucrado, la aplicación de estos esterilizantes a la fecha ha sido muy limitada. Algunos compuestos de este tipo son: 1,1,5,5-tetrametil-2,4-ditiobiuret, el óxido de *tris*(1-aziridinil)fosfina y el cloruro de 3,5-*bis*(dimetilamino)-1,2,4-ditiazolio



También se suele utilizar radiación de rayos X o de  $^{60}\text{Co}$ . Ejemplos de plagas controladas por este método son la de la mosca tsé-tse ( enfermedad del sueño) en África y la del gusano barrenador en Norteamérica.

El *control físico* incluye métodos muy simples como surcos, mosquiteros y trampas para moscas o guardando granos, vegetales y otros productos a bajas temperaturas a las cuales los insectos son inactivos.

Los *controles biológicos* se refieren al uso de enemigos naturales de las plagas. Generalmente estos enemigos son otros insectos, pájaros o microorganismos. Pueden ser introducidos directamente en la región en que se necesitan o se pueden ajustar las condiciones ambientales para favorecer el crecimiento de los enemigos naturales que ya viven ahí. Algunos insectos como las avispas, crisopos, catarinas y ácaros rapaces reprimen pero no eliminan las especies indeseables.

La desventaja del método es que la especie introducida para controlar un problema se convierta en sí misma en otro problema. Por ejemplo, la introducción de pájaros para controlar un problema de insectos puede hacerse peligrosa si la población de pájaros se sale de control y se comienza a alimentar de granos y otras cosechas.

Los *controles culturales* son métodos para proteger el ganado y las cosechas. En esta categoría están el proteger refugios y criaderos. El desarrollo de especies de cosechas y animales resistentes a plagas y rotación de cultivos para controlar plagas específicas de una planta.

Los *controles legales* se refieren a la emisión de leyes que prevengan la introducción de plagas destructivas desde una parte del país a otra o de un país a otro. Esto se acompaña de la prohibición de mover productos animales y vegetales que puedan llevar plagas de insectos vivos o sus huevos. Cada estado y nación desean protegerse y la cooperación entre ellos ha probado ser muy benéfica.

## CARACTERÍSTICAS DE LA INDUSTRIA

Algunas de las características distintivas de la industria de los pesticidas son: 1) la variedad de agentes químicos usados, 2) intervalo de precios limitado y por consiguiente una complejidad química limitada que depende principalmente de los aspectos económicos de la producción agrícola, 3) una obsolescencia bastante rápida de los productos químicos usados y 4) un alto grado de reglamentación gubernamental en cuanto a su producción, aplicación, transporte y uso.

Las primeras leyes estatales sobre insecticidas fueron promulgadas en 1900 para establecer los estándares de pureza del compuesto arsenical verde de París. Estas leyes se fueron ampliando para cubrir una larga lista de compuestos y extractos de plantas, muchos de los cuales son muy tóxicos para el hombre. No existían leyes de salud pública, ya fuera para regular las cantidades aplicadas o en cuanto al peligro de que quedaran cantidades minúsculas (residuos) en los productos finales. La necesidad de proteger al trabajador y al público de las peligrosas características de los insecticidas y de sus residuos en las cosechas, motivó la promulgación de diversas leyes y regulaciones.

La preocupación gubernamental se enfocó inicialmente a la estandarización de los productos químicos fabricados y a la protección del agricultor con relación al producto que adquiriría. Después, esta preocupación se extendió al manejo de las sustancias en el comercio interestatal y al consumidor de productos agrícolas crudos (manzanas, maíz y lechugas), además de que en otros casos se pensó también en el consumidor de alimentos elaborados (jugo enlatado, margarina, cereales, carne y leche). Esta legislación tomaba en cuenta la protección del transportista del producto químico y de todo el personal relacionado con la aplicación del mismo. La legislación actual regula los productos químicos aplicados a las cosechas o a los alimentos como agentes de protección (pesticidas, emulsificantes, disolventes, materiales de empaque, antioxidantes, etcétera)

Hacia los últimos años de la década de los sesentas surgió una nueva preocupación, pues se comenzaron a notar los efectos a largo plazo de la fabricación y aplicación de productos químicos sobre el medio ambiental. La resolución de los problemas relacionados con la ecología, la toxicología y las necesidades prácticas es un asunto crítico para la industria de los pesticidas, para la agricultura, para la protección del ambiente y, sobre todo, para la salud pública.

Además de lo anterior, la industria se enfrenta a la obsolescencia de los compuestos pesticidas debida a dos causas principales. La primera de ellas es una consecuencia de las características de adaptabilidad de los seres vivos a los cambios ambientales, incluyendo la presencia de productos químicos. En la agricultura, la resistencia es una consideración práctica casi exclusiva de los insecticidas. La segunda causa de obsolescencia es el desarrollo de productos químicos más útiles. En este caso, el término útil se refiere a un grupo de propiedades individuales. El nuevo producto puede ser más económico en su fabricación, más fácil de aplicar, menos peligroso, poseer un efecto más amplio o más intenso o una actividad biológica más generalizada o, en contraste, puede ser mucho más específico en cuanto a sus propiedades biológicas.

El caso del DDT es un ejemplo excelente de la obsolescencia de un importante producto químico pesticida. Se determinó que muchos productos a base de hidrocarburos clorados eran mucho más activos que el DDT, tanto en su efectividad generalizada como en la específica. Resulta muy interesante observar que, apenas dos décadas después del descubrimiento de las propiedades insecticidas del DDT, que desembocaron en los laudos de un Premio Nóbel, el producto haya sido prácticamente eliminado de los E.U.A.



## PRODUCTOS QUÍMICOS DE LA INDUSTRIA

Todos los compuestos químicos complejos como la estreptomycin (se usa contra ciertas infecciones bacterianas de las plantas), la rotenona (insecticida no persistente) y el ácido giberélico (regulador del crecimiento de las plantas) tienen aplicaciones prácticas limitadas en la agricultura. Esto se debe en parte a las realidades de la economía agrícola. Las estructuras que contienen secuencias de azúcares o péptidos ópticamente activos, isómeros *cis-trans* de grupos de enlaces múltiples, numerosos centros de quiralidad o anillos múltiples conjugados, representan un obstáculo formidable para el químico que intenta sintetizarlos y grandes retos para los ingenieros que deben producirlos a gran escala y con un costo moderado.

Debido a que es frecuente que la actividad de los pesticidas se deba a una acción biológica superficial, por ejemplo, sobre una enzima o una membrana celular, la configuración suele ser decisiva para la actividad biológica. La isomería estructural, tal como la orientación *orto*, *meta*, *para* en un anillo bencénico, puede controlarse razonablemente con el proceso de la síntesis. El DDT técnico es un pesticida que contiene tanto isómeros como impurezas que alcanzan un total de 14 compuestos distintos. La principal impureza es la estructura *orto-para*, que tiene una potencia insecticida muy baja. Los isómeros *cis-trans* también producen grandes diferencias de actividad. Los isómeros ópticos de compuestos pesticidas también presentan diferencias de actividad biológica. Tal es el caso de las piretrinas y de los isómeros del hexaclorociclohexano, en los que el lindano es el que exhibe casi toda la actividad insecticida útil.

Estos ejemplos llevan a la conclusión de que la introducción de cambios relativamente pequeños en la sustitución o configuración química, puede causar enormes diferencias de actividad.

A continuación se discuten los grupos de pesticidas más importantes de uso común en la actualidad.

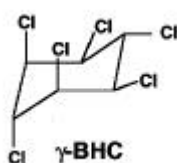
### ORGANOCOLORADOS

Los compuestos orgánicos halogenados fueron los primeros productos sintéticos usados como pesticidas. El DDT exhibía un espectro de actividad muy amplio y el éxito que tuvo propició el desarrollo de muchos otros compuestos orgánicos sintéticos clorados. En los años 50's y 60's se comenzaron a reunir pruebas de que diversas especies de insectos habían desarrollado resistencia al DDT, y por otra parte, comenzaron a surgir las técnicas de análisis químicos que permitían hacer determinaciones cuantitativas de pesticidas en sustratos complejos con exactitud de milésimas por millón. Ambos acontecimientos mostraron que el DDT y su principal metabolito, el DDE (diclorodifenildicloroetileno) persisten en el medio ambiente y se concentran en los tejidos grasos, especialmente de los organismos superiores de cualquier ecosistema. Cuando un grupo *para*-cloro del DDT se sustituye por un grupo *para*-metoxi, se obtiene el insecticida metoxicloro, menos persistente y algo menos activo, pero bastante útil. La sustitución de un H por un OH en el grupo tricloroetano (dicofol) reduce drásticamente las propiedades insecticidas y casi las elimina. Sin embargo, estas moléculas poseen, como en el caso del dicofol, altas propiedades acaricidas y ovicidas.

La simplicidad de la cloración del benceno condujo al descubrimiento de la utilidad del hexaclorociclohexano (BHC) y del lindano como insecticidas (arroz), así como del hexaclorobenceno, como funguicida para granos (semillas de cereales). El lindano tiene la configuración espacial de mayor actividad (las preparaciones comerciales contienen 6

hexaclorociclohexanos) aunque la estereoquímica del anillo de ciclohexano permite mucho más isómeros teóricos.

Muchas especies de ácaros de gran importancia en la economía, tienen un ciclo de vida de dos a tres semanas. Los ácaros muestran una gran capacidad de desarrollo de resistencia y por lo general pueden tolerar la mayor parte de los insecticidas clorados así como muchos tipos de organofósforo. Los organoclorados son más que todo de interés histórico ya que en el arsenal de hoy solo sobreviven unos pocos. El BHC en su grado técnico es una mezcla de cinco isómeros, *alfa*, *beta*, *gama*, *delta* y *epsilon*. Sorprendentemente, solo el isómero *gama* tiene propiedades insecticidas. En consecuencia, el isómero *gama* fue aislado en el proceso de manufactura y se vendió como un insecticida inodoro, el *lindano*. En contraste, el BHC de grado técnico tiene un fuerte olor y sabor rancio, el cual puede ser impartido a los cultivos tratados y a los productos animales. Por su costo muy bajo aun es usado en muchos países en desarrollo.



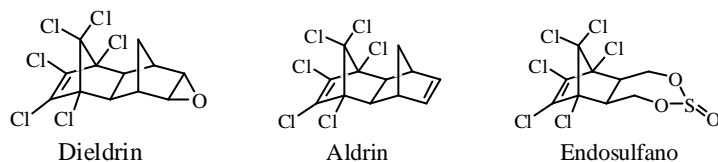
El modo de acción del DDT nunca ha sido claramente establecido, pero de una manera compleja destruye el delicado balance entre los iones sodio y potasio dentro de los axones de las neuronas de modo que impide la transmisión normal de los impulsos nerviosos, tanto en los insectos como en los mamíferos. Aparentemente actúa en los canales de sodio y causa una “pérdida” de iones sodio. Eventualmente las neuronas disparan impulsos espontáneamente y hacen que los músculos se contraigan (las contracciones del DDT) seguidas por convulsiones y muerte. El DDT tiene una correlación de temperatura negativa (cuanto más baja sea la temperatura ambiental más tóxico se vuelve para los insectos). Los efectos del BHC se parecen superficialmente a los del DDT, pero se desarrollan mucho más rápido. El isómero *gamma* es un neurotóxico cuyos efectos normalmente se ven unas horas más tarde como incremento en la actividad, temblores, y convulsiones que llevan a la postración. Este producto también exhibe una correlación de temperatura negativa, pero no tan pronunciada como la del DDT.

Otro grupo de insecticidas organoclorados son los ciclodienos que aparecieron después de la Segunda Guerra Mundial: el herbicida clordano (agricultura y plagas del hogar y jardín), en 1945, los insecticidas aldrin y dieldrin (insectos terrestres), en 1948; heptacloro, en 1949; endrin, en 1951; mirex (hormigas), en 1954; endosulfano (aficida), en 1956 y clordecona, en 1958. Hubo otros ciclodienos de menor importancia desarrollados en los EE.UU. y Alemania.

Todos ellos son intoxicantes muy activos cuya toxicidad para los mamíferos varía de moderada a altamente aguda, tienen gran potencia y exhiben un amplio espectro de actividad insecticida. Estos compuestos y sus metabolitos tienden a concentrarse en los tejidos grasos, tienen una persistencia considerable en el medio ambiente y son estables en el suelo y relativamente estables a los rayos ultravioleta de la luz solar. Como resultado, fueron usados en mayores cantidades como insecticidas del suelo (especialmente clordano, heptacloro, aldrin y dieldrin) para control de comejenes (termitas) e insectos del suelo cuyos estados larvales se alimentan de las raíces de las plantas.

Para apreciar la efectividad de estos materiales como termiticidas, considere que la madera y las estructuras de madera tratadas con clordano, aldrin, y dieldrin en el año de

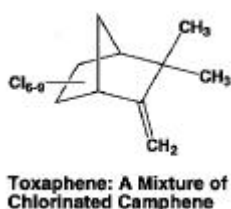
su desarrollo aun están protegidas de daño (¡más de 55 años!) Los ciclodienos fueron los termiticidas más efectivos, de mayor duración y más económicos que jamás se haya desarrollado. Debido a su persistencia en el medio ambiente, la resistencia que desarrollaron varios insectos del suelo y en algunos casos la *biomagnificación* en las cadenas alimenticias de la vida silvestre, la mayoría de los usos de los ciclodienos fueron cancelados por la EPA entre 1975 y 1980 y su uso como termiticidas fue cancelado en 1984-88.



A diferencia del DDT y del BHC, los ciclodienos tienen una correlación de temperatura positiva (su toxicidad aumenta con los aumentos en la temperatura ambiental) Sus modos de acción tampoco son comprendidos claramente. Sin embargo, se sabe que este grupo actúa sobre el mecanismo de inhibición llamado del receptor GABA (ácido gama-aminobutírico). Este receptor opera aumentando la permeabilidad del ión cloro de las neuronas. Los ciclodienos impiden que los iones cloro entren a las neuronas y por tanto contiene con el efecto “calmante” del GABA. Los ciclodienos parecen afectar a todos los animales de la misma manera general, primero con la actividad nerviosa, seguida por temblores, convulsiones y postración.

Existen dos policloroterpenos, toxafeno en 1947 y estrobano en 1951. El toxafeno tuvo, por mucho el mayor uso de cualquier insecticida individual en la agricultura, mientras que el estrobano fue relativamente insignificante. El toxafeno se uso en cultivos de algodón, primero en combinación con el DDT, porque tenía cualidades insecticidas mínimas. Luego, en 1965, después de que varias de las principales plagas del algodónero se hicieron resistentes al DDT, el toxafeno fue formulado con metilparatión, un insecticida organofosfato que será mencionado más adelante.

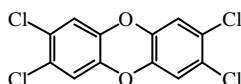
El toxafeno es una mezcla de más de 177 derivados policlorados de 10-carbonos. Estos materiales persisten en el suelo, aunque no durante tanto tiempo como los ciclodienos y desaparecen de la superficie de las plantas en 3-4 semanas. Esta desaparición es atribuida más a volatilidad que a fotólisis o a metabolismo vegetal. El toxafeno es metabolizado de manera relativamente fácil por los pájaros y los mamíferos, y no es almacenado en la grasa corporal en la proporción en que lo son el DDT, BHC y los ciclodienos. A pesar de su baja toxicidad a los insectos, mamíferos y aves, los peces son altamente susceptibles al envenenamiento por toxafeno, en el mismo orden de magnitud que con los ciclodienos. Los registros del toxafeno fueron cancelados por la EPA en 1983.



El toxafeno y el estrobano actúan sobre las neuronas, causando un desbalance en los iones sodio y potasio, similar al causado por los insecticidas ciclodienos.

Existen muchos pesticidas importantes que pueden considerarse derivados de ácidos orgánicos.

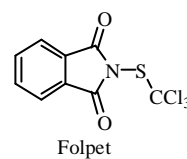
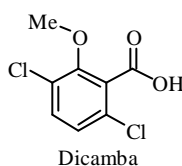
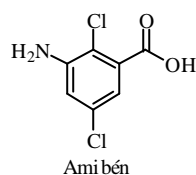
Durante muchos años, el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) y el 2,4,5-T (2,4,5-tricloroacético), dominaron el mercado de los herbicidas. Estos compuestos poseen un potente comportamiento de tipo auxina y su mayor utilidad radica en el control de las dicotiledóneas (plantas de hojas anchas). Recientemente se han impuesto limitaciones severas a estos dos herbicidas, ya que durante su fabricación se forman pequeñas cantidades de una impureza, la tetraclorodioxina.



Esta dioxina es un material altamente tóxico que provoca, entre otros efectos, manifestaciones teratogénicas (defectos de nacimiento) en los animales de ensayo.

Se han hecho muchos desarrollos químicos para modificar los ácidos predecesores, por ejemplo, para formar ésteres (tanto volátiles como no volátiles), sales y amidas no volátiles. La volatilidad es sumamente importante pues, debido a la potencia de estas sustancias, el vapor diluido y las gotas minúsculas en suspensión pueden perjudicar a las cosechas de plantas de hojas anchas. Uno de los herbicidas y reguladores del crecimiento relacionado con estas modificaciones es el ácido triclorobenzoico.

Algunos de los herbicidas más prominentes son el TIBA (ácido triyodobenzoico), el amibén y el dicamba. Los terftálicos halogenados también son herbicidas. El TCA (ácido tricloroacético) es uno de los herbicidas más simples, pero biológicamente más débil y menos específico. El ácido 2,4-dicloropropiónico o dalapón es un importante herbicida de postaparición.



El folpet, derivado del ácido ftálico y el captano, derivado del ácido tetrahidroftálico son compuestos con toxicidad muy aguda para los mamíferos y con baja persistencia en el medio ambiente, tienen un espectro muy amplio de toxicidad para hongos. Se usan en cultivos de frutas, uvas, papas, tomates, protección de semillas, etcétera.

Un regulador de crecimiento de las plantas de bastante importancia es el ácido alfa-naftilacético (ANA). Estimula la formación de raíces y afecta la producción de etileno en la planta, compuesto que interviene en muchos procesos fisiológicos. Muchos ácidos fenoxílicos, naftílicos y naftoxílicos, así como ácidos más complejos afectan la actividad fisiológica de las plantas.

## ORGANOFOSFATOS

Organofosfatos (OPs) es el término genérico actualmente usado que incluye todos los insecticidas que contienen fósforo. Otros nombres usados pero que ya no están de moda son: *fosfatos orgánicos*, *insecticidas fosforados*, *parientes de los gases nerviosos*, y *ésteres del ácido fosfórico*. Todos los organofosfatos se derivan del ácido fosfórico y como clase son los pesticidas más tóxicos para los vertebrados. Debido a la similitud de la estructura química de los OPs con los “gases neurotóxicos”, sus modos de acción también son similares. Sus cualidades insecticidas fueron observadas en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial al estudiar los gases OPs extremadamente tóxicos al sistema nervioso *sarin*, *soman* y *tabun*. Inicialmente, el descubrimiento fue hecho al

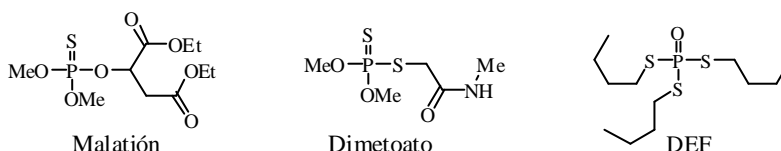
buscar sustitutos para la nicotina, que era muy usada como insecticida pero que era muy escasa en Alemania.

Los OPs tienen dos características distintivas: generalmente son mucho más tóxicos para los vertebrados que otras clases de insecticidas y la mayoría son químicamente inestables o no son persistentes. Fue esta última característica la que les sirvió para entrar en uso agrícola como sustitutos de los persistentes organoclorados.

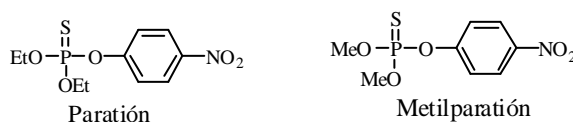
La actividad insecticida de los ésteres fosfóricos se debe a su capacidad para fosforilar la enzima colinesterasa, que regula la transmisión de impulsos nerviosos. El producto inactivado de la reacción de fosforilación de la enzima posee diversos grados de persistencia. El efecto de esta desactivación es una acumulación de la acetilcolina. Esto resulta en una transmisión de energía a través de las neuronas causando convulsiones en algunos de los centros musculares vitales y finalmente parálisis.

Todos los OPs son ésteres del fósforo que tienen combinaciones variables de oxígeno, carbono, azufre y nitrógeno, lo cual resulta en seis diferentes subclases: fosfatos, fosfonatos, fosfotioatos, fosfoditioatos, fosfotiolatos y fosfoamidatos. Estas subclases son fáciles de identificar por sus nombres químicos. Cuando contiene un átomo de azufre unido por doble enlace, la actividad se debe a una oxidación *in situ* para formar el derivado oxo. Los OPs generalmente son divididos en tres grupos – derivados *alifáticos*, *fenílicos* y *heterocíclicos*. Los grupos suelen ser unidades de bajo peso molecular con menos de cuatro carbonos y son generalmente grupos hidrolíticamente inestables que se separan de la molécula, con lo cual se forma un residuo que puede combinarse con la enzima, aunque se pueden requerir cambios en la planta, suelo o insecto para que se generen las especies bioquímicamente activas.

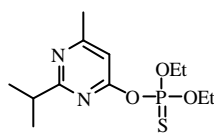
Los OPs alifáticos son carbonos con una estructura de cadena. El primer OP que llegó a la agricultura, el TEPP (1946) pertenece a este grupo. Otros ejemplos son el malatión, triclofón, monocrotofós, dimetoato, oxidemetonmetilo, dicrotofós, disulfotón, diclorvós, mevinfós, metamidofós, DEF y acefato.



Los OPs fenílicos contienen un anillo fenílico unido al fósforo, este anillo frecuentemente contiene Cl, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN o S. Los OPs fenílicos generalmente son más estables que los alifáticos, por tanto, sus residuos tienen una mayor duración. El primer OP fenílico que entró a la agricultura fue el paratión (etilparatión) en 1947. Ejemplos de otros OPs fenílicos son metilparatión, profenofós, sulprofós, isofenfós, fenitrotión, fentión y famfur.



Otro grupo importante de insecticidas OP son los heterocíclicos, el término *heterocíclico* quiere decir que las estructuras del anillo contienen átomos diferentes al carbono, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno o azufre. El primero de este grupo fue el diazinón introducido en 1952. Otros ejemplos en este grupo son metilazinfos, etilazinfos, clorpirifós, metidatión, fosmet, isazofós y metilclorpirifós.



Diazinón

Estos organofosforos pueden actuar como intoxicantes de contacto, del estómago, respiratorio o sistémicos. Muchos de ellos son altamente tóxicos para los mamíferos. En el caso del malatión, los mamíferos poseen enzimas que pueden saponificar el éster succínico antes de que llegue a los centros vitales, con lo que la toxicidad resulta mucho menor. Parece ser que los insectos son mucho menos capaces de lograr esta desintoxicación.

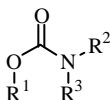
Muchos de los derivados de organofósforo poseen estructuras de amidato, algunos de ellos son sistémicos animales muy útiles, pues poseen toxicidades diferenciales con respecto a reses, ovejas, aves, caballos, perros, etcétera y los insectos que los atacan. Son tolerados por los animales huéspedes a concentraciones que matan o diezman una determinada especie parásita. Existen otros derivados tipo amidato, así como otras clases, que poseen propiedades herbicidas, funguicidas y desfoliantes. Por lo tanto no es de extrañarse que cada año surjan muchas variaciones de estructuras que posean una gran capacidad para contar con toxicidad diferencial, variaciones de persistencia, acciones específicas, etcétera. Con la prohibición de los pesticidas clorados, los grupos de organofosfato y carbamato constituyen una oportunidad para reemplazar a los insecticidas ambientalmente persistentes. Son algo más costosos como agentes pesticidas.

Los principios de la fisicoquímica orgánica pueden aplicarse con éxito para relacionar la actividad biológica de los insecticidas de fosfato y carbamato. Las funciones de Hammett para las sustituciones aromáticas proporcionan correlaciones muy útiles con la actividad anticolinesterasa. La efectividad práctica en el campo de los insectos depende de variables más complejas.

Mientras que los insecticidas de organofósforo no suelen ser altamente persistentes en el medio ambiente y no se concentran en los tejidos grasos, existen pruebas cada día más fundamentadas de que este tipo de sustancias también desarrolla resistencia.

## CARBAMATOS

Muchos de los insecticidas de desarrollo reciente poseen la estructura de carbamato (derivados del ácido carbámico).

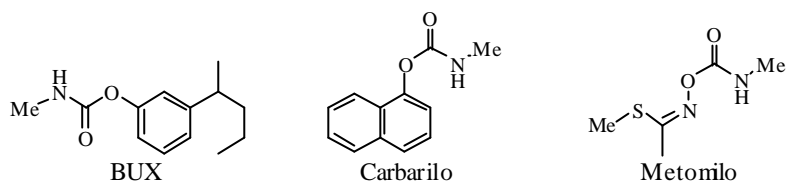


Estos compuestos deben su actividad a la interferencia que producen con la enzima colinesterasa, que regula la concentración de acetilcolina en la sinapsis neurónica. Muchos de estos carbamatos compiten con el sustrato normal de acetilcolina en cuanto a las posiciones en la superficie enzimática, con lo cual impiden su saponificación. Por lo tanto, su mecanismo de acción es similar al de los ésteres de organofosfato, pero con dos diferencias principales. Primero, algunos carbamatos son potentes inhibidores de la aliesterasa (esterasas alifáticas misceláneas cuyas funciones exactas no se conocen), y su selectividad algunas veces es más pronunciada contra la colinesterasa de diferentes especies. Segundo, la inhibición de la colinesterasa por los carbamatos es reversible. Cuando la colinesterasa es inhibida por un carbamato, se dice que está *carbamilada*, igual que con un OP resulta en que la enzima esté *fosforilada*.

En insectos, los efectos de los OPs y los carbamatos son principalmente el envenenamiento del sistema nervioso central, ya que las uniones neuromusculares en los insectos no son colinérgicas como en los mamíferos. Las únicas sinapsis colinérgicas conocidas en los insectos están en el sistema nervioso central. (Se cree que el transmisor químico de la unión neuromuscular en los insectos es el ácido glutámico, pero esto no ha sido probado.)

El primer insecticida carbamato de éxito, el carbarilo fue introducido en 1956. Se ha usado más de este producto en todo el mundo que de todos los demás carbamatos combinados. Dos cualidades características lo han hecho el más popular: su toxicidad oral y dermal muy bajas para los mamíferos y un espectro de control de insectos excepcionalmente amplio. Otros carbamatos son metomilo, carbofurán, aldicarb, oxamilo, tiodicarb, metiocarb, propoxur, bendiocarb, carbosulfán, aldoxicarb, promecarb y fenoxicarb.

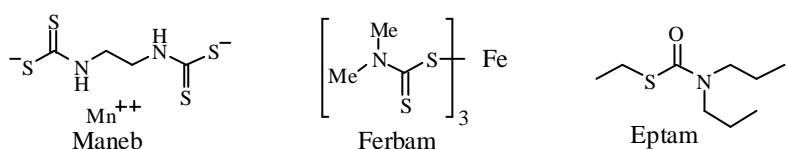
Los grupos presentes en los carbamatos son fenilos sustituidos (BUX) o un grupo naftilo (carbarilo). Algunas de las estructuras contienen grupos oximino (metomilo y temik), sistémico de gran potencia, así como las variantes heterocíclicas como el carbofurán. Los grupos unidos al nitrógeno pueden ser metilo, acilo, sulfenilo o fosforilo.



La misma estructura genérica completamente oxigenada también produce composiciones herbicidas muy importantes cuando los grupos unidos a nitrógeno son un arilo o arilo sustituido. Ejemplos de estos carbamatos son el IPC ( $R^1=i\text{-Pr}$ ,  $R^2=\text{Fenilo}$ ,  $R^3=\text{H}$ ), CILPC ( $i\text{-Pr}$ ,  $m\text{-clorofenilo}$ , H) y barbano (4-cloro-2-butinilo,  $m\text{-clorofenilo}$ , H), y se utilizan en la producción de granos y están involucrados con la inhibición de la mitosis de la plaga de la especie de hierba considerada.

Mientras que muchos de los derivados oxigenados resultan insecticidas útiles, el grupo ditiocarbamato da lugar a la formación de varios fungicidas importantes. Los ditiocarbamatos de sodio, amonio, zinc, manganeso y hierro derivados de la dimetilamina ( $R^1=R^2=\text{CH}_3$ ) son fungicidas estándar para una gran variedad de enfermedades fungales de las plantas (maneb, ferbam)

Finalmente, los carbamatos con azufre en la parte alcohol constituyen importantes ejemplos de herbicidas (eptam) Existen muchos homólogos, siendo los principales el vernolato ( $R^1=R^2=R^3=n\text{-Pr}$ ) y el dialato ( $i\text{-Pr}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}_3$ ).



Aunque estas generalizaciones relativas a los tipos de carbamatos y a su actividad biológica son bastante precisas, existen algunas excepciones. La actividad biológica es bastante amplia y en ocasiones exhiben propiedades nematocidas, acaricidas y de otro tipo.

## UREAS ASIMÉTRICAS

Las ureas asimétricas dan lugar a muchos compuestos herbicidas. Por lo general uno de los nitrógenos tiene sustituyentes del tipo arilo, heterociclo o mono o biciclo, mientras que el otro posee grupos alquilo o alcoxilo. Estos compuestos interfieren con el proceso de fotosíntesis. La naturaleza del ciclo proporciona acciones específicas tales como tolerancia relativa a ciertas cosechas y efectividad contra algunas especies de hierbas. Muchos de los compuestos poseen grados variables de actividad de pre y postaparición. Un herbicida de preaparición se aplica durante o poco después de la siembra de la cosecha. En algunos casos es necesario que el herbicida de preaparición se mezcle con la tierra para una actividad óptima; otros son muy activos y basta con depositarlos sobre la superficie. El herbicida de postaparición destruye o impide el crecimiento de especies de hierbas cuando se aplica después de la siembra.

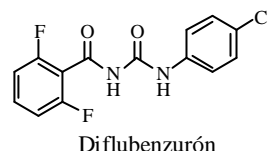
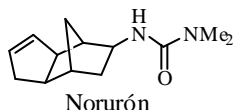
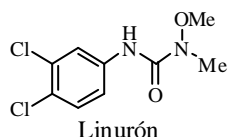
Las benzoilureas son una clase de insecticidas enteramente diferente que funciona como regulador del crecimiento de los insectos. En lugar de ser el veneno típico que ataca el sistema nervioso del insecto, interfieren con la síntesis de la quitina y son tomados más por ingestión que por contacto. Su mayor valor está en el control de orugas y larvas de escarabajos.

Aunque no es una benzoilurea, la ciromazina, una triazina, también es un potente inhibidor de la síntesis de la quitina. Es selectivo para especies de dípteros y se usa para el control de minadores de la hoja en hortalizas y cultivos ornamentales y si se aplica a la comida de los pollos o se asperja en gallineros sirve para el control de moscas en el estiércol de operaciones de producción de huevos o pollos para asador. Si se incorpora en la composta de los locales de producción de champiñones sirve para el control de las moscas de los hongos.

Las benzoilureas se usaron por primera vez en América Central en 1985, para control de explosiones de población del severo complejo de defoliadores resistentes (*Spodoptera* spp., *Trichoplusia* spp.) en el algodón. El retiro del mercado del clordimeform hizo muy difícil el control de estas plagas debido a su alta resistencia a casi todas las clases de insecticidas, incluyendo los piretroides.

Las primeras benzoilureas fueron introducidas en 1978 por Bayer de Alemania, y el primero fue triflumurón. Desde entonces han aparecido otros como clorfluazurón, teflubenzurón, hexaflumurón, flufenoxurón y flucicloxurón. Otros son flurazurón, novalurón, monurón, linurón, fluometurón, norurón, ciclourón y diafenturón. Lufenurón, que apareció en 1990, es la adición más reciente a este grupo. Sorprendentemente, ninguno de estos está registrado en los EE.UU.

La única benzoilurea registrada en los EE.UU. es diflubenzurón. Fue registrado por primera vez en 1982 contra polilla gitana, picudo del algodón, la mayor parte de las orugas forestales, orugas de la soya y moscas de los champiñones, pero ahora tiene un rango de registros mucho más estrecho.



Las benzoilureas funcionan sobre los estados larvales de la mayoría de los insectos inhibiendo o bloqueando la síntesis de la quitina, una parte vital y casi indestructible del exoesqueleto del insecto. Los efectos típicos en las larvas en desarrollo son la ruptura de cutícula malformada o muerte por inanición. Las hembras adultas de los picudos de la bellota expuestas a diflubenzurón ponen huevos que no eclosionan. Y se puede obtener



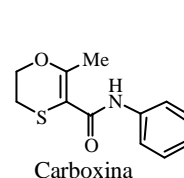
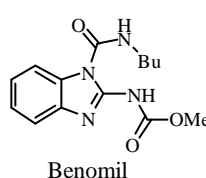
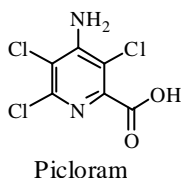
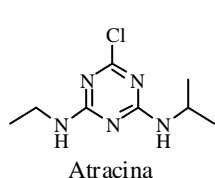
control de larvas de mosquitos con 2 gramos de diflubenzurón por hectárea de superficie de agua.

### OTROS PRODUCTOS QUÍMICOS PESTICIDAS

Los pesticidas basados en estructuras *heterocíclicas* han adquirido gran importancia. El mercado del control de hierbas de las cosechas de maíz y sorgo ha estado dominado por el grupo de las triazinas (atracina). La planta del maíz posee una enzima que degrada a la atracina con mucha más efectividad que las especies de hierbas con las cuales compiten. El dicuat es un miembro de dipiridilos cuaternarios que deben su actividad a su capacidad para producir en el interior del cloroplasto, un radical libre estable que intercepta la transferencia de energía en las primeras etapas de la fotosíntesis.

El picloram es un esterilizante muy efectivo y es quizás uno de los herbicidas más poderosos. Su utilidad está limitada en los EE.UU, debido a sus propiedades de persistencia y fitotoxicidad casi universal.

Dos ejemplos de funguicidas sistémicos son benomil y carboxina. Estos funguicidas son absorbidos por la planta y su acción o la de sus metabolitos inhibe el crecimiento del organismo fungal.



Existe muchos compuestos heterocíclicos, algunos de ellos de origen reciente. A continuación presentamos los más importantes desde el punto de vista de su actividad biológica.

Los nicotinoides son una nueva clase de insecticidas con un nuevo modo de acción. Anteriormente se los denominó nitroguanidinas, neonicotinilos, neonicotinoides, cloronicotinas y más recientemente cloronicotinilos. Son similares a, y modelados como imitación de la nicotina natural. El imidacloprid fue introducido a Europa y Japón en 1990 y en los EE.UU. fue registrado por primera vez en 1992. Actualmente, de todos los insecticidas, muy posiblemente este es el producto que se usa en mayor volumen en el mundo entero.

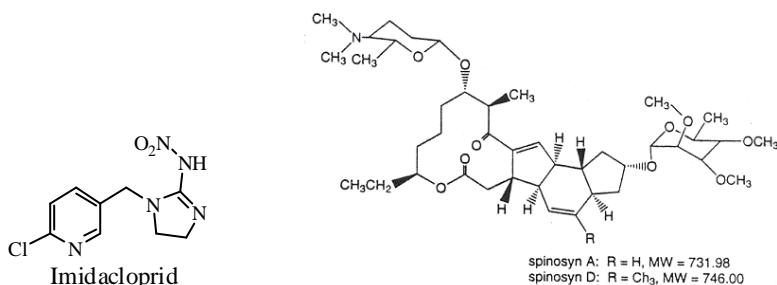
El imidacloprid es un insecticida sistémico, que tiene buenas características sistémicas de penetración por la raíz y una notable acción de contacto y estomacal. Se usa como tratamiento al suelo, a la semilla o en aplicaciones foliares en algodón, arroz, cereales, maní, papa, hortalizas, frutas pomáceas, nuez pecana y jardines, para control de insectos chupadores, del suelo, moscas blancas, comejenes (termitas), insectos de jardín y al escarabajo de las papas de Colorado, con prolongado poder residual. El imidacloprid no tiene efecto sobre los ácaros o los nemátodos. Otros nicotinoides incluyen acetamiprid, tiametoxam y nitenpiram. Todos están en proceso de registro en los EE.UU.

Los nicotinoides actúan sobre el sistema nervioso central de los insectos, causando un bloqueo irreversible de los receptores nicotinérgicos postsinápticos de la acetilcolina.

Las espinosinas tal vez son la clase más nueva de insecticidas, representadas por el spinosad. El spinosad es un metabolito de la fermentación del hongo actinomiceto *Saccharopolyspora spinosa*, un microorganismo habitante del suelo. Tiene una estructura molecular novedosa y un nuevo modo de acción que brinda la excelente protección a los cultivos típicamente asociada con los insecticidas sintéticos, que

primero se registraron para uso en algodón en 1997. El spinosad es una mezcla de las spinosinas A y D (por eso su nombre, spinosAD). Es particularmente efectivo como material de amplio espectro contra la mayoría de las orugas plagas a las sorprendentes dosis de 0.04 a 0.09 kilos de ingrediente activo (18 a 40 gramos) por acre. Tiene tanto actividad estomacal como de contacto contra larvas de lepidópteros, minadores de la hoja y termitas, con prolongada actividad residual. Los cultivos en los cuales está registrado incluyen algodón, hortalizas, árboles frutales, ornamentales y otros.

El spinosad funciona alterando las ligaciones de la acetilcolina en los receptores nicotínicos de la acetilcolina en la célula postsináptica.



Fipronil es un fenilpirazol, introducido en 1990 y registrado en los EE.UU. en 1996. Es un material sistémico con actividad estomacal y de contacto. El fipronil se usa para el control de muchos insectos del suelo y foliares (por ejemplo el cortador de las raíces del maíz, el escarabajo de las papas de Colorado y el picudo acuático del arroz) en numerosos cultivos, principalmente maíz, jardines y para el control de insectos de salud pública. También se usa para el tratamiento de semillas y es formulado como cebo para cucarachas, hormigas y termitas. El fipronil es efectivo contra insectos resistentes o tolerantes a insecticidas piretroides, organofosfatos y carbamatos.

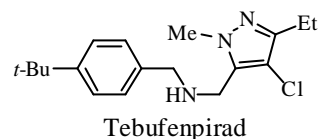
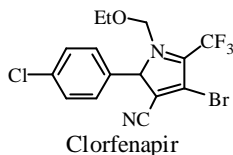
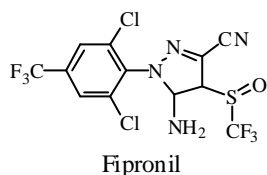
El fipronil bloquea en las neuronas los canales de cloro regulados por el ácido gamma-aminobutírico (GABA), de modo que antagoniza con los efectos “calmantes” del GABA, en una forma de acción similar a la de los ciclodienos.

El clorfenapir es el primero y único miembro de los pirroles, que es un insecticida-acaricida tanto de contacto como de efecto estomacal. Se usa en algodón y de manera experimental en maíz, soya, hortalizas, árboles, cultivos de enredadera y ornamentales para control de moscas blancas, orugas, ácaros, minadores de la hoja, áfidos y el escarabajo de las papas de Colorado. En algunas especies tiene actividad ovicida.

El clorfenapir es un “desacoplador” o inhibidor de la fosforilación oxidativa, que impide la formación de la crucial molécula de alta energía trifosfato de adenosina (ATP).

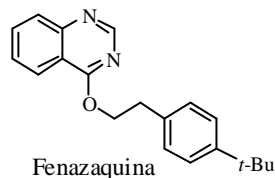
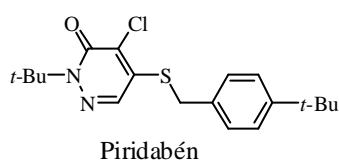
Los pirazoles consisten del tebufenpirad y el fenpiroximato. Estos fueron diseñados principalmente como acaricidas estomacales y de contacto, no sistémicos, pero tienen una efectividad limitada sobre los áfidos y mosca blanca. Tebufenpirad se usa experimentalmente en algodón, soya, hortalizas, frutales pomáceos, vides y cítricos. Fenpiroximato controla todos los estados de los ácaros, tiene un efecto inmediato muy rápido, inhibe la muda de estados inmaduros de ácaros y tiene una actividad residual prolongada.

Su modo de acción es la inhibición del transporte de electrones en las mitocondrias en el sitio de la reductasa NADH-CoQ, lo cual lleva a la alteración de la formación del trifosfato de adenosina (ATP).



El piridabén, una piridazinona, es un insecticida acaricida selectivo, de contacto, que también es efectivo contra áfidos, mosca blanca y saltahojas. Están registrados para frutales pomáceos, almendros, cítricos, ornamentales de campo y de invernadero. El piridabén ofrece una residualidad excepcionalmente larga y un efecto instantáneo en un amplio rango de temperaturas. Es un inhibidor metabólico que interrumpe el transporte de electrones en las mitocondrias en el Sitio 1, de manera similar a las quinazolininas, mencionadas a continuación.

Las quinazolininas ofrecen una configuración química única y consisten de un solo insecticida, la fenazaquina que es un acaricida estomacal y de contacto. Tiene actividad ovicida, efecto instantáneo y controla todos los estados de los ácaros. Aun no está registrado en los EE.UU., pero se busca usarlo en algodón, frutales pomáceos y de hueso, cítricos, viñas y ornamentales. Actúa de manera similar al piridabén.



Además de los insecticidas heterocíclicos, encontramos *dinitrofenoles*, estas sustancias tienen una extensa actividad biológica que abarca los campos de los insecticidas, fungicidas, acaricidas, ovicidas y herbicidas. De los insecticidas, binapacril y dinocap fueron los de uso más reciente. Por la inherente toxicidad de los dinitrofenoles, todos han sido retirados del mercado en los EE.UU.

Las *formamidinas* comprenden un pequeño grupo de insecticidas. Tres ejemplos son el clordimeform, formetanato y amitraz que ya no tienen registro en los EE.UU. Su valor actual está en el control de las plagas resistentes a los OPs y los carbamatos. La forma de acción propuesta es la inhibición de la enzima monoamina oxidasa, la cual es responsable de la degradación de los neurotransmisores norepinefrina y serotonina. Esto resulta en la acumulación de tales compuestos, los cuales se conocen como aminas biogénicas. Los insectos afectados se quedan quietos y mueren.

En muchas áreas, la población de nematodos y hongos patógenos es tan alta que se destruyen las semillas, o bien las plantas son atacadas poco después de su aparición y la cosecha resulta muy pobre. Estas tierras se tratan con *fumigantes* que son moléculas orgánicas pequeñas y volátiles que se convierten en gases a temperaturas por encima de los 5°C. Suelen inyectarse antes de la siembra. Usualmente son más pesados que el aire y comúnmente contienen uno o más de los halógenos (Cl, Br o F). La mayor parte son altamente penetrantes, traspasando grandes masas de materiales. Se usan para matar insectos, huevos de insectos, nemátodos y ciertos microorganismos en edificios, bodegas, silos, suelos e invernaderos y en productos empacados tales como frutas secas, frijoles, granos y cereales para el desayuno.

El bromuro de metilo es el más usado de los fumigantes, en el mundo entero, en 1996 se emplearon 68.424 toneladas métricas y de ellas casi la mitad fue usado en los EE.UU. El uso predominante es para tratamiento de suelos en presiembra, lo cual constituyó el 70% del total global. Los usos para cuarentenas implican 5-8%, de su

empleo mientras que 8% se usa para tratar productos perecederos, tales como flores y frutas y 12% es para productos no perecederos, como nueces y maderas. Aproximadamente 6% se usa en aplicaciones a estructuras, como es el caso de tratamientos a maderas contra las termitas (comejenes) en edificios infestados.

Con las modificaciones aprobadas en la Ley de Aire Limpio de 1990, la producción e importación para 1999 debe reducirse un 25% con respecto a los niveles de 1991. Para el 2001 la reducción debe ser del 50%, seguida de una reducción de 70% para el 2003 y en el año 2005 habrá una prohibición total del producto. Según el Protocolo de Montreal, los países en desarrollo tienen hasta el año 2015 para eliminar la producción del bromuro de metilo.

Otros de los fumigantes comunes son el dicloruro de etileno, el cianuro de hidrógeno, el fluoruro de sulfurilo, cloroteno, óxido de etileno y las familiares bolitas de naftalina para uso casero como repelentes de las polillas y los cristales de *p*-diclorobenceno.

El gas fosfina ( $\text{PH}_3$ ) también ha reemplazado el bromuro de etileno en unas pocas aplicaciones, principalmente contra insectos plagas de granos almacenados y productos alimenticios. Los tratamientos requieren el uso de tabletas de fosfina de aluminio o de magnesio, las cuales reaccionan con la humedad del medio ambiente para producir el gas. Sin embargo, la fosfina causa mucho daño a los productos frescos y es muy adsorbido al aceite, de modo que no se desempeña como fumigante del suelo.

Como grupo, los fumigantes son narcóticos. Es decir, que su función es más física que fisiológica. Los fumigantes son liposolubles; tienen una sintomatología común; sus efectos son reversibles; y su actividad es muy poco alterada por cambios estructurales en sus moléculas. Como narcóticos, inducen narcosis, sueño o inconsciencia, lo cual es efectivamente su modo de acción sobre los insectos. La liposolubilidad parece ser un factor importante en su modo de acción, ya que estos narcóticos se alojan en tejidos que contienen lípidos que se encuentran en el cuerpo del insecto, incluyendo su sistema nervioso.

La industria de los pesticidas produce sustancias para evitar el ataque fungal y de insectos en la madera. Las formulaciones a base de fenoles halogenados constituyen los *preservativos para madera* más comunes. También se utilizan compuestos de mercurio y estaño para el control de los organismos que causan la putrefacción de la madera.

Aunque en los países de tecnología agrícola avanzada, el mercado de pesticidas está dominado por compuestos orgánicos, las *sustancias inorgánicas* todavía tienen muchas aplicaciones. El azufre en polvo es especialmente tóxico para los ácaros de todas clases, tales como el ácaro rojo y demás arañitas e insectos escamas recién salidos del huevo. Los espolvoreos y las aspersiones con azufre también son funguicidas. También se usan los polisulfuros de calcio, amonio y sodio.

Varios otros compuestos inorgánicos han sido usados como insecticidas: mercurio, boro, talio, arsénico, antimonio, selenio y flúor. Los arsenicales han incluido arseniato de cobre, verde de París, arseniato de plomo y arseniato de calcio. Los arsenicales desacoplan la fosforilación oxidativa, inhiben ciertas enzimas que contienen grupos sulfhidrilo (-SH) y coagulan proteínas haciendo que cambie la forma o la configuración de las proteínas.

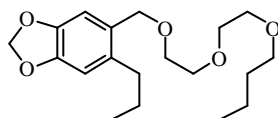
Los fluoruros orgánicos eran fluoruro de sodio, fluosilicato de bario, silicofluoruro de sodio y criolita. La criolita ha vuelto en años recientes como un insecticida relativamente seguro para uso en frutas y hortalizas, usado en programas de manejo integrado de plagas. El ión fluoruro inhibe muchas enzimas que contienen hierro, calcio y magnesio. Varias de estas enzimas están involucradas en las células productoras de energía, como es el caso de las fosfatasa y las fosforilasas.

El ácido bórico, usado contra las cucarachas y otros insectos caseros reptadores en los años 1930s y 1940s, también ha regresado. Como sal, no es volátil y permanecerá efectivo mientras se mantenga seco y en la concentración adecuada. En consecuencia, tiene la actividad residual más larga de cualquier insecticida usado contra insectos caseros y es muy útil para el control de todas las especies de cucaracha cuando se coloca en los rincones de las paredes y otros sitios de difícil acceso. Funciona como veneno estomacal y absorbe la cera de la cutícula de los insectos.

El borato de sodio (octaborato disódico tetrahidratado) se parece al ácido bórico en su modo de acción. Esta sal soluble en agua se usa para tratamiento de maderas y otros productos de madera para controlar los hongos de la descomposición, termitas y otras plagas que infestan la madera.

El último grupo de inorgánicos es el gel de sílice o los aerogeles de sílice –los silicatos en polvo son livianos, blancos y esponjosos y se usan para control de insectos caseros. Los aerogeles de sílice matan los insectos absorbiendo ceras de la cutícula de los insectos, de modo que permite la continua pérdida de agua del cuerpo del insecto, lo cual hace que los insectos se deshidraten y mueran por desecación. Estos se fortifican con piretro y sinergistas para incrementar su efectividad.

Los sinergistas, en sí mismos no son considerados tóxicos o insecticidas, pero son materiales usados con los insecticidas para sinergizar o incrementar la actividad de los insecticidas. El primero fue introducido en 1940 para aumentar la efectividad del piretro. Desde entonces han aparecido muchos materiales, pero ahora solo se mercadean unos pocos de ellos. Los sinergistas se encuentran en casi todos los productos caseros, de ganadería y aerosoles para mascotas para aumentar la rapidez de acción de los insecticidas piretro, aletrina y resmetrina, contra los insectos voladores. Los sinergistas actuales, tales como el butóxido de piperonilo contienen el medio metilenedioxifenilo, una molécula encontrada en el aceite de ajonjolí, que después se denominó *sesamina*.



Butóxido de piperonilo

Los sinergistas inhiben el citocromo P-450 que depende de los polisubstratos de monooxigenasas (PSMOs), enzimas producidas por los microsomas, las unidades subcelulares que se encuentran en el hígado de los mamíferos y en algunos tejidos de los insectos (por ejemplo el cuerpo graso). El nombre anterior de estas enzimas era oxidasas de funciones múltiples (MFOs). Estos PSMOs ligan las enzimas que degradan sustancias extrañas seleccionadas, tales como piretro, aletrina, resmetrina o cualquier otro compuesto sinergizado. Los sinergistas simplemente ligan las enzimas oxidativas e impiden que degraden los agentes tóxicos.

Los *insecticidas botánicos* son de gran interés para muchos por cuanto son insecticidas naturales, productos intoxicantes derivados de las plantas. Históricamente, los materiales vegetales han sido usados durante más tiempo que cualquier otro grupo, con la posible excepción del azufre. Tabaco, piretro, derris, heleboro, quassia, alcanfor y trementina fueron algunos de los productos vegetales más importantes en uso antes de que comenzara la búsqueda organizada de insecticidas a comienzos de los años 1940s.

El uso de los insecticidas botánicos en los EE.UU. logró un máximo en 1966, y desde entonces ha declinado de manera sostenida. Hoy en día el piretro es el único insecticida botánico en uso de algún significado.

La nicotina se extrae del tabaco mediante varios métodos y es efectiva contra la mayoría de tipos de insectos, pero se usa particularmente contra áfidos y orugas. La nicotina es un alcaloide, una clase química de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y tienen prominentes propiedades fisiológicas. Otros alcaloides bien conocidos, que no son insecticidas son cafeína (café, té), quinina (de corteza de *Cinchona*), morfina (de los botones de opio), cocaína (de las hojas de coca), ricinina (un veneno en las semillas de aceite de ricino), estricnina (de *Strychnos nux vomica*), coniina (en la cicuta manchada, el veneno usado por Sócrates) y finalmente el LSD (un alucinógeno del hongo del cornezuelo que ataca los cereales).

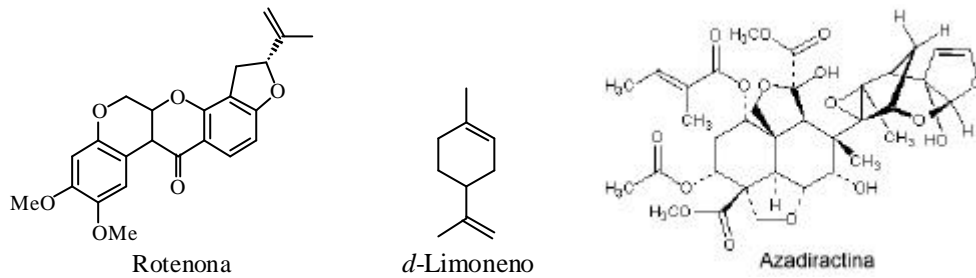
La acción de la nicotina fue uno de los primeros modos de acción clásicos identificados por los farmacólogos. Las drogas que actúan de manera similar a la nicotina se dice que tienen una respuesta nicotínica. En los mamíferos, la nicotina imita a la acetilcolina en la unión neuromuscular (nervio/músculo) y resulta en contracciones, convulsiones y muerte, todo de una manera muy rápida. En los insectos se observa el mismo modo de acción, pero solo en los ganglios del sistema nervioso central.

La rotenona o rotenoides se producen en las raíces de dos géneros de la familia de las leguminosas: *Derris* y *Lonchocarpus* (también llamado cubé) que crecen en América del Sur. Es un insecticida tanto estomacal como de contacto y se ha usado durante el último siglo y medio para control de orugas comedoras del follaje y antes de eso en Sudamérica se usaba para paralizar peces, haciendo que subieran a la superficie y pudieran ser capturados fácilmente. Hoy la rotenona se usa de la misma manera para recuperar lagos para tener en ellos peces deportivos. Usada por prescripción, elimina todos los peces y luego se cierra el lago a la reintroducción de especies indeseables. Es un piscicida selectivo en cuanto a que mata todos los peces a dosis que son relativamente no tóxicas para los organismos que sirven de alimento a los peces y se degrada rápidamente.

La rotenona es un inhibidor de la enzima respiratoria, que actúa entre el NAD<sup>+</sup> (una coenzima involucrada en la oxidación y reducción en las rutas metabólicas) y la coenzima Q (una enzima respiratoria responsable del transporte de electrones en algunas cadenas de transporte de electrones), resultando en falla de las funciones respiratorias.

El limoneno o *d*-limoneno es la última adición al grupo de los botánicos. Se extrae de las cáscaras de cítricos, es efectivo contra todas las plagas externas de las mascotas, incluyendo pulgas, piojos, ácaros y garrapatas y es virtualmente no tóxico para los animales de sangre caliente. En el aceite de los cítricos hay varias sustancias insecticidas, pero la más importante es el limoneno, el cual constituye como 98% del peso de los aceites de la cáscara de la naranja. Su modo de acción es similar al del piretro. Afecta los nervios sensoriales del sistema nervioso periferal, pero no es un inhibidor de la colinesterasa.

Extractos de aceite de neem se obtienen exprimiendo las semillas del árbol de neem y contienen el ingrediente activo *azadiractina*, un nortriterpenoide que pertenece a los limonoides. La azadiractina ha mostrado algunas propiedades insecticidas, fungicidas y bactericidas realmente sensacionales, incluyendo cualidades como regulador del crecimiento de los insectos. La azadiractina altera la muda al inhibir la biosíntesis o el metabolismo de la ecdisona, la hormona juvenil de la muda.



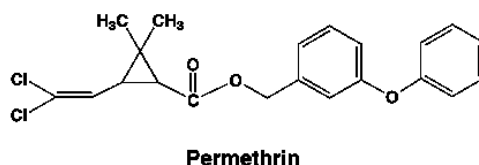
El piretro se extrae de las flores de un crisantemo que se cultiva en Kenya y Ecuador. Es uno de los más viejos y seguros insecticidas disponibles. Las flores secas y molidas fueron usadas a comienzos del siglo XIX como el polvo original para control de los piojos corporales durante las Guerras Napoleónicas. El piretro actúa sobre el insecto con una velocidad fenomenal, causando una parálisis inmediata, por eso su popularidad en los aerosoles domésticos para un efecto instantáneo. Sin embargo, a menos que sea formulado con uno de los *sinergisantes*, la mayoría de los insectos paralizados se recuperan y siguen siendo plagas. El piretro es una mezcla de cuatro compuestos: las piretrinas I y II y las cinerinas I y II. El piretro es un veneno axónico, como lo son el DDT y los piretroides sintéticos. Venenos axónicos son aquellos que de alguna manera afectan la transmisión de impulsos eléctricos a lo largo de los axones, la larga extensión de los cuerpos celulares de las neuronas. El piretro y algunos piretroides tienen un mayor efecto insecticida cuando se baja la temperatura ambiental, es decir, tienen un coeficiente de temperatura negativa, como en el caso del DDT. Afectan tanto el sistema nervioso central como el periférico del insecto. Inicialmente el piretro estimula las células nerviosas y produce descargas repetidas, llevando a una parálisis eventual. Tales efectos son causados por su acción sobre los canales de sodio, un diminuto hueco a través del cual se le permite entrar al axón a los iones de sodio para causar excitación nerviosa. Estos efectos son producidos en el cordón nervioso del insecto, el cual contiene ganglios y sinapsis, lo mismo que en los axones de fibras nerviosas gigantes.

El piretro natural rara vez ha sido usado para propósitos agrícolas debido a su alto costo y a su inestabilidad en la luz solar, pero en las dos últimas décadas muchos materiales sintéticos similares al piretro han estado disponibles. Originalmente se los denominó *piretroides sintéticos*. Actualmente se nombran simplemente *piretroides*. Éstos son muy estables bajo la luz y generalmente son efectivos contra la mayoría de los insectos cuando se usan a dosis muy bajas de 0.01 a 0.1 kg/ha.

Los piretroides tienen una evolución interesante, que se divide por conveniencia en cuatro generaciones. La primera generación contiene solo un piretroide, la aletrina, que apareció en 1949. Su síntesis era muy compleja e implicaba 22 reacciones químicas para llegar hasta el producto final. La segunda generación incluye tetrametrina (1965), seguida por resmetrina en 1967 (20X más efectiva que el piretro), luego la bioresmetrina (50X tan efectiva como el piretro) (1967), después Bioallethrin® (1969) y finalmente fonotrina (1973). La tercera generación incluye el fenvalerato y permetrina los cuales aparecieron en 1972-73. Éstos realmente se convirtieron en los primeros piretroides agrícolas debido a su excepcional actividad insecticida (0.1 kg/ha) y a su fotoestabilidad. Virtualmente no son afectados por la luz solar y duran 4-7 días como residuos efectivos sobre el follaje de los cultivos.

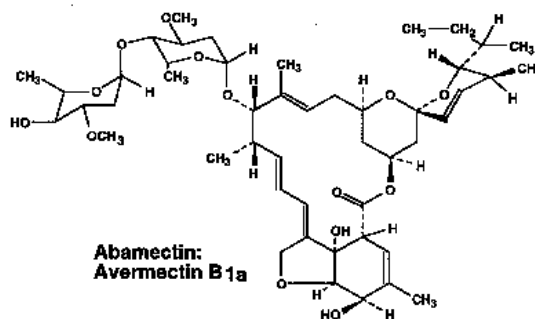
La cuarta y actual generación, realmente es excitante debido a su efectividad en el rango de 0.01 a 0.05 kg/ha. Aquí están incluidos bifentrin, *lambda*-cihalotrina, cipermetrina, ciflutrina, deltametrina, esfenvalerato, fenpropatrina, flucitrinato, fluvalinato, praletrina, *tao*-fluvalinato, teflutrina, tralometrina y *zeta*-cipermetrina.

Todos ellos son fotoestables, es decir, que no sufren fotólisis (descomposición) al ser expuestos a la luz solar. Y como tienen una volatilidad mínima, dan una efectividad residual prolongada, hasta de 10 días en condiciones óptimas. Adiciones recientes a la cuarta generación de piretroides son: acrinatrina y la imiprotrina que aun es experimental.



Los piretroides comparten modos de acción similares a los del DDT y se los considera venenos axónicos. Aparentemente funcionan manteniendo abiertos los canales de sodio en las membranas de las neuronas. Hay dos tipos de piretroides. El Tipo I, entre otras respuestas fisiológicas, tiene un coeficiente de temperatura negativa, parecido al del DDT. En contraste, el Tipo II tiene un coeficiente de temperatura positiva, mostrando incremento de la mortalidad al aumentar la temperatura ambiental. Los piretroides afectan tanto el sistema nervioso periferal como el central del insecto. Inicialmente estimulan las células nerviosas al producir descargas repetitivas y eventualmente causan parálisis. Tales efectos son causados por su acción sobre el canal de sodio, un hueco diminuto que le permite a los iones de sodio penetrar al axón y causar excitación nerviosa. El efecto estimulante de los piretroides es mucho más pronunciado que el del DDT.

Entre los *insecticidas antibióticos* se encuentran las avermectinas, las cuales son agentes insecticidas, acaricidas y antihelmínticos que han sido aislados como productos de la fermentación de *Streptomyces avermitilis*, un miembro de la familia de los actinomicetos. *Abamectina* es el nombre común asignado a las avermectinas, una mezcla que contiene 80% de avermectina B1a y 20% B1b, homólogos que tienen una actividad biológica casi igual. La abamectina tiene ciertas cualidades sistémicas locales, lo cual permite que mate los ácaros que están por debajo de una hoja cuando se trata solo la superficie superior. El uso más promisorio de estos materiales es el control de ácaros, minadores de la hoja y otras plagas de invernadero de difícil control y parásitos internos de los animales domésticos.

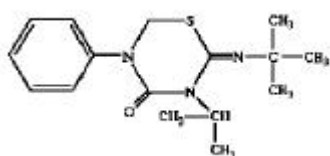


El benzoato de emamectina es un análogo de la abamectina, producido por el mismo sistema de fermentación de la abamectina. Es un insecticida tanto estomacal como de contacto, usado principalmente para el control de orugas a dosis de 7.5 a 1.5 g/ha. Poco después de la exposición, las larvas dejan de alimentarse y se paralizan de manera

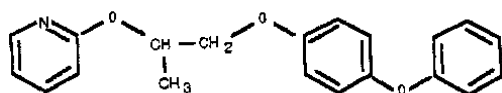


irreversible, muriendo en 3-4 días. La rápida fotodegradación tanto de la abamectina como de la emamectina tiene lugar sobre la superficie de la hoja. Las avermectinas bloquean el neurotransmisor ácido gama-aminobutírico (GABA) en las uniones neuromusculares de insectos y ácaros. La actividad visible, tal como consumo de alimento y postura de huevos, se detiene muy pronto después de la exposición, aunque es posible que la muerte no ocurra durante varios días.

Hay nuevas estructuras moleculares que están siendo sintetizadas de manera rutinaria por los fabricantes en búsqueda de nuevos insecticidas con nuevos modos de acción. Dos ejemplos recientes introducidos en 1996, son piriproxifén, clasificado como una piridina RCI [regulador del crecimiento de los insectos] y el buprofezin clasificado como una tiadiazina RCI. Ambos han dado excelentes resultados en el control del complejo de moscas blancas, que ahora son un problema universal en la producción de algodón en los EE.UU.



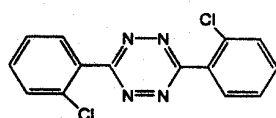
piriproxifén



buprofezin

La clofentezina pertenece al grupo de tetrazinas, es usado como acaricida/ovicida para frutales deciduo, cítricos, algodón, cucurbitáceas, vides y ornamentales. Inhibe el crecimiento de los ácaros, pero se desconoce su modo de acción.

**CLOFENTEZINE (Apollo®, Acaristop®)**



**3,6-bis(2-chlorophenyl)-1,2,4,5-tetrazine**

El tetratiocarbonato de sodio se usa solo en vides y cítricos, aplicado al suelo junto con el agua de riego. En el suelo se descompone y forma bisulfuro de carbono, el cual actúa rápido, se descompone rápido y es efectivo contra nemátodos, insectos del suelo y enfermedades del suelo.

El Clandosan® es un producto de ocurrencia natural derivado de los caparzones de camarones y cangrejos y se usa como nematicida. Es un compuesto aislado de la proteína seca y pulverizada de la quitina de los exoesqueletos de los crustáceos mezclados con urea. Estimula el crecimiento de microorganismos benéficos del suelo que controlan a los nemátodos, pero no tiene un efecto adverso directo sobre los nemátodos como tales.

## FABRICACIÓN DE PESTICIDAS

Debido a la naturaleza corrosiva de muchos pesticidas, de sus intermediarios y de algunos de sus subproductos, generalmente se utilizan reactores, tuberías, columnas, etcétera, de aleaciones especiales o acero inoxidable. También se utilizan equipos de vidrio.

Muchos de los pesticidas e intermediarios son altamente tóxicos y debido a su actividad biológica, es necesario evitar la contaminación de otros procesos y del medio ambiente. Deben controlarse continuamente los métodos de lavado de los gases, de los procesos de descontaminación y del manejo de los desperdicios gaseosos, líquidos y sólidos. Esto requiere de dispositivos de detección, equipos automáticos y reactores para la descontaminación de subproductos.

Para la descontaminación se utilizan métodos de oxidación, hidrólisis y reacciones nucleofílicas.

La experiencia ha demostrado que el 20-25% de los costos totales de capital se invierten en equipos de protección para humanos y medio ambiente. Esta proporción de la inversión total va en aumento lo que ha hecho que se descarten algunos proyectos por incosteabilidad.

La transformación de un producto químico en una forma de fácil uso para el granjero o el aplicador es la formulación del pesticida. Las formulaciones suelen ser de dos tipos principalmente, líquidas o sólidas. Las sólidas requieren de añejamiento o endurecimiento de los microcristales, para después desmenuzarlos y fracturarlos en partículas pequeñas (1-100 micras) Esto requiere un gran consumo de energía y equipo de ingeniería complejo. Entre las técnicas usadas está la molienda con aire y menos frecuente, la molienda en húmedo.

La formulación casi siempre requiere la presencia de aditivos inertes como arcillas, celita o talco para absorber las partículas pegajosas y ayudar a evitar la aglomeración del producto final. Cuando se planea utilizar el sólido micronizado con agua –para suspenderse y rociarse sobre el follaje- se añaden agentes tensoactivos de diversos tipos. A este tipo de formulación se le llama polvo humectable.

En general se emplea una combinación de agentes tensoactivos cuyas funciones son humectar el pesticida sólido, mantener la estabilidad de las partículas suspendidas y ayudar a la adherencia del pesticida al follaje rociado.

Por lo tanto, el arte de la formulación está repleto de términos tales como agente de suspensión, adherentes, dispersadores y antifloculantes. Puesto que los pesticidas se usan sobre sustancias que posteriormente se convertirán en productos agrícolas o alimenticios, los tensoactivos y aditivos deben ser sustancias aprobadas por las agencias reguladoras. Es decir, un agente tensoactivo puede ser el más efectivo pero no estar aprobado para formulaciones de pesticidas. Se deben considerar los factores toxicológicos y de residuos tanto para los aditivos como para el pesticida.

Los pesticidas líquidos también pueden transformarse en polvos humectables. Esto se suele llevar a cabo dispersando el líquido en partículas finas de una arcilla absorbente o celita. Nuevamente se agregan agentes tensoactivos y otros aditivos para lograr las características fisicoquímicas necesarias para un grado óptimo de dispersabilidad en agua y humectación del follaje e insectos.

Aunque han perdido popularidad las formulaciones de polvos impalpables todavía tienen cierta importancia. Los sólidos se muelen hasta lograr partículas muy finas, se mezclan con materiales inertes como talco y arcillas y algunos aditivos y se espolvorean sobre las plantas o suelo.

Muchos pesticidas son líquidos y muchos de los sólidos se emplean como soluciones. Un concentrado emulsionado es una formulación que al mezclarse con agua

produce una dispersión o emulsión de un disolvente que contiene el pesticida. Un concentrado emulsionado es una formulación pesticida que, al mezclarse con agua, produce una dispersión o emulsión de un disolvente que contiene al pesticida. También en este caso la selección de los sistemas tensoactivos requiere de un arte y una cierta experiencia en la química de los coloides, así como en la toxicología y en las características residuales de los aditivos.

En la formulación de rocíos de aceites se pueden requerir depósitos gruesos con poco escurrimiento. En este caso la formulación es un balance entre una dispersión efectiva de la emulsión en el agua durante la operación de rociado y una rápida descomposición de la emulsión al entrar en contacto con la superficie de la planta. En otros casos se desea una alta tensoactividad para lograr el objetivo biológico. Por consiguiente, los agricultores pueden necesitar muchos tipos de formulaciones para un solo insecticida. Cada formulación requiere una identificación individual aprobada por los reglamentos estatales y federales.

En las formulaciones se utilizan agentes tensoactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Las más comunes son las emulsiones de aceites en agua.

Una técnica de formulación consiste en usar rociados de volúmenes bajo o ultrabajo. Estas formulaciones contienen pesticidas concentrados con poca o ninguna adición de disolvente u otros materiales. Se utiliza equipo mecánico para formar gotas líquidas de tamaño bastante uniforme (40 a 100 micras). Estas formulaciones incrementan la efectividad biológica de los insecticidas. El problema consiste en lograr una distribución uniforme, ya que las gotas muy finas de tamaño micrométrico serán arrastradas más allá del objetivo y las de mayor tamaño resultan ineficientes pues nunca llegan a dicho objetivo. Para la dispersión se suele usar aire. Por lo general, el equipo terrestre, aviones y helicópteros están equipados con sistemas dosificadores calibrados.

Una variación de esta técnica que se puede adaptar a equipo de tierra consiste en vaporizar y condensar rápidamente la solución de pesticida para crear una neblina que es transportada por las corrientes de aire, en este caso el insecto respira partículas submicrométricas del producto tóxico.

Otro tipo de formulación es la de gránulos de pesticida. Su mayor utilidad es en el control de vectores de enfermedades en áreas pantanosas. Las formulaciones convencionales a base de gotas o sólidos finos tiene poco valor, pues se depositan en el follaje que rodea a los pantanos en los que se desarrollan los mosquitos. Los gránulos de material sólido (arcilla compactada o materiales orgánicos), impregnados con el pesticida pueden dispersarse desde el aire, penetran a través del follaje y muchos de ellos caen en la superficie de las aguas. Estos gránulos pueden prepararse de tal manera que tengan una velocidad variable de liberación de la sustancia tóxica.

Existen otros tipos de formulaciones. Casi todas las cosechas de algodón y maíz y las semillas de trigo se tratan con preparaciones especiales que generalmente contienen pesticidas para impedir el ataque de insectos y enfermedades, pero también pueden contener estimulantes del crecimiento, nutrientes y otros componentes. No solo es necesario que los aditivos sean efectivos para combatir la plaga, sino que también deben ser tolerados por la semilla y la planta en una gran diversidad de condiciones externas, incluyendo variaciones de tipo de suelo, temperatura, pH y humedad. Se requiere que estas semillas puedan distinguirse fácilmente de las no tratadas para evitar que se incorporen a la cadena alimenticia humana o animal. Está prohibido que las semillas tratadas se usen para otra cosa que no sea el objetivo señalado.

Puesto que en la agricultura moderna de los países desarrollados, la mano de obra es el factor más importante del costo total, el agricultor siempre trata de reducir el número de aplicaciones de diferentes formulaciones. Para lograrlo, algunas veces se combinan

las aplicaciones de pesticidas y fertilizantes. Esto conduce a otros problemas especiales de formulación. La mayoría de los pesticidas son de enlaces covalentes y los agentes tensoactivos que se agregan logran su mayor efectividad en soluciones acuosas de bajo poder iónico. Por otra parte, los fertilizantes suelen ser compuestos iónicos solubles en agua. Se hace necesario resolver el problema de compatibilidad y se requiere desarrollar nuevos agentes tensoactivos que funcionen en soluciones de fuerza iónica relativamente elevada, para lograr éxito con las combinaciones combinadas de fertilizante y pesticida.

En los jardines privados se usan formulaciones en aerosol, que son pesticidas diluidos que contienen un componente volátil (freón, propano, CO<sub>2</sub> u óxido nitroso) que actúa como propulsor del pesticida en forma de gotas muy pequeñas.

Con la anterior no se pretende cubrir toda el área de formulaciones, sino hacer resaltar el hecho de que la formulación suele ser el factor clave para el éxito de la aplicación de un pesticida. El proceso de formulación requiere la aplicación de principios fisicoquímicos, habilidad de ingeniería y experiencia. Los factores que constituyen la base de este arte y ciencia son la corrosión, la solubilidad, la actividad superficial, el olor, la presión de vapor, la inflamabilidad, la compatibilidad con aditivos y otras formulaciones, la estabilidad, la toxicidad y las características residuales.

#### Bibliografía:

[http://www.hclrss.demon.co.uk/class\\_insecticides.html](http://www.hclrss.demon.co.uk/class_insecticides.html), Compendium of Pesticide Common Names

<http://ipmworld.umn.edu/chapters/ware.htm>, An Introduction to Insecticides, (3rd edition), George W. Ware, Department of Entomology, University of Arizona, Tucson, Arizona

<http://ipmworld.umn.edu/chapters/bloomq.htm>, Insecticides: Chemistries and Characteristics, Jeffrey R. Bloomquist, Department of Entomology, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 24061-0319 Internet: [jbquist@vt.edu](mailto:jbquist@vt.edu)

Eaton D.C., **Laboratory Investigations in Organic Chemistry**, McGraw-Hill, USA, 1989.

Kohn, G.K., La industria de los pesticidas, Kent J.A. ed. **Manual de Riegel de Química Industrial**, CECSA, México, 1984.

Jaime Mondragón Aguilar  
Julio del 2002