

La química verde como fuente de nuevos compuestos para el control de plagas agrícolas

Green Chemistry as a Source of Novel Compounds for Agricultural Pest Control

María Emilia Pérez^{a,*}
Diego Manuel Ruiz^b
Marcela Schneider^c
Juan Carlos Autino^d
Gustavo Romanelli^e

Recepción: 20-oct-12
Aceptación: 10-dic-12

Resumen

El uso masivo de plaguicidas sintéticos en la agricultura moderna ha desencadenado una serie de problemáticas ambientales que comenzaron a visualizarse en la década del sesenta del siglo pasado y se agudizaron con el tiempo. Las intoxicaciones de los trabajadores agrícolas, la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos y su persistencia en el ambiente, la ruptura de los mecanismos de control biológico natural y el desarrollo de resistencia en las poblaciones de plagas, son algunos de los efectos de los pesticidas que atentan contra la salud humana y el ambiente. En las últimas décadas, diferentes reglamentaciones ambientales han prohibido o limitado el uso de muchos de estos productos, incentivando la búsqueda de nuevos compuestos selectivos y compatibles con el ambiente y de baja toxicidad hacia el hombre. En este marco se presentan los postulados de la química verde, una forma de hacer química basada en la sostenibilidad, tendiente a desarrollar métodos y procesos que eviten la generación de residuos en lugar de hacer un tratamiento posterior de los mismos. En el presente trabajo se abordan y discuten los doce principios ejemplificados dentro del ámbito del control de plagas.

Palabras clave: plaga, plaguicidas, química verde, sustentabilidad.

^aLicenciada en Biología, Universidad Nacional de La Plata.

*Correo electrónico: perez_mara@yahoo.com.ar

^bDoctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

^cDoctora ingeniera agrónoma, CEPAVE (CONICET La Plata-UNLP), investigadora adjunta CONICET.

^dDoctor en química, Universidad Nacional de La Plata.

^eDoctor en química, CINDECA, investigador independiente CONICET.

Abstract

Massive use of synthetic pesticides in modern agriculture has triggered a number of environmental problems that began to exhibit in 1960 and worsened over time. Poisoning of farm workers, presence of pesticide residues in food and its persistence in the environment, breakdown of natural biological control mechanisms and development of resistance in pest populations are some of the effects of pesticides that threaten human health and environment. In recent decades, various environmental regulations have banned or limited the use of many of these products, stimulating the search for new compounds selective and compatible with the environment and low toxicity to man. In this context we present the principles of green chemistry, a way of doing chemistry based on sustainability, aimed to develop methods and processes that prevent the generation of waste instead of making further treatment thereof. This work addresses and discusses the twelve principles exemplified in the field of pest control.

Key words: Pest, Pesticides, Green chemistry, Sustainability.

1. Introducción

Los daños ocasionados por plagas agrícolas y las prácticas tendientes a prevenir su aparición o mitigar sus efectos, son casi tan antiguos como la propia agricultura. Sin duda, las plagas aparecen como un problema de difícil solución. La preocupación es aún mayor si se consideran las diversas situaciones de hambruna con las que se han relacionado a lo largo de la historia de la humanidad, a lo que se suman las pérdidas que generan en los cultivos y productos almacenados: actualmente se estima que un 40 % del suministro mundial de alimentos se pierde debido a las plagas [1].

Una plaga, desde el punto de vista de la agricultura, se define como cualquier organismo que genere una disminución en la calidad o el rendimiento de un cultivo o cosecha en una cantidad tal que sea económicamente inaceptable para el productor [2].

Ya sea para eliminarlas o reducir su número, en la antigüedad se recurrió a diversos compuestos inorgánicos como el arsénico y compuestos sulfurados (estos últimos aún vigentes), o también se aplicaron y todavía se aplican derivados de plantas, tales como el piretro y la nicotina, sin que se obtuvieran resultados completamente satisfactorios. El cuadro de situación histórica cambió radicalmente en la década del cuarenta del siglo pasado con el surgimiento del DDT (*p*-diclorodifeniltricloroetano) y otros compuestos organoclorados. Comenzaba así la era de los plaguicidas de síntesis y el futuro se revelaba prometedor: atrás quedaban los tiempos de pérdidas de cultivos y cosechas, el hombre parecía haberle ganado definitivamente la pelea a las plagas. El DDT

abrió la puerta a la búsqueda de nuevos compuestos de síntesis, permitiendo que en un período menor a treinta años ingresaran al mercado otros compuestos, como los organofosforados, los carbamatos y los piretroides, estos últimos difundidos ampliamente para el control de plagas agrícolas y domésticas en la actualidad.

El mundo de la posguerra fue el escenario en el cual se desarrolló la llamada “revolución verde”, modelo que surge en respuesta al aumento poblacional, bajo el supuesto de que el problema del hambre podría solucionarse si se aumentaba la producción de alimentos [3]. La revolución verde se basó en la obtención de variedades de cultivares de alto rendimiento, producción que solo podría expresarse en su máxima potencialidad si se le daban al cultivo las condiciones ambientales ideales. Una fuerte mecanización de la agricultura, el uso de fertilizantes para aportarle al cultivo los nutrientes que ya no se generaban dentro del agroecosistema y el uso intensivo de pesticidas para eliminar diversas plagas, se convirtieron en los pilares de este modelo.

De este modo, el conocimiento empírico tradicional resultó desplazado por un conocimiento tecnológico, dando origen a la llamada agricultura moderna o industrializada. Las nuevas prácticas características de la misma tuvieron resultados exitosos en lo que se refiere a la productividad: un buen ejemplo resulta el caso de México, donde la producción de trigo pasó de un rendimiento de 750 kg. por hectárea en 1950, a 3200 kg. por hectárea en 1970 [4]. Sin embargo, los efectos negativos de este tipo de agricultura no tardaron en hacerse notar. La elevada

mecanización y el uso intensivo de los suelos generaron erosión y pérdida de nutrientes convirtiendo zonas anteriormente productivas en desiertos. La necesidad de riego disminuyó el nivel de agua de los acuíferos. El monocultivo impulsado por la revolución verde propició el desarrollo de plagas y generó pérdida de biodiversidad. El uso excesivo de agroquímicos causó graves problemas de contaminación ambiental y afectó la salud humana ya sea a través del consumo de agua o alimentos contaminados o por intoxicaciones accidentales derivadas de la aplicación y manipulación de plaguicidas. Actualmente, muchos de estos compuestos están prohibidos o su uso restringido.

Contrariamente a lo que se esperaba, el uso masivo de plaguicidas de amplio espectro no logró combatir ni controlar las plagas agrícolas sino que potenció el problema. El uso indiscriminado de estos compuestos genera resistencia en los organismos plaga por lo que, para controlarlos, se debe recurrir a dosis cada vez mayores, al uso de combinaciones de compuestos, o a aplicaciones periódicas de esos plaguicidas. A su vez, por no ser selectivos, afectan a los enemigos naturales y otros organismos benéficos tales como los polinizadores. Las nuevas condiciones ambientales generadas también hicieron posible que organismos que en su momento se encontraban en bajas densidades de población aumenten su tamaño poblacional y pasen a catalogarse como plagas. Un ejemplo emblemático lo constituye el control del picudo del algodón (*Anthonomus grandis*) en Nicaragua en la década del sesenta. Luego de diez años de aplicación de plaguicidas, el número de plagas importantes pasó de 5 a 9, el rendimiento del cultivo disminuyó en un 30% y la población del picudo alcanzó un alto nivel de resistencia, habiéndose tratado los campos en casos extremos hasta 35 veces en una temporada [5].

Las fallas en el control de los intensos brotes de plagas a finales de 1950 y la preocupación acerca de los efectos negativos sobre el ambiente derivados del uso masivo de plaguicidas, constituyeron el motor que impulsó la búsqueda de diferentes estrategias para el control de plagas. Es en esta década cuando comienzan a discutirse las principales ideas que sentarían las bases del manejo integrado de plagas (MIP). El MIP constituyó un cambio de paradigma, una nueva filosofía en materia de control de plagas:

ya no se busca eliminar los organismos problema sino controlarlos.

Se puede definir el MIP como un “paradigma” para el control de plagas que considera varias estrategias para abordar el manejo y control de estas (controles culturales, biológicos, químicos y otras tácticas de control de plagas), de tal forma que las integra en la toma de decisión y que resulten compatibles con el medio ambiente, económicamente viables, y socialmente aceptadas, para mantener poblaciones de plagas en niveles tolerables [6]. Esto quiere decir que el MIP considera el uso de plaguicidas para el control de plagas, aunque no de manera exclusiva. ¿Cuándo se justificaría usar plaguicidas en programas de MIP? Idealmente, se deberían usar cuando otras medidas de control hayan fallado o cuando el tamaño poblacional de la plaga sea tal que el daño económico que esta pueda generar sea relevante. Otra pregunta fundamental que podría plantearse se refiere a cuáles características debería tener un plaguicida para ser compatible con el ambiente, económicamente viable y socialmente aceptado. En este sentido, podríamos esbozar algunos puntos:

- Selectividad: es decir, que afecten en mayor medida a la plaga y en menor medida a los organismos benéficos. Esto permitiría integrar el control biológico con el control químico. Lo ideal sería que fuera inocuo hacia el enemigo natural.
- Baja residualidad y rápida degradación de modo que no se acumulen en ningún componente del agroecosistema.
- Dosificaciones bajas, a fin de liberar al ambiente la menor cantidad de producto posible.
- Método de aplicación del plaguicida eficiente: actualmente, entre un 1 y un 5% de los compuestos aplicados alcanza al organismo blanco, el resto se pierde en el ambiente [7].

En la actualidad se comercializan productos biorracionales como los bioinsecticidas de origen natural, que presentan un perfil toxicológico diferente a los convencionales, lo cual los hace más aptos para programas de MIP. Entre ellos, cabe mencionar el spinosad y la azadiractina. El primero es un insecticida producto de la fermentación del hongo *Saccharopolyspora spinosa* presente en suelos de una isla del mar Caribe. Este compuesto actúa y se

degrada rápidamente, presenta baja toxicidad para aves y mamíferos y es eficiente en bajas dosis [8], lo que lo convierte en una buena alternativa a los plaguicidas convencionales. En cuanto al segundo, se trata de un compuesto aislado del árbol de Neem (*Azadirachta indica*) y que posee muy baja toxicidad sobre vertebrados [9]. También han cobrado gran relevancia otras sustancias tales como los reguladores del crecimiento de insectos y los semioquímicos. Los reguladores del crecimiento actúan sobre procesos fisiológicos propios de los insectos, tales como la metamorfosis. Como estos procesos no ocurren en los vertebrados, se considera que estos compuestos pueden ser selectivos, por lo menos en lo que se refiere a animales superiores. En cuanto a enemigos naturales, se ha observado que insecticidas del grupo de los miméticos de la hormona de la muda (metoxifenocida) resultaron inocuos frente a varios depredadores y parasitoides asociados a insectos fitófagos del cultivo de soja [10]. En cuanto a los semioquímicos, se trata de sustancias que intervienen en las interacciones que se dan entre organismos de la misma especie (llamadas feromonas) o de diferentes especies (aleloquímicos). Dentro de este grupo podemos encontrar sustancias que actúan como repelentes, atrayentes o antialimentarios.

2. Química verde

La relación entre los plaguicidas y el ambiente puede analizarse también desde otro enfoque, uno que considere no solo los efectos del mismo sobre la especie plaga y otros organismos, sino que además incluya su preparación y formulación. En ese contexto, más cercano al ámbito de la química, el cambio de paradigma cobra sentido en la química verde.

También llamada química sustentable, la química verde es la química aplicada en pos de la prevención de la contaminación. Implica la utilización de una serie de principios encaminados a reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de los productos químicos, en lugar de recurrir a posteriori al tradicional tratamiento de efluentes; es por ello que la química verde aborda el concepto de *prevención* en lugar de la *remediación*.

Todo proceso y procedimiento químico implica, necesariamente, una o varias reacciones. La química verde se basa en la puesta en práctica, para dichas

reacciones, de una serie de doce principios tendientes a la mejora y cuidado del medio ambiente, los cuales implican la prevención, el uso de una buena economía atómica, metodologías que generen productos con toxicidad reducida, generar productos eficaces pero no tóxicos, reducir el uso de sustancias auxiliares, disminuir el consumo energético, utilizar materias primas renovables, evitar la derivatización, enfatizar en el uso de catálisis, crear productos biodegradables, desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real y minimizar el potencial de accidentes químicos.

En muchos casos, estos postulados pueden adaptarse a cualquier clase de productos químicos, incluidos aquellos que se utilizan como plaguicidas, considerando varios aspectos en lo que respecta a las diferentes etapas de su preparación, ya sea desde la propia reacción, su aislamiento, purificación, formulación y aplicación. En el presente trabajo se analizarán esos aspectos desde el punto de vista de los principios de la química verde.

Como siempre, es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de eliminarlo una vez que se haya formado. Por esto, uno de los aspectos principales de la química sustentable es prevenir la formación de sustancias que puedan considerarse un desecho mediante el uso de estrategias sintéticas diferentes.

Otro aspecto deseable en cuanto a los métodos de síntesis es su diseño de manera tal que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando así la formación de subproductos. Así aparece el concepto de *economía atómica*, uno de los más fundamentales a la hora de evaluar la sustentabilidad de una reacción química, pues implica la evaluación de cuántos átomos de los reactivos y sustratos se incorporan en el producto final y cuántos se eliminan en los subproductos. Este parámetro resulta de la relación matemática entre la masa de los átomos incorporados en el producto final y la masa total de los átomos intervinientes en una reacción, y supone el aprovechamiento de reacciones que incorporen la totalidad de los átomos (como la adición) o también la síntesis en una menor cantidad de etapas.

Además, los postulados de la química verde implican otros aspectos, como aquellos relativos a la toxicidad de los productos. Generalmente se tiende, siempre que sea posible, al diseño de métodos de

síntesis que generen productos que tengan una toxicidad escasa o nula, tanto para el hombre como para el ambiente. Se trata puntualmente de modificar la metodología para lograr un producto que mantenga su eficacia, aunque reduciendo la toxicidad tanto de las sustancias utilizadas en la metodología como del producto. En este aspecto hay dos estrategias destacadas en lo que a química verde se refiere, y se relacionan con los solventes.

La mayor parte de los solventes orgánicos constituye la mayor fuente de compuestos volátiles en la atmósfera (27 % del total); por ejemplo, en 1994, cinco de los diez productos químicos más vertidos eran disolventes: metanol, tolueno, xileno, etilmetilcetona y diclorometano [11]. Esos compuestos orgánicos volátiles son los responsables, entre otras cosas, de la formación del *smog* fotoquímico y generalmente son también la causa de afecciones como irritación ocular, molestias nasales y de garganta, dolor de cabeza, reacciones cutáneas alérgicas, náuseas, fatiga y mareos.

La principal opción que aporta la química verde sobre este aspecto son las reacciones llevadas a cabo en ausencia de algún solvente, denominadas reacciones “solvent-free”, que reducen drásticamente la producción de desechos efluentes y la contaminación atmosférica. Esta metodología también posee otras ventajas como una mayor reactividad, una concentración máxima de reactivos y una mayor productividad por la mayor cantidad de material en el mismo volumen del reactor. También se simplifican, o eventualmente se evitan, procesos de lavado y extracción. Un buen ejemplo lo constituye la preparación de flavonas, un grupo de compuestos que han mostrado cierta actividad biológica en insectos como las larvas de *Tenebrio monitor*, *Spodoptera litura* y *Spodoptera frugiperda*. Estos compuestos, que históricamente requerían grandes volúmenes de sustancias ácidas como ácido sulfúrico concentrado, y éter de petróleo como solvente para su preparación, en la actualidad han logrado prepararse en condiciones mucho más benignas, utilizando catalizadores ácidos sólidos (recuperables) y trabajando en ausencia de solventes [12].

Otra alternativa respecto a los solventes, en los casos en que estos resulten imprescindibles para llevar a cabo una reacción, radica en el uso de sustancias inocuas para el ambiente, caso que tiene como ejem-

plo preponderante el uso del agua.

Para el caso específico de los plaguicidas podríamos preguntarnos si la preparación y aplicación de estos compuestos es compatible con el principio de no toxicidad, dado que la toxicidad es algo inherente al efecto plaguicida en sí mismo. En este sentido, cabe aclarar que lo que se busca son compuestos que sean eficaces para la plaga que se pretende controlar pero inocuos para el hombre y que afecten lo menos posible al ambiente. Ambas características parecen combinarse en productos derivados de las plantas, también llamados insecticidas botánicos, cuyo uso no es nuevo sino que data de hace al menos dos milenios. Se trata de metabolitos secundarios, los cuales cumplen un importante rol en el mecanismo defensivo de las plantas. Estas en su conjunto, producen más de 100,000 sustancias de bajo peso molecular que cumplen ese rol y normalmente no resultan ser esenciales para el proceso metabólico básico de la planta. Entre ellos se encuentran terpenos, lignanos, chalconas, flavonoides, alcaloides, azúcares, esteroides, ácidos grasos, etc. Semejante diversidad de compuestos es consecuencia de un proceso de coevolución que ha llevado al desarrollo de mejores defensas por parte de las plantas ante la presión de selección causada por microbios y animales fitófagos. Por lo tanto, en los últimos años se está retornando al uso de las plantas como fuente de plaguicidas más seguros para el ambiente y la salud humana. Actualmente existen cuatro grupos de productos botánicos usados para el control de insectos plaga, que son el piretro y el neem mencionados anteriormente, junto a la rotenona y los aceites esenciales tales como el mentol, derivado de diferentes especies de menta, el eugenol, presente en el aceite esencial del clavo de olor (*Syzygium aromaticum*) y el 1,8-cineol, constituyente principal del aceite derivado del eucalipto (*Eucalyptus globus*) [13].

Otro aspecto de la química verde, muy importante para el caso de los plaguicidas, es la tendencia a generar productos que resulten biodegradables, es decir, que luego de cumplir con su función específica se transformen en productos inocuos gracias a las condiciones ambientales, de tal manera que no persistan en dicho medio. Aquí aparece el concepto de persistencia. Algo similar se propone con base en las materias primas que se van a utilizar, prefiriéndose utilizar elementos que resulten renovables en

lugar de agotables. Un ejemplo de ello es el uso de biodiesel a partir de una planta no comestible como la *Jatropha curcas*, o incluso el uso de algas para el desarrollo de dicho combustible.

También pueden mejorarse de manera sostenible las metodologías de preparación de productos químicos y eso incluye varios aspectos. Uno de ellos es el energético: muchos procesos implican condiciones que requieren elevadas presiones y temperaturas, sin embargo la química verde tiende a la máxima reducción posible del consumo energético en función de sus impactos (el ambiental y el económico). De hecho se tiende a un ideal, cada vez más factible, de lograr métodos y procesos que resulten efectivos a presión y temperatura ambientales. Un ejemplo destacado es el uso de calefacción mediante radiación de microondas, un hecho que reduce drásticamente los tiempos de reacción a la vez que el consumo energético; por ejemplo la preparación de o-hidroxifenolinas, un tipo de compuestos con un destacado efecto contra los nematodos del tipo *Meloidogyne incognita*, un parásito importante en muchas raíces vegetales, suelen prepararse convencionalmente utilizando grandes cantidades de solvente a reflujo durante al menos 24 horas. Utilizando radiación de microondas y ausencia de solvente se puede lograr la misma reacción con un mejor rendimiento, en tiempos mucho más reducidos, cercanos al minuto [14].

Dentro de las prácticas que la química verde propone reducir, o en lo posible eliminar, son las etapas de derivatización como el uso de grupos protectores y su etapa posterior de desprotección, o las fases temporales de modificación de procesos físicos y químicos. Todo ello implica un gran desafío, pero al reducir la cantidad de etapas de reacción se disminuye drásticamente el uso de materiales como reactivos o solventes.

Otra solución muy interesante en el mismo sentido es el uso de catalizadores que resulten selectivos en cuanto al producto de reacción deseado, y que sean fácilmente recuperables y a la vez reutilizables. De esta forma se reduce la cantidad de material y a su vez se reemplaza el uso de cantidades estequiométricas de otros materiales que terminan formando parte de un desecho contaminante. El uso de compuestos heteropoliácidos sólidos recuperables y reutilizables en reemplazo de los tradicionales ácidos inorgánicos

líquidos utilizados habitualmente, como el sulfúrico, clorhídrico y nítrico, generadores de gran cantidad de efluentes, representa un aporte destacado de la química verde. Valga como ejemplo la preparación de diferentes tipos de carbamatos utilizando como catalizador un heteropoliácido con estructura de Preyssler [15]. Estos catalizadores presentan la ventaja de generar reducida cantidad de residuos y productos secundarios en comparación con el uso de ácidos inorgánicos mencionados, además de la posibilidad de su recuperación mediante simple filtración y lavado, y de no disminuir su acción en sucesivos reusos.

El resto de los principios apuntan al control de los procesos, en función del desarrollo de metodologías analíticas que sean capaces de permitir el control del proceso en tiempo real, o que las mismas se realicen de una manera más benigna. Esto favorece la toma de decisiones en el momento, a fin de optimizar el consumo de energía y materiales, reduciendo la formación de subproductos y residuos y, a su vez, evitando *in situ* la formación de posibles sustancias que resulten peligrosas, tanto para el proceso como para el ambiente. Un buen ejemplo es el desarrollo de un método para la cuantificación de cipermetrina en pasturas, el cual prescinde de solventes al usar una microextracción en fase sólida [16]. También la química verde aboga, desde sus principios, por la minimización del riesgo de accidentes; ello implica la elección de las sustancias que se van a emplear en un proceso de manera que resulte mínimo el riesgo de siniestros asociados a su manipulación, como por ejemplo las emanaciones, intoxicaciones, explosiones o incendios.

En resumen, y como puede verse, la química verde incluye los diferentes aspectos que implica una reacción química, partiendo de los materiales de partida (toxicidad de reactivos, solventes, materias primas renovables, seguridad), pasando por el proceso que involucra la reacción en sí misma (selectividad, reducción del uso de sustancias auxiliares, reemplazo por solventes inocuos, disminución del consumo energético, uso de catalizadores reutilizables y recuperables, reducción de la derivatización, monitoreo en tiempo real), hasta finalmente lograr el producto (de baja toxicidad, aunque eficaz, biodegradable y seguro). No debe confundirse con un cambio radical en los métodos de síntesis, sino que se trata de una

adaptación de las técnicas sintéticas clásicas utilizando herramientas tendientes a evitar la generación de residuos inútiles e incompatibles con el ambiente; de hecho en ninguno de los postulados se explicita, ni se sugiere un cambio en el *statu quo* industrial, sino una bienvenida mejora del mismo en función de una nueva visión del mundo y su futuro; en uno de los postulados por ejemplo, se explicita claramente que los mismo podrán hacerse “*siempre que sea técnica y económicamente viable*”.

Tanto el desarrollo de la química verde como el control de plagas presentan bastantes puntos en común, siendo un factor muy importante para ambos el concepto del cuidado del ambiente. Una de nuestras líneas de investigación conjuga ambos aspectos al abocarse a la preparación y evaluación de la actividad biológica de compuestos del grupo de los cinamatos de alquilo, muchos de los cuales, como el cinamato de etilo, son metabolitos secundarios presentes en diversas partes de plantas como la corteza de *Pinus contorta D.*, el rizoma de *Kaempferia galanga L.* o el aceite esencial de *Artemisia judaica L.* [17, 18]. El cinamato de etilo ha mostrado tener actividad insecticida y antialimentaria para diferentes plagas agrícolas y domésticas [19-23]; sin embargo, hasta el momento no ha sido evaluada su actividad sobre *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae). También conocida como la polilla del tomate, *T. absoluta* es una plaga de importancia primaria para este cultivo, que afecta también a otras solanáceas tanto silvestres como cultivadas entre las que se encuentran la papa y la berenjena. De origen sudamericano, desde el 2006 se la encuentra también en Europa, parte de Asia y norte de África convirtiéndose en una plaga devastadora de los cultivos de tomate en estas regiones. El ciclo de vida de este insecto comprende una serie de estadios de desarrollo: huevos, cuatro estadios larvales, pupa y adulto, siendo las larvas las que causan el daño en el cultivo al alimentarse del mesófilo de las hojas de tomate (figura 1) y, en caso de ataques severos, del fruto. En Sudamérica se la controla principalmente recurriendo a plaguicidas de síntesis de amplio espectro, lo que ha repercutido negativamente en el ambiente, ha generado mortandad de enemigos naturales y ha favorecido el desarrollo de poblaciones resistentes de *T. absoluta*. [24].

Motivados por la necesidad de buscar compuestos menos nocivos sobre el ambiente y que puedan ser



Figura 1. Larva de *Tuta absoluta*.

utilizados en programas de manejo de esta plaga, hemos llevado a cabo la preparación de diferentes cinamatos aplicando algunos principios de la química verde, a partir de ácido cinámico y diferentes alcoholes, utilizando catálisis ácida mediante heteropoliaácidos sólidos con estructura de Preyssler (por ejemplo $H_14NaP_5MoW_{29}O_{110}$). Además evaluamos el efecto que tienen los diferentes cinamatos sobre el comportamiento de herbivoría de larvas de segundo estadio de *T. absoluta* sumergiendo discos de tomate en diferentes soluciones acuosas de diferente concentración. En ninguna de las concentraciones evaluadas se observó actividad insecticida, sin embargo el cinamato de etilo presentó actividad antialimentaria, con un interesante índice de inhibición, cercano al 70% [25], como puede verse en la figura 2, lo que lo convierte en un compuesto promisorio para el control de esta plaga.

Estos estudios confirman la actividad biológica de los cinamatos sobre insectos fitófagos como *T. absoluta*, representando una alternativa a los insecticidas convencionales para el control de esta plaga, en el marco del MIP y para una agricultura sustentable.



Figura 2. Discos de tomate testigo (derecha) y tratado (izquierda) mostrando diferentes patrones de herbivoría de larvas de segundo estadio de *T. absoluta* a las 48 horas posttratamiento.

Referencias

- [1] FAO (2008). *El cambio climático, las plagas y las enfermedades transfronterizas*. [Online]. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/010/i0142s/i0142S06.pdf>

- [2] N. Pérez y N. Consuegra, *Manejo ecológico de plagas*. La Habana, Cuba: Centro de Estudios de Desarrollo Agrario y Rural CEDAR, 2004, p. 296.
- [3] M. Chiappe, "Dimensiones sociales de la agricultura sustentable" en *Agroecología. El camino hacia una agricultura sustentable*, S.J. Sarandón, Ediciones Científicas Americanas, La Plata, 2002, pp. 83-98.
- [4] E. Ceccon, "La revolución verde tragedia en dos actos", *Ciencia*, vol. 1, no. 91, pp. 21-29, jul., 2008.
- [5] S. J. Sarandón, "La agricultura como actividad transformadora del ambiente. El impacto de la agricultura intensiva de la Revolución Verde", en *Agroecología. El camino hacia una agricultura sustentable*, S.J. Sarandón, Ediciones Científicas Americanas, La Plata, 2002, pp. 23-47.
- [6] M. Shenk y M. Kogan, "Rol de los insecticidas en el manejo integrado de plagas", en *Bases para el manejo racional de insecticidas*, G. Silva, R. Hepp y R. Gallo, Fundación para la Innovación Agraria, Chillán, 2003, pp. 31-49.
- [7] N. Greco, N. E. Sánchez y P. Pereyra, "Principios de manejo de plagas en una agricultura sustentable", en *Agroecología. El camino hacia una agricultura sustentable*, S.J. Sarandón, Ediciones Científicas Americanas, La Plata, 2002, pp. 251-274.
- [8] S. Pineda, M. Schneider y A. M. Martínez, "El SPINOSAD, una alternativa para el control de insectos plaga", *Ciencia Nicolaita*, vol. 46, pp. 29-42, abr., 2007.
- [9] E. Fuentes, "Los insecticidas en la agricultura del nuevo siglo", en *Bases para el manejo racional de insecticidas*, G. Silva, R. Hepp y R. Gallo, Fundación para la Innovación Agraria, Chillán, 2003, pp. 293-307.
- [10] M. Schneider, S. Pineda, N. Francesena y A. M. Martínez, "Compatibility of methoxyfenozide with *Eriopsis connexa*, *Chrysoperla externa*, *Trissolcus basaloides* and *Trichopoda giacomellii*", in *Abstract book of 61st International Symposium of Crop Protection*. Ghent, Bélgica, 2009, p. 109.
- [11] J. I. García (2005), "SOLVSAFE: Disolventes más seguros para una nueva Química". *Jornadas sobre química verde y producción limpia*. [Online]. Disponible en: <http://www.unican.es/NR/rdonlyres/C06890D1-9B6C-455B-8F24-7E1AC900A4E1/31939/IUCTBarcelona.pdf>
- [12] G. P. Romanelli, E. G. Virla, P. R. Duchowicz, A. L. Gaddi, D. M. Ruiz, D. O. Bennardi, E. del V. Ortiz y J. C. Autino, "Sustainable synthesis of flavonoid derivatives, QSAR study and insecticidal activity against the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (Lep.: Noctuidae)", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, pp. 6290-6295, May, 2010.
- [13] M. B. Isman, "Botanical insecticides, deterrents, and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world", *Annu. Rev. Entomol.*, vol 51, pp. 45-66, 2006.
- [14] A. Kundu, N.A. Shakil, D.B. Saxena, J. Kumar y S. Walia, "Microwave assisted solvent-free synthesis and biological activities of novel imines (Schiff bases)", *J. Environ. Sci. Health. B* vol. 44, no. 5, pp. 428-434, Jun., 2009.
- [15] A. Gharib, M. Jahangir y M. Roshani. (2009). "Efficient Catalytic Synthesis of primary Carbamates using Preyssler heteropolyacid catalyst, $H_4[NaP_5W_{30}O_{110}]$ under solvent-free and in Green conditions" 13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. [Online]. Disponible en: http://www.usc.es/congresos/ecsoc/13/hall_a_GOS/a4.pdf
- [16] Y. Cardona, A.L. Chaparro, L.S. Calderón, M.J. Peláez y C.H. García, "Estandarización de un método analítico para extracción y cuantificación de cipermetrina en pastos", *Revista Colombiana de Química*, vol. 40, no. 2, pp. 211-226, mayo, 2011.
- [17] K. Sunnerheim, A. Nordqvist, G. Nordlander, A-K. Borg-Karlson, C.R. Unelius, B. Bohman, H. Nordenhem, C. Hellqvist y A. Karlén, "Quantitative structure-activity relationships of pine weevil antifeedants, a multivariate approach", *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 55, pp. 9365-9372, Nov., 2007.
- [18] O. Pancharoen, U. Prawat y P. Tuntiwachwutikul, "Phytochemistry of the zingiberaceae", *Studies Nat. Prod. Chem.*, vol. 23, pp. 797-865, 2000.

- [19] S.A.M. Abdelgaleil, M.A. Abbassy, A-S.H. Belal y M.A.A. Abdel Rasoul, "Bioactivity of two major constituents isolated from the essential oil of *Artemisia judaica* L.", *Biores. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5947-5950, Sep. 2008.
- [20] C. Labbe, F. Faini, C. Villgran, J. Coll y D.S. Rycroft, "Antifungal and insect antifeedant 2-phenylethanol esters from the liverwort *Balanitopsis cancellata* from Chile", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, pp. 247-249, Jan., 2005.
- [21] T. Sawahata, S. Satoshi y M. Suzuki, "Tricholoma matsutake 1-Ocen-3-ol and methyl cinnamate repel mycophagus *Proisotoma minuta* (Collembola: Insecta)", *Mycorrhiza*, vol. 18, pp.111-114, Feb., 2008.
- [22] H. Perumalsamy, K.S. Chang, C. Park y Y-J. Ahn, "Larvicidal Activity of *Asarum heterotropoides* root constituents against Insecticide-Susceptible and -Resistant *Culex pipiens* pallens and *Aedes aegypti* and *Ochlerotatus togoi*", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, pp. 10001-10006, 2010.
- [23] C.J. Peterson, R. Tsao, A.L. Eggler y J.R. Coats, "Insecticidal activity of cyanohydrin and monoterpenoid compounds", *Molecules*, vol. 5, pp. 648-654, 2000.
- [24] M.M.M. Lietti, E. Botto y R.A. Alzogaray. "Insecticide Resistance in Argentine Populations of *Tuta absoluta* (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)". *Neotrop Entomol*, vol. 34, no. 1, pp. 113-119, Jan./Feb., 2005.
- [25] M. E. Pérez, M. Haramboure, L. Mirande, G. Romanelli, M. Schneider y J. C. Autino, "Biological Activity of three alkyl cinnamates on young larvae of *Tuta absoluta*", *Comm. Agric. Appl. Biol. Sci*, 2013, en prensa.