

INSETICIDAS PIRETRÓIDES NO CONTROLE DE PRAGAS



EMBRAPA
UNIDADE DE EXECUÇÃO DE PESQUISA DE ÂMBITO ESTADUAL
UEPAE - Porto Velho

DOCUMENTOS nº 1

ISSN 0101-8957

Março, 1983

INSETICIDAS PIRETRÓIDES NO CONTROLE DE PRAGAS

Erivelton Scherer Roman

Maria Alice Santos Oliveira



EMBRAPA

UNIDADE DE EXECUÇÃO DE PESQUISA DE ÂMBITO ESTADUAL

UEPAE - Porto Velho

COMITÊ DE PUBLICAÇÕES:

- . Carlos Alberto Gonçalves
- . Nelson Ferreira Sampaio
- . Moacir José Sales Medrado
- . Erivelton Scherer Roman
- . José Nelsileine Sombra Oliveira
- . Siegfried Richard Hesse
- . Lídia Woronkoff

Exemplares deste documento devem ser solicitados à:

EMBRAPA/UEPAE Porto Velho
BR-364 - Km 5,5
Caixa Postal 406
78.900 - Porto Velho - RO

Roman, Erivelton Scherer

Inseticidas piretróides no controle de pragas por Erivelton Scherer Roman e Maria Alice Santos Oliveira. Porto Velho, EMBRAPA/UEPAE, 1983.

18p. (EMBRAPA.UEPAE Porto Velho. Documentos, 1).

1. Inseticidas-Controle biológico. I. Oliveira, Maria Alice Santos, Colab. II. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Unidade de Execução de Pesquisa de Âmbito Estadual de Porto Velho, Porto Velho-RO. III. Título. IV. Série.

CDD 632.951

SUMÁRIO

Introdução	5
Piretróides Sintéticos	7
Piretróides Sintéticos Foto-estáveis	8
Isomeria	9
Metabolismo e Toxicologia	11
Persistência para o controle de pragas	13
Referências Bibliográficas	18

INSETICIDAS PIRETRÓIDES NO CONTROLE DE PRAGAS

Erivelton Scherer Roman*

Maria Alice Santos Oliveira**

INTRODUÇÃO

A piretrina, uma mistura crua de piretróides naturais é talvez o mais antigo dos inseticidas e 135 anos após a sua introdução tem ainda deslocado muitos de seus novos competidores, especialmente em uso doméstico devido a sua baixa toxicidade para mamíferos.

A forma mais comum nas quais os piretróides naturais são usados é como extrato de piretro, obtido por extração das flores por meio de solventes, como o metanol e a acetona obtendo-se uma solução de piretróides, ceras e pigmentos, que serão separados. Isto contém uma mistura de ésteres. As flores podem conter de 0,7 a 3% de piretrinas, dependendo da estirpe. Sabe-se que as piretrinas contém ésteres de diferentes álcoois que são chamadas L₁ e L₂, com dois diferentes ácidos que são chamados C₁ e C₂.

Uma piretrina pode em princípio ter 4 ésteres: L₁C₁ L₁C₂; L₂C₁ e L₂C₂ .

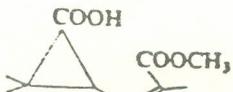
* Engenheiro Agrônomo, Chefe/UEPAE/Porto Velho

** Engenheiro Agrônomo, Pesquisadora/UEPAE/Porto Velho

Os 2 ácidos são bastante similares um ao outro, ambos contêm um anél triangular (ciclopropano). Um ácido tem um grupo Carboxila (COOH) livre e o outro tem um grupo COOH livre e mais outro esterificado.

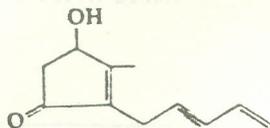


Ácido Crisantêmico

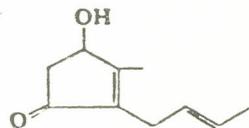


Ácido Pirêtrico

Os 2 álcoois são também semelhantes um ao outro, ambos contêm um anel de cinco carbonos ligados a oxigênio cetônico (C=O) e a um grupo oxidrila OH, de modo que seu nome químico contém as terminações one e ol.



Pyrethrolone



Cinerolone

O ácido pirêtrico e crisantêmico, os álcoois piretroleone e cinerolone, contêm um grupo vinil em sua molécula (C=C) com 4 diferentes ligações. Isto faz com que eles tenham isômeros Cis e Trans (isômeros de posição). Esses termos referem-se às posições dos substituintes no grupo vinil.



Forma trans



Forma cis

Os isômeros Cis e Trans diferem marcadamente em algumas propriedades como ponto de ebulição, forma cristalina, solubilidade e atividade inseticida (biológica). Além disso, cada um destes compostos pode ser visto de duas formas quando se coloca as suas fórmulas em frente a um espelho. Os ácidos tem dois anéis de carbonos cada um

com 4 substituintes e os álcoois tem um. Vistos no espe-
lho, estes substituintes podem estar do lado direito ou
do lado esquerdo. Consequentemente existem isômeros opti-
cos: formas d e l de cada isômero.

Estes piretróides naturais tem boa atividade como
inseticida mas não tem uso agrícola, devido à sua rápida
foto-decomposição. O principal ponto de foto-oxidação es-
tá na parte ácida da molécula, sendo os radicais metila
da cadeia isobutenil o principal local de ataque.

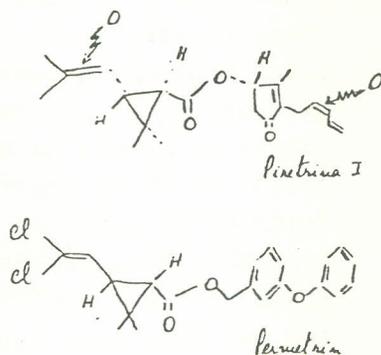


Fig. 1 - Comparação entre as estruturas da Piretri-
na I (Piretróide natural) com Permetrin,
com ênfase na estabilidade dos compostos
no inseto, no ar e na luz.

PIRETRÓIDES SINTÉTICOS:

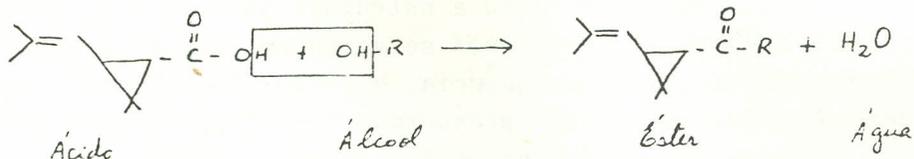
Quando se identificou a estrutura química dos pire-
tróides naturais, os esforços se voltaram para a síntese
de piretróides. Em consequência, em 1949, Schechter sin-
tetizou a Aletrina, que apresentava bom efeito Knock down
mas o inseto se recuperava em muitos casos, destoxicando o
composto e além disso, esses compostos não são foto-está-
veis sendo o seu uso possível somente como inseticida do-
méstico.

Em 1967, Elliott na Inglaterra, sintetizou a Resmetrina, com melhor efeito letal devido à sua mais lenta metabolização pelos insetos, mas também não sendo foto-estável, e em 1973 sintetizou os primeiros piretróides sintéticos foto-estáveis.

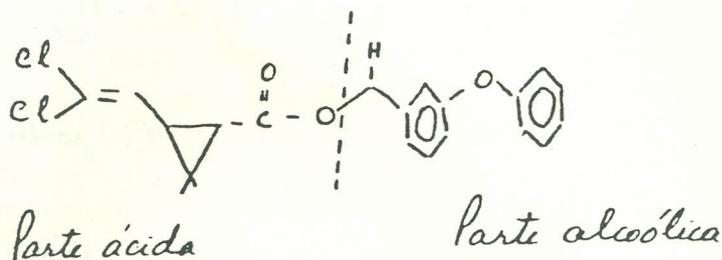
PIRETRÓIDES SINTÉTICOS FOTO-ESTÁVEIS.

A síntese de piretróides e outros produtos químicos junta algo de especulação, pesquisa de patentes, experimentação em laboratório, seleção dos compostos mais ativos e experimentação à campo. A química especulativa pode começar por exemplo, estudando-se os efeitos de diferentes radicais ou átomos na molécula dos piretróides, como a inclusão de CN no lugar de Hidrogênio do 2º carbono assimétrico da molécula de Permetrin ou a mudança dos halogênios na cadeia isobutenil, e assim por diante, produzindo-se um número infinito de compostos. É claro que se tem uma base para especular, como por exemplo a estrutura química de permetrin e Cipermetrin, mas inicialmente não se pode ter certeza da atividade biológica dos compostos produzidos. Mudanças na estrutura química podem levar à síntese de um produto ativo livre de patentes. (7)

Os piretróides podem ser definidos quimicamente como ésteres compostos por um radical ácido e um radical álcool, ambos com carbonos assimétricos.



No caso dos piretróides foto-estáveis, o ácido usado é um análogo foto-estabilizado do ácido crisantêmico, que especificamente no caso de Permetrin houve a mudança dos radicais metila da cadeia isobutenil por cloro.



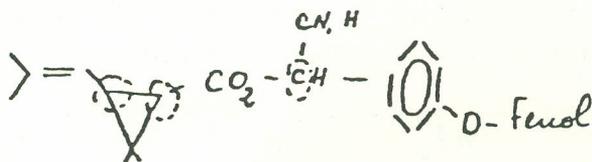
Esta presença de halogênio no lugar dos radicais metila, foto-estabiliza o piretróide. No caso de Fenvalerato, usou-se outro ácido (o ácido iso-valérico) para a síntese deste composto. Esse ácido não possui a ligação C=C pois não é baseado no anel ciclopropano.

ISOMERIA:

Uma molécula de piretróide pode conter uma mistura de diferentes compostos, chamados isômeros estereo-químicos. Sabe-se que esses isômeros diferem na sua atividade. Para se obter o máximo efeito inseticida por quantidade de ingrediente ativo, dever-se-ia sintetizar somente os isômeros mais ativos, levando-se em conta rendimento industrial, ou seja a fabricação de quantidades menores com maior lucro. Porém isso é um trabalho difícil, tanto em escala industrial como em escala comercial, pois o processo é oneroso.

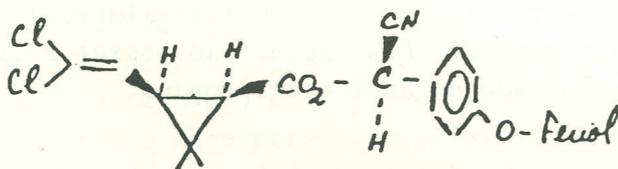
Em geral, os isômeros cis de certos compostos são mais ativos (4), mas na prática, as misturas de isômeros funcionam similarmente aos isômeros purificados, obtendo-se o mesmo efeito biológico com menor custo por área tratada. (12)

A fórmula estrutural básica dos piretróides mostra que existem 3 pontos de isomeria espacial:

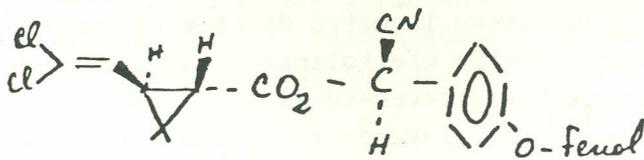


⊙ pontos de isomeria

Cipermetrin é uma mistura de isômeros cis e trans. As fórmulas estruturais de cada isômero são mostradas abaixo:



Forma Cis



Forma Trans

Uma característica dos piretróides que os distingue de outros inseticidas lipofílicos, tais como os inseticidas clorados é a de que eles são decompostos pelo metabolismo. Todos os piretróides conhecidos são ésteres e uma das rotas pelas quais eles são inativados é a clivagem dos ésteres (Fig. 3). Os piretróides tem também numerosos pontos em sua molécula que são susceptíveis ao ataque de oxidases. Esta susceptibilidade ao ataque metabólico é independente de outras propriedades, como por exemplo a foto-estabilidade, de maneira que eles são persistentes em sistemas abióticos mas são facilmente decompostos em sistemas metabólicos. As propriedades tóxicas favorável dos piretróides é a sua habilidade em penetrar rapidamente e atingir o local de ação nos insetos, enquanto que nos mamíferos são rapidamente modificados antes de atingir regiões críticas. (4)

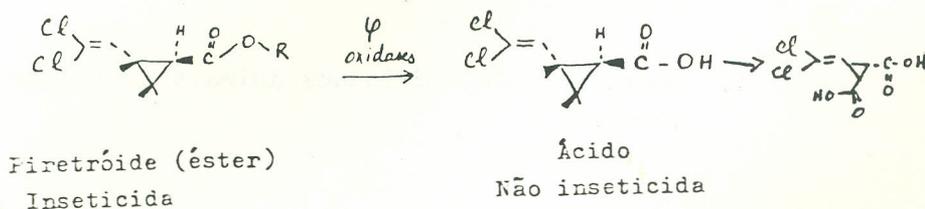


Fig. 3 - Metabolismo genérico dos piretróides. (5).

A presença de cloro na molécula de Cipermetrin e Permetrin não lhes confere as características dos Clorados porque em primeiro lugar, os Clorados tem altos teores de Cloro (Toxafeno tem de 67 a 69% de Cloro nas suas moléculas), (9) e em segundo lugar, os Clorados são metabolizados a produtos também tóxicos que acumulam-se nos organismos, principalmente nos tecidos gordurosos, enquanto que os piretróides são metabolizados a produtos inativos e excretados. Por exemplo, a epoxidação de Aldrin e Dieldrin produz Endrin e Dieldrin.

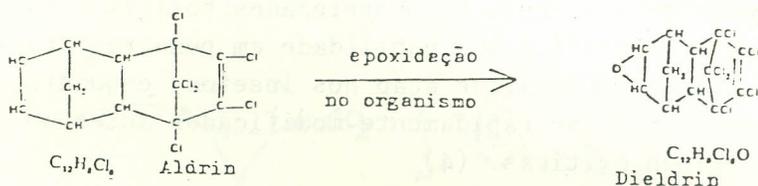


Fig. 4 - Epoxidação do Aldrin nos animais de sangue quente.

O Dieldrin foi encontrado nos seguintes animais, após tratamento com Aldrin: vaca (carne e leite), porco, carneiro, ratos e aves (carne). (3)

No solo, os piretróides são igualmente metabolizados inicialmente com a quebra da ligação éster e depois ocorre completa mineralização da molécula dentro de um período de 2 a 4 semanas, formando Dióxido de Cardono (5), enquanto que os Clorados são de difícil metabolismo, e resíduos permanecem por longos períodos.

O tipo de halogênio (Br, Cl, I, F) na cadeia isobutenil dos piretróides não interfere no metabolismo desses compostos e todos os que tem uso agrícola atualmente, tem metabolismo semelhante. (5)

PERSISTÊNCIA PARA O CONTROLE DE PRAGAS:

Vários trabalhos tem mostrado que os piretróides sintéticos atualmente no mercado tem período de controle semelhante quando se compara as dosagens recomendadas para cada produto (Vedoato e Soares, 1980; Paulini et al, 1977; Ruscoe, 1979).

Isso seria de esperar, uma vez que a foto-estabilidade foi conseguida pela substituição dos radicais metila por átomos de halogênios (Cipermetrin, Permetrin e Decame trin), e pelo fato de que esses produtos tem baixa pressão de vapor praticamente não havendo perdas por volatilização. Por outro lado, a persistência é também função da dosagem usada para cada composto.

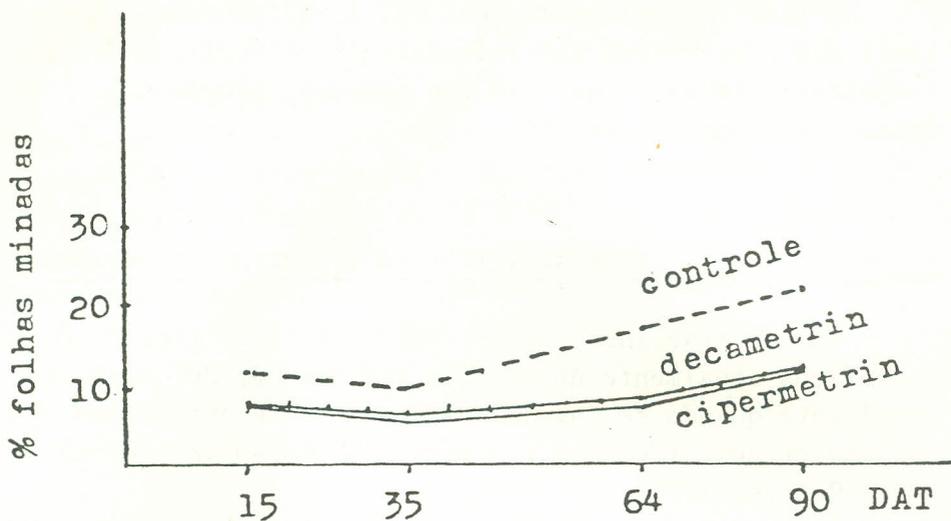


Fig. 5 - Controle de Perileucoptera coffeella em café (Vedoato e Soares, 1980).

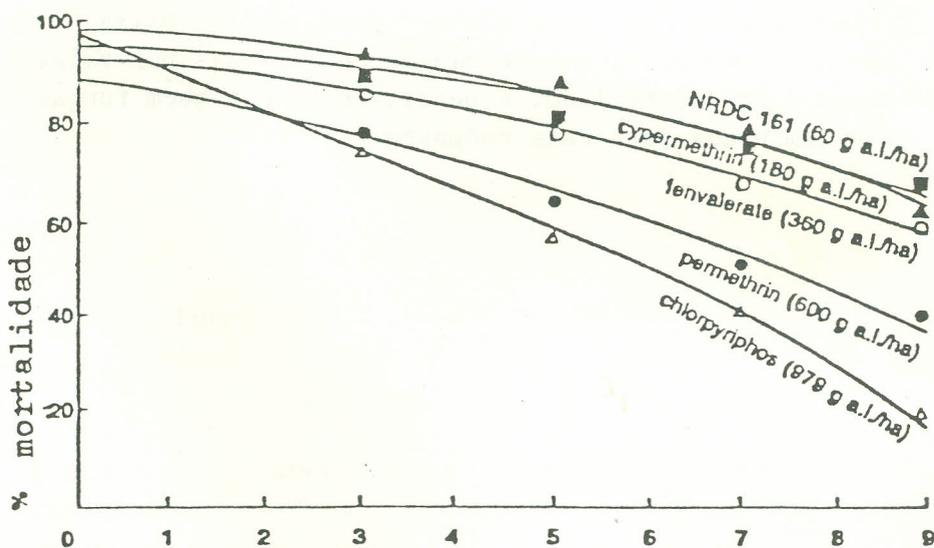


Fig. 6 - Efeito de simples aplicação de piretróides em Spodoptera littoralis, Egito, 1979 (11).

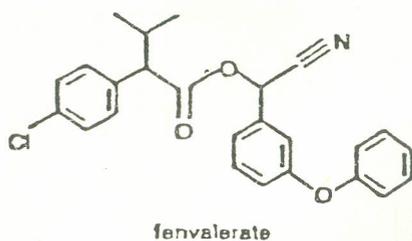
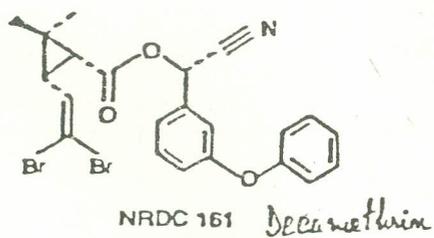
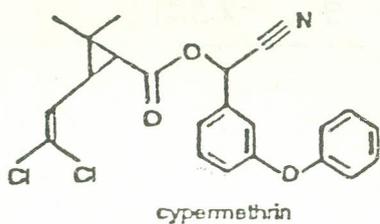
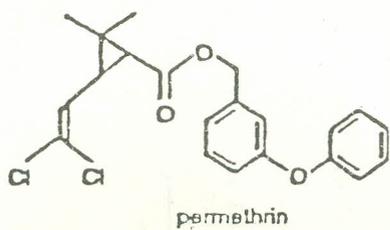


Fig. 2 - Piretróides foto-estáveis usados na agricultura.

CARACTERÍSTICAS	P R O D U T O S				
	AMBUSH	POUNCE	DECIS	BELMARK	SUMICIDIN
1. Princípio Ativo	Permethrin	Permethrin	Decametrin	Fenvalerate	Fenvalerate
2. Formulação	50% EC	38,4% EC	2,5% EC	30% EC	20% EC
3. Toxicidade do princípio ativo para ratos LD 50 oral mg/kg	4.000	4.000	128	451	451
4. Toxicidade da formulação-classificação toxicologica	medianamente toxico classe II				
5. Culturas e pragas registradas	DOSES/HECTARE				
a. Algodão					
Lagartas das maçãs	250 ml	350-500 ml	400 ml	400-500 ml	600 a 750 ml
Lagarta rosada	200 ml	-	400 ml	-	-
Lagarta plusia	200 ml	-	400 ml	-	-
Curuguere	125 ml	-	200 ml	-	-
Pulgao	-	-	400 ml	200-300 ml	300 a 450 ml
	Carência 7 dias	Carência 7 dias	Carência 7 dias	Carência 21 dias	Carência 21 dias
b. Café					
Bicho Mineiro	100-150 ml	130-160 ml	200-400 ml	-	-
Lagartas	-	-	200 ml	-	-
	Carência 30 dias	Carência 30 dias	Carência 15 dias	-	-
c. Soja					
Lagarta anticarsia	60-125 ml	75-160 ml	-	250-350 ml	375-500 ml
Lagarta plusia	200 ml	250 ml	-	400-500 ml	600-750 ml
Percevejos	-	-	-	400-500 ml	600-750 ml

d. Tomate Broca Pequena	200 ml Carência 7 dias	250 ml Carência 7 dias	- - -	- - -	- - -
e. Brassicas Curuguere da couve Pulgão	200 ml - Carência 3 dias	- - -	300 ml 400 ml Carência 2 dias	- - - -	- - - -
f. Milho Lagarta do cartucho	100 ml Carência 45 dias	- - -	- - -	- - -	- - -
g. Citrus Pulgão de Citrus	-	-	400 ml Carência 21 dias	- -	- -

OBS: O produto Decis está também registrado na formulação UBV com 0,4% (4 gramas i.a. por litro).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARLOW, F. & HADAWAY, A.B. The insecticidal activity of some synthetic pyrethroids against mosquitoes and flies. Pans, (21):233-8, 1975.
2. BREESE, M.H. & HIGHWOOD, D.P. Cypermethrin, a new synthetic pyrethroid insecticide. In: PROCEEDINGS 1977 BRITISH PROTECTION CONFERENCE PESTS AND DISEASES. Sittingbourne, Shell Research, s.d. p.641-8.
3. CAVALCANTE, R.D. Entomologia econômica. s.n.t. n.p.
4. ELLIOT, M.; JAMES, N.F. & POTTER, C. The future of pyrethroids insect control. Ann. Rev. Entomol., 23:443-69, 1978.
5. LEAHEY, J.P. The metabolism and environmental degradation of the pyrethroid insecticides. Out. on Agric., 10(3):135-42, 1979.
6. MOWLAM, M.D.; HIGHWOOD, D.P.; DOWSON, R.J. & HATTORI, J. Field performance of fenvalerate, a new synthetic pyrethroid insecticide. In: PROCEEDINGS 1977 BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE PESTS AND DISEASES. v.2. p.649-56.
7. NOTAS tomadas pelo autor, em Reuniões na Estação Experimental da ICI em Jeallott's Hill, Inglaterra, 1980.
8. O'BRIEN, R.D. Pyrethroids. In: _____ . Insecticides, action and metabolism. New York, Academic Press, 1977. p.166-71.
9. PESTICIDE manual. 6.ed. s.l., British Crop Protection Council, 1979. n.p.

10. PAULINI, A.E.; FERREIRA, A.J. & MATIELO, J.B. Compe
tição de inseticidas no controle ao bicho mineiro
do café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA CA
FEEIRAS, Guarapari, 1977. p.193-7.
11. RUSCOE, C.N. Pyrethroids as cotton insecticides.
Out. on Agric., 10(4):167-75, 1979.
12. VEDOATO, R.A. & SOARES, J.C. Cymbush:control of leaf
miner in coffee. s.l., s.ed., 1980. n.p.
13. BERKOVITCH, J. A new synthetic pyrethroid. Int.Pest.
Control, 16(1):20, 1974.



GENESE-TOP Rua José de Alencar, 3548
Fone: 221-2393 P. Velho RO.

