

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Necesidad del empleo de plaguicidas

- **Estimaciones de su no aplicación: Alimentación mundial (6000 millones y 1000 de ellos con hambre, pérdidas por plagas y enfermedades cercanas al 50%).**
- **Controversia y problemas derivados:**
 - **Toxicidad y persistencia ambiental**
 - **Riesgos en producción y distribución**
 - **Riesgos para agricultores y obreros**
 - **Desarrollo de resistencia por parte de las plagas**
 - **Preocupación por los residuos**

Nuevos productos: Estimaciones de 50 M € y 6-10 años, tendencia a disminuir su uso con BPA.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Evolución histórica de los plaguicidas

- **Época antigua:**
 - **Azufre (1000 a. C.) y As**
- **Primera fase:**
 - **Siglo XVI: Compuestos de As (contra hormigas), azufre y cobre.**
 - **Siglo XVIII: Nicotina como aficida y contra algunos insectos.**
 - **1865: Se descubre la acción insecticida del Verde París, se introduce el uso de sustancias naturales como rotenona y piretrinas.**
 - **Se introduce el Caldo bordelés, se fabrica el primer plaguicida orgánico (DNOC).**

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Evolución histórica de los plaguicidas

- **Segunda fase (30-35 primeros años del siglo XX):**
 - 1912: Empleo del arseniato de calcio, menos tóxico que el de plomo.
 - 1922: Comienzan a usarse aceites minerales en Holanda.
 - 1930-1936: Se descubren una serie de fungicidas orgánicos de gran éxito como los Ditiocarbamatos.
- **Tercera fase (inicia en los años 40):**
 - Años 40: descubrimiento del DDT y 2,4-D.
 - 1942: Se descubre el insecticida HCH (lindano).
 - Schröder sintetiza los primeros organofosforados y se comprueba la sistemicidad de algunos de ellos.
 - 1947: Se sintetiza el primer carbamato (Carbaril) por Geigy.
 - Se sintetizan el fungicida Captan y los herbicidas Diquat y Paraquat.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Conceptos. Formulaciones

- Plaguicida

Según FAO: “Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de la madera o alimentos para animales o que puedan administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de la fruta o los utilizados para evitar su caída prematura y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte”

Más sencillo: “Cualquier método artificial que el hombre pueda poner en práctica para combatir plagas y enfermedades de plantas o animales”.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Conceptos. Formulaciones

Los plaguicidas usualmente no pueden ser utilizados directamente (salvo excepciones como S, Cu, desinfectantes del suelo) deben ser acondicionados. Surgen así 2 conceptos:

- **Formulación:** Combinación de ingredientes para hacer un producto útil y eficaz.
- **Materia activa:** Sustancia que constituye el plaguicida sin tener en cuenta el resto de componentes de la formulación. La parte biológicamente activa del plaguicida.
- **Otros componentes:**
 - **Materias inertes:** Diluyen la MA para su aplicación. Arcillas (caolinitas, bentonitas), minerales (talco, beritita, sepiolita), sales inorgánicas (carbonato y sulfato de Ca, fosfatos). Se elige en función del pH generado, su capacidad de absorción y cambio iónico, abrasividad, tamaño de partícula, etc.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Conceptos. Formulaciones

- **Otros componentes:**
 - **Disolventes:** Vehículos líquidos de la MA, base de toda formulación líquida. Generalmente son disolventes orgánicos (hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres, naftalenos metilados, etc.).
 - **Coadyuvantes:** Compuesto inertes que ayudan a la MA mejorando su acción:
 - **Emulgentes o agentes tensoactivos:** Facilitan el mojado de la planta.
 - **Mojantes:** Soluciones concentradas de varios tipos de emulgentes.
 - **Agentes de fluidez:** En formulaciones sólidas de espolvoreo (silicatos alumínico-sódicos, fosfato tricálcico, cascarilla de arroz molida).
 - **Adherentes:** Aseguran la permanencia del plaguicida una vez aplicado.
Ej: gelatinas, colas, dextrinas, albúmina, caseína, gomas, terpenos, etc.
 - **Agentes de suspensión:** favorecen la suspensibilidad de los polvos mojables. Ej: gomas, albúminas, caseinatos, etc.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Conceptos. Formulaciones

- **Otros componentes:**
 - **Coadyuvantes:**
 - **Tamponadores de pH:** Para asegurar la estabilidad de la MA en algunos casos.
 - **Estabilizantes:** Impiden la descomposición de la MA.
 - **Agentes quelatantes:** Evitan la inactivación parcial de la MA.
 - **Agentes de penetración y translocación:** Favorecen la penetración en tejidos vegetales y/o animales. Ej: DMSO
 - **Activadores:** Aumentan el efecto biocida de la MA. Ej: H-24.
 - **Colorantes:** Imparten color para su distinción visual.

Muchos de los coadyuvantes utilizados tienen más de una acción.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Tipos de Formulaciones

- **Formulaciones sólidas:**
 - **Polvos:**
 - **Espolvoreo:** MA dispersada en un vehículo inerte sólido.
Concentraciones de MA generalmente bajas (1-20%).
 - **Solubles.**
 - **Mojables o humectables:** No soluble pero forma suspensiones en agua.
 - **Granulados:** Forma de arenilla (tamaño de partícula 0,2-1,5 mm) con MA adsorbida a los gránulos a concentraciones generales del 1-10%.
- **Formulaciones líquidas:**
 - **Líquidos solubles:** MA disuelto en disolventes adecuados y diluido convenientemente en agua.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Tipos de Formulaciones

- **Formulaciones líquidas:**
 - **Líquidos o concentrados emulsionables:** Formulaciones que al diluirse en agua forman emulsiones.
 - **Líquidos autopropelentes:** Formulaciones de plaguicidas líquidos envasados a presión con un propelente. Antiguamente tenían solo uso doméstico tipo piretrinas con butóxido de piperonilo como sinergista. Actualmente existen sistemas automatizados para fábricas, establos, etc.
- **Otras formulaciones:**
 - **Cebos:** MA mezclada con sustancias atrayentes para la plaga (raticidas, molusquicidas).
 - **Fumigantes:** MA empleada en forma gaseosa o vapor (fumigación cianhídrica, Bromuro de metilo).
 - **Fumígenos:** MA mezclada con combustibles o comburentes, en combustión emiten humos letales. Ej: Lindano actualmente no autorizado.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Tipos de Formulaciones

- **Otras formulaciones:**
 - **Concentrados LV y ULV:** Se aplica la MA prácticamente pura a muy bajo volumen.
 - **Pastas dispersables o formulaciones coloidales:** Dispersiones de un plaguicida insoluble en un medio líquido y con un tamaño de partícula muy pequeño (< 2-3 micras).
 - **Microencapsulados:** Plaguicida con una capa protectora que le confiere estabilidad y persistencia ante agentes externos, reducción de riesgos, mayor selectividad para el plaguicida, etc.
 - **Desinfectantes de suelos:** Productos con gran polivalencia de acción.
 - **Mezclas con fertilizantes.**

En la actualidad la lucha contra plagas y enfermedades se dirige hacia la llamada “Lucha Integrada”.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Características y cualidades de un plaguicida

- **Efectividad.**
- **Selectividad.**
- **Economía.**
- **Estabilidad.**
- **Seguridad.**
- **Posibilidad de formulación.**

Debe quedar claro que son sustancias biocidas.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Clasificación

- **Según la especie sobre la que actúan:**
 - Insecticidas.
 - Fungicidas.
 - Herbicidas.
 - Acaricidas.
 - Nematicidas.
 - Molusquicidas.
 - Aficidas.
 - Larvicidas.
 - Avicidas.
 - Rodenticidas.
- **Según sus características químicas:**
 - **Inorgánicos:**
 - Compuestos de As.
 - Derivados del S.
 - Compuestos de Cu.
 - Derivados fluorados.
 - Ácidos cianhídrico.
 - Otras sales minerales.
- **Según su origen:**
 - Naturales.
 - Sintéticos.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Clasificación

- **Según sus características químicas:**
 - **Orgánicos:**
 - Aceites minerales.
 - Compuestos organoclorados.
 - Compuestos organofosforados.
 - Derivados vegetales (nicotina, rotenona y piretrinas).
 - Derivados de fenoles, quinonas y cloronitrobenceno.
 - Derivados de los ácidos fenoxiacético y clorbenzoico.
 - Derivados de urea y triazinas.
 - Otros derivados orgánicos.

PLAGUICIDAS

Clasificación y conceptos

Clasificación

- **Según su forma de acción:**
 - **Interferentes de la respiración.**
 - **Interferentes de la fotosíntesis.**
 - **Inhibidores de la formación de acetilcolinesterasa.**
 - **De acción neuroactiva.**
 - **Interferentes del crecimiento.**
 - **Inhibidores de reacciones biosintéticas.**

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines

- **Tipos según modo de acción:**
 - **De contacto:** De acción directa, son solubles en grasas, aceites vegetales y ceras para penetrar en la piel.
 - **Por ingestión:** Contra masticadores y chupadores que ingieren tejido vegetal.
 - **Sistémicos:** Absorbidos por la planta por raíz o foliarmente y trasladados en cantidades efectivas al lugar de acción, son solubles en agua. Pueden ser estables (permanecen en su forma original), endolíticos (se degradan a compuestos inactivos) y endometatóxicos (productos no tóxicos que se metabolizan a productos activos).
 - **No sistémicos.**
 - **Respiratorios:** Por fumigación creando nubes tóxicas.
 - **Atrayentes y repelentes.**
 - **Hormonales:** Actúan sobre el estado larvario.

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas inorgánicos (aplicación actual limitada)

- **Arseniato:** en forma de sales de plomo o de calcio
 - **Arseniato de plomo:** en forma ácida: AsO_4HPb y en forma básica $(\text{AsO}_4)_3\text{Pb}_4(\text{PbOH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ó $(\text{AsO}_4)_4\text{Pb}_5(\text{PbOH})_2$
 - **Arseniato de calcio:** mezcla básica $\text{AsO}_4\text{H}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
 - **Otros derivados arsenicales:** metarsenitos (AsO_2Na y $\text{As}_2\text{O}_4\text{HNa}$), ortoarsenito (AsO_2Na_3) y arsénico blanco (As_2O_3)
- **Derivados fluorados**
 - **Fluorosilicatos:** F_6SiH_2 y F_6SiNa_2
 - **Fluoroaluminatos:** F_6AlNa_3

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas inorgánicos (aplicación actual limitada)

- **Azufre:** acción fungicida principalmente, pero también tienen acción acaricida.
- **Compuestos cúpricos:** aunque su acción principal es fungicida, hay dos que actúan contra insectos
 - Verde París: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}$
 - Arseniato básico de cobre: $\text{AsO}_4\text{Cu}(\text{CuOH})$
- **Ácido cianhídrico:** HCN líquido o gas.

Insecticidas de origen vegetal (alcaloides)

- **Nicotina:** Del tabaco. Utilizada como sulfato de nicotina y jabones nicotinados.
- **Rotenona:** obtenida de raíces y hojas de plantas tropicales.
- **Piretrinas y derivados:** obtenidos de la flor del pelitre. Derivados: Aletrina, Cicletrina, Furetrina, Crisantemato de piperonilo

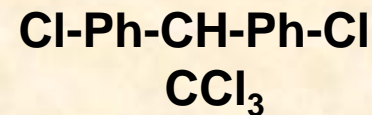
PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas organoclorados

- ***DDT y análogos:*** Utilizado ampliamente, incluso para la higiene pública, prohibido en países desarrollados desde los años 70). No fitotóxico excepto para cucurbitáceas. Crea resistencias y su uso abusivo ha provocado gran crecimiento de la araña roja.

1,1, di(cloro fenil)-2,2,2-tricloro etano



Metabolizan generando DDA, DDE y DDD

Análogos del DDT (sustitución de algunos de los radicales): DFDT, Colorado 9, Metoxicloro (el más utilizado, no se acumula en grasas), Rotano (DDD), Prolán, Bulán, Dilán, Pertano

- ***HCH*** (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, mezcla de isómeros α , β , γ , δ y ϵ) y ***lindano*** (isómero γ del HCH, el de mayor poder insecticida, muy tóxico para abejas).

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas organoclorados

- ***Ciclodienos clorados:***
 - Derivados del dimetanonaftaleno: Aldrín, Isodrín, Endrín y Dieldrín.
 - Derivados del indano: Clordano y Heptacloro
 - Derivados del biciclohepteno: Isobenzán o Telodrín, Endosulfán o Tiodán (el más usado es bastante persistente pero no se acumula en grasas), Alodán y Bromodán.
- ***Terpenos clorados:*** obtenidos por cloración de terpenos naturales. Toxafeno (por cloración del canfeno), Strobane.

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas organofosforados

Son inhibidores de la ACE, enzima que cataliza la hidrólisis de la acetilcolina en colina y ácido acético, esencial en la transmisión del impulso nervioso. Su uso ha aumentado mucho a raíz de las restricciones de los organoclorados.

Ejemplos: Diazinón, Naled, Triclorfón, Disulfotón, Etión, Fosalone, Fosfamidón, Imidatién, Malatién, Metasistox, Metilparatién, Paratién, Dimefox, Dimetoato, Schradán, Fenitrotión, Carbofenotión, Vamidotion.

La mayoría son ésteres o amidas del ácido fosfórico:



R y R1 = grupos alcoxi, alquilo o tioalquilo

X = oxígeno o azufre

R2 = grupos alquilo, alquilarilo y heterociclos

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas organofosforados

Según estructura tenemos:

- ***Ésteres fosfóricos: Ej. Paraoxón***
- ***Ésteres tiofosfóricos o tiosulfatos:***
 - ***Tionofosfatos o fosfotionatos: Ej. Paratión***
 - ***Tiofosfatos o fosfotiolatos: Ej. Ometoato***
 - ***Ditiofosfatos o ésteres ditiofosfóricos: Ej. Dimetoato***
- ***Amidas del ácido fosfórico o amidofosfatos***
- ***Ésteres fosfónicos o fosfonatos***
- ***Ésteres fosfínicos o fosfinatos***
- ***Halogenofosfonatos***

PLAGUICIDAS

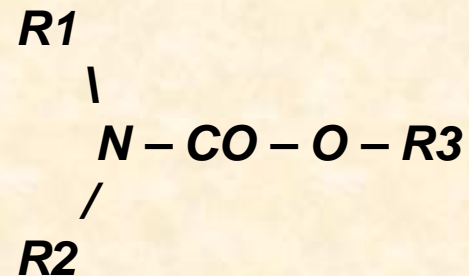
Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas carbámicos

También inhiben la ACE, no se acumulan en tejidos grasos pero carecen de actividad acaricida, por lo que su uso masivo puede dar lugar a plagas de araña.

Ejemplos: Carbaryl, Metiocarb, Aminocarb, Pirimicarb, Carbofurán, Metomilo (Lannate)

Se consideran derivados del ácido carbámico $\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{OH}$



Efecto herbicida: formas carbamato y tiolcarbamato

Efecto fungicida: ditiocarbamatos

Efecto insecticida: carbamatos

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Insecticidas carbámicos

Derivados carbámicos:

Se clasifican según estructura en:

- *N, alquilcarbamatos: Alq – NH – CO – OAr (efecto insecticida)*
- *N, arilcarbamatos: Ar – NH – CO – OAlq (efecto herbicida)*

Pequeñas modificaciones de la estructura modifican la actividad y especificidad sobre distintos insectos.

PLAGUICIDAS

Insecticidas y afines (según tipo de compuesto)

Aceites minerales

Buena acción insecticida y acaricida, debida al poder de penetración en las tráqueas de los insectos produciendo asfixia.

Mezclas de hidrocarburos procedentes de productos petrolíferos. Diferentes tipos según componente mayoritario: Parafínicos, Olefínicos, Nafténicos y Aromáticos.

Clasificación:

- ***Aceites estivales o de verano:*** Más refinados. No aplicar con S, ni con fungicidas tipo Captan Folpet, Captafol, ya que se descompone el aceite, ni con urea.
- ***Aceites invernales:*** No requieren tanto cuidado de utilización.
- ***Aceites amarillos:*** Constituidos por mezclas de aceites invernales con cierto porcentaje de dinitro-o-cresol que aumenta la acción ovicida.
- ***Aceites oleofosforados:*** Mezclas de insecticidas organofosforados y aceites estivales o invernales.

PLAGUICIDAS

Fungicidas

- Las enfermedades que afectan a las plantas se agrupan en:
 - Enfermedades producidas por hongos
 - Enfermedades de origen bacteriano
 - Enfermedades producidas por virus
 - Enfermedades de carácter fisiológico

Desde el punto de vista de los plaguicidas las primeras son las más importantes.

- Los hongos se clasifican según su forma de alimentación en saprofitos, simbióticos y parásitos. Desde el punto de vista que nos afecta, son estos últimos los importantes, y se clasifican según su forma de parasitismo en:
 - Endoparásitos o tipo mildiu: viven en el interior de las plantas, desarrollando su micelio en los espacios intercelulares.
 - Ectoparásitos o tipo oidio: se desarrollan sobre las superficies externas de las plantas, sobre las que extiende su micelio.

PLAGUICIDAS

Fungicidas

Evolución histórica:

- Era del azufre (hasta 1882)
- Era del cobre (1882-1934): con el descubrimiento del caldo bordelés por Millardet (sulfato de cobre + óxido de calcio en agua)
- Era de los fungicidas orgánicos (desde 1934): comenzó con la síntesis del primer ditiocarbamato (TMDT)

Clasificación según su forma de acción:

- Preventivos o de contacto: fungistáticos que inhiben la formación de las esporas de los hongos.
- Erradicantes o sistémicos: son curativos al incorporarse al metabolismo de la planta.

PLAGUICIDAS

Fungicidas preventivos o de contacto

- **Inorgánicos:**
 - ***Azufre y derivados:*** Es el plaguicida más antiguo, siendo su utilización más clásica la lucha contra el oidio de la vid.
 - **Azufre elemental:** También tiene carácter acaricida e incluso insecticida. Fungicida antioidio de amplio espectro.
 - **Polisulfuros:** Mezcla de sulfuros, polisulfuros, politionatos y tiosulfato cálcico obtenida al calentar a ebullición una suspensión acuosa de hidróxido cálcico con S. También se llama Agua de Grison. Otros compuestos a base de polisulfuros son polisulfuro de bario, mezcla de cal viva y azufre y polisulfuros de polietileno.
 - ***Compuestos de cobre:*** agente antimildiu.
 - **Caldo bordelés y variantes:** Cal y sulfato de cobre disuelto. Variantes: Agua celeste (sulfato de cobre + hidróxido amónico) y caldo borgoñón (mezcla de sulfatos básicos de cobre y carbonato sódico).

PLAGUICIDAS

Fungicidas preventivos o de contacto

- **Inorgánicos:**
 - ***Compuestos de cobre:***
 - **Oxicloruro de cobre:** fórmula aproximada $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Obtenido por reacción de ácido clorhídrico con cobre metálico.
 - **Óxido cuproso:** CuO .
 - **Otros compuestos de cobre:** carbonato básico de cobre, hidróxido de cobre estabilizado, etc.
 - ***Derivados mercuriales:*** Uso actual está muy restringido (Cloruro mercúrico, Cloruro mercurioso, Óxido de mercurio).
 - ***Compuestos arsenicales:*** También con acción insecticida. Arsenito de sodio.
 - ***Aceites minerales:*** Especialmente los aceites amarillos (con DNOC).

PLAGUICIDAS

Fungicidas preventivos o de contacto

- **Orgánicos:**

- ***Ditiocarbamatos:*** todos presentan la estructura $\begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} \\ || \end{array}$ dando lugar a tres grandes grupos, en general no son efectivos contra oidio:
 - **Dialquilditiocarbamatos (DDTC):** Ej: Ferbam, Ziram, Metam, Cupobram.
 - **Etilenbisditiocarbamatos (EBDTC):** Ej: Maneb, Zineb, Mancozeb, Mancoper, Nabam, Metiram, Propineb.
 - **Tetraalquiltiuramdisulfuros (TMTD):** Ej: Tiram, Carbatem.
- ***Derivados tioimídicos o dicarboximídicos o ftalimidas:*** Presentan el grupo funcional N-S-R. En general son poco efectivos contra oidio. Ej: Captan, Folpet, Captafol. Mencionar también dos derivados de la fenilsulfamida (con grupo activo =N – S – R), la diclofuanida y la tolifluanida, éstos si tienen acción antioidio.
- ***Derivados de la guanidina:*** Ej: Dodine, Guazatina.

PLAGUICIDAS

Fungicidas preventivos o de contacto

- **Orgánicos:**
 - ***Dinitrofenil derivados:*** compuestos afines al DNOC utilizado como insecticida. Presentan acción antioidio y cierta acción acaricida. Ej: Dinocap.
 - ***Derivados del benceno:*** distinguimos varias familias:
 - **Derivados nitroclorados:** Eje: PCNB o Quintoceno, Tecnaceno, TNC, DCNA o Diclorán.
 - **Derivados clorados:** Ej: HCB o Hexaclorobenceno.
 - **Otros derivados:** Ej: Clorotalonil, Cloroneb, Tiociano Dinitrobenceno, Tetraclorftalida, Fenaminosulf, Fenipropán, Daconil.
 - ***Derivados del imidazol:*** Ej: Gliodin, Procloraz.
 - ***Derivados de quinonas:*** conocidos desde antiguo al estudiar las propiedades del producto natural juglona (hidroxinaftoquinona) extraído de la piel de las nueces. Ej: Cloranilo, Diclone, Ditianona.

PLAGUICIDAS

Fungicidas preventivos o de contacto

- **Orgánicos:**
 - ***Productos de estaño:*** también tienen acción acaricida. Ej: acetato e hidróxido de trifeníl-estaño, TBTO u óxido de tributil estaño.
 - ***Fungicidas biológicos:*** organismos como *Agrobacterium radiobacter*, *Trichoderma*, *Bacillus subtilis*, etc., presentan acción fungicida.

PLAGUICIDAS

Fungicidas sistémicos

Todos son productos orgánicos de síntesis.

- **Benzimidazoles:** se dividen en dos grupos:
 - ***Derivados de tipo benomilo:*** Deben su acción principal a la transformación en carbendazima (MBC). Ej: Benomilo, MBC o Carbendazima, Metiltiofanato, Etiltiofanato.
 - ***Derivados de tipo tiabendazol:*** Ej: Tiabendazol, Fuberidazol.
- **Derivados de la pirimidina:**
 - ***Pirimidín derivados:*** Sólo eficaces contra oidios y a veces de forma específica contra algunos de ellos. Ej: Etirimol, Dimetirimol, Bupimirato.
 - ***Pirimidín-Difenil-Metanol derivados:*** Ej: Fenarimol, Nuarimol.
- **Derivados triazólicos:** Ej: Triadimefón, Triadimenol, Penconazol, Bitertanol.
- **Derivados de la piperazina y morfolina:** Ej: Triforina, Tridemorf.

PLAGUICIDAS

Fungicidas sistémicos

- **Oxatiín derivados: Ej: Carboxín, Oxicarboxín.**
- **Derivados de anilidas:**
 - ***Anilidas sustituidas:* Ej: Metalaxil, Benalaxil.**
 - ***Benzoanilidas:* Ej: Benodanilo.**
- **Derivados carboximídicos: Son antibotítricos. Ej: Iprodiona, Procimidona, Vinclozolina.**
- **Derivados fosfóricos: Ésteres fosfóricos, de marcada acción insecticida, también incluye productos de naturaleza fungicida. Ej: Triamifos, Pirazofos.**
- **Otros derivados: Ej: Imazalil (fungicida postcosecha), Cimoxanilo.**

PLAGUICIDAS

Herbicidas

- **Mala hierba:** Planta que crece donde no se desea. Herbicida más antiguo utilizado el NaCl. Su utilización extensiva comienza en 1940 con el uso del 2,4-D, que se intentaba utilizar como insecticida o fungicida, y se vio que destruía unas plantas y otras no.

Clasificación de los herbicidas

- **Según de aplicación:**

- **Momento:**

- Presiembra
- Preemergencia
- Postemergencia

- **Extensión:**

- Extensivos
- Bandas
- Dirigidos

PLAGUICIDAS

Herbicidas

Clasificación de los herbicidas

- **Según la acción en la planta:**
 - **Selectivos**
 - **Totales**
- **Según la acción en el suelo:**
 - **Poco persistentes**
 - **Persistencia media**
 - **Residuales**
- **Según la vía de acción:**
 - **Acción Foliar:**
 - **Traslocables: Hormonales (fenoxiacéticos, benzoicos, picolínicos) y No hormonales (antigramíneos, no selectivos).**
 - **Contacto: No selectivos (bipiridilos) y Selectivos.**

PLAGUICIDAS

Herbicidas

Clasificación de los herbicidas

- **Según la vía de acción:**
 - **Acción vía suelo:**
 - **Inhibidores radiculares: dinitroanilinas.**
 - **Inhibidores coleóptilo: tiocarbamatos.**
 - **Inhibidores radiculares y de coleóptilo: amidas.**
 - **Acción mixta (radicular y foliar):**
 - **Inhibidores de fotosíntesis: triazinas, ureas, uracilos.**
 - **Desorganizadores de membranas: difeniléteres, dinitrofenoles, inorgánicos.**
 - **Inhibidores meristemáticos: carbamatos, sulfonilureas, nitrilos.**

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Inorgánicos

- De contacto:
 - *Ácido sulfúrico y derivados:*
 - Ácido sulfúrico.
 - Sulfato amónico a elevadas dosis sobre dicotiledóneas.
 - Sulfato ferroso y sulfato cúprico heptahidratados.
 - Sulfamato amónico (AMS): actúa sobre leñosas.
 - *Cloruros y Cloratos*
 - Kainita: $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Escasa selectividad.
 - Cloruro cálcico y cloruro magnésico.
 - Cloratos sódico, amónico y magnésico: NaClO_3 , herbicida total de contacto
 - *Derivados arsenicales:* el As actualmente no está admitido debido a su elevada persistencia en el suelo y su poder de biomagnificación.

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Inorgánicos

- De contacto:
 - *Compuestos de boro:* Bórax, metaborato sódico tetrahidrato, octaborato sódico tetrahidratado, tetraborato sódico anhidro.
 - *Cianatos, Tiocianatos y Cianamidas:*
 - Cianato potásico: KOCN .
 - Tiocianatos: SCN^- , el más empleado tiocianato amónico H_4NSCN .
 - Cianamida cálcica: CaNCN .
 - *Azidas sódica y potásica:* $\text{Na-N}=\text{N}=\text{N}$
- De cierta selectividad:
 - *Sales de cobre*
 - *Sulfato ferroso*
 - *Arseniato de plomo*

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Orgánicos

- ***Petróleo y aceites minerales***
- ***Fenoxiácidos y derivados:*** Compuestos muy tóxicos, poseen efectos teratogénicos y mutagénicos. Ej: 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, Sesone, Erbon, Dicloprop, Mecoprop, Fenoprop, 2,4-DB, MCPB.
- ***Triazinas:*** Tienen una fuerte capacidad de absorción por los coloides del suelo por lo que son persistentes. Ej: Clorazina, Atrazina, Cianazina, Ciprazina, Propazina, Simazina, Terbutilazina, Prometona, Ametrina, Prometrina, Terbutrina.
- ***Triazinonas:*** Son triazinas asimétricas. Ej: Metribuzina y Metamitrón.
- ***Uracilos:*** Diazinas derivadas de estructuras pirimidínicas. Ej: Bromacilo, Terbacilo, Lenacilo.
- ***Derivados piridazínicos:*** Diazinas derivadas de la piridazina. Ej: Pirazona o PCA.

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Orgánicos

- **Ureas sustituidas:** junto a derivados del 2,4-D y las 1,3,5-Triazinas, son los herbicidas más utilizados en agricultura. Son bastante persistentes. Ej: Fenurón, Monurón, Diurón, Neburón, Fluometurón, Isoproturón, Metoxurón, Cloroturón, Carbutilato, Metobromurón, Norea, Monolinurón, Clorbromurón, Linurón, Etidimurón, Tiazoflurón, Tebutiurón, Sidurón, Benzatiazurón, Isocarbamida, Ciclurón, Isonurón.
- **Derivados carbámicos:** la molécula base es el ácido carbámico:
 - N-metil carbamatos. Ej: Terbucard, Dichlornate.
 - N-aril carbamatos: Ej: Profam, Clorprofam, Barbán, Clorbufán, Swep, Carbetamida, Proximfam, Asulam, Fenmedifán.
 - S-alquil carbamatos: Ej: EPTC o Eptam, Butilato, Molinato, Dialato, Trialato, Tiofencarb, Etiolato.
- **Carbamoditiolatos:** Compuesto principal: Sulfalato.

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Orgánicos

- **Fenoles:** Destaca por su importancia el DNOC (dinitro orto cresol), introducido en 1934 como primer herbicida orgánico con propiedades selectivas, además de ser el insecticida sistémico más antiguo. Se clasifican en:
 - 2,4-Dinitro-6-alkil fenoles: actúan por contacto. Ejemplos: DNOC, Dinoseb, Dinoterb, Minoterb.
 - Fenoles halogenados: Ej: Pentaclorofenol o PCP, Ioxinil, Bromoxinil, Cloroximil, Bromofenoxín.
 - Fenoleteres: Ej: Nitrofen, CNP, Fluorodifén, Bifenox, Xiflorofén, Acifluorofén.
- **Ácidos cloroalifáticos:** Ej: Dalapón y TCA.
- **Amidas sustituidas:** Productos de actividad afín a la de las ureas:
 - Anilidas: Ej: Propanilo, Solán.
 - Cloroacetamidas: Ej: Aloclor, CGA, Difenamida.
 - Dinitroanilinas: Ej: Trifluralín, Balán, Sonalán

PLAGUICIDAS

Herbicidas clasificación desde el punto de vista químico

Orgánicos

- ***Heterociclos oxigenados:*** Ej: Endotal.
- ***Herbicidas bipyridílicos:*** Compuestos iónicos (amonio cuaternario) muy tóxicos, aunque no a través del suelo donde se desactivan al adsorberse a coloides. Aumentan su actividad con la luz. Ej: Diquat, Paraquat (Gramoxone), Morfamquat.
- ***Herbicidas fosforados:***
 - Fosforamidatos: Ej: DMPA, Amiprofos metil, Cremart.
 - Fosforotiolatos: Ej: Bensulide, Piperofos.
 - Fosfonatos: Ej: Glifosato (Roundup).
- ***Inhibidores del crecimiento:*** Ej: Hidrazida maleica.
- ***Ácidos aromáticos carboxílicos:*** Ej: TBA, Dicamba, Tricamba, Diclobenilo.
- ***Herbicidas organoarsenicales:*** Ej: MSMA, MAMA, DSMA, Ácido cacodílico.

PLAGUICIDAS

Otros plaguicidas

Nematicidas y desinfectantes de suelo

- ***Derivados halogenados:*** Se emplean tanto como desinfectantes como nematicidas. Ej: Bromuro de metilo, Bibromometano, Dicloroetano, Cloropicrina.
- ***No halogenados:*** Ej: Metilisotiocianato, Metam-Na.
- ***Fulminantes:*** Ej: Sulfuro de carbono, Formol, Óxido de etileno.
- ***Nematicidas específicos:*** Etoprofos, Feramifos, Fensulfotión, Oxamilo.

Molusquicidas, rodenticidas y repelentes

- ***Molusquicidas:*** Antiguamente se utilizaban arsenitos y metarsenitos. Actualmente se suele usar Metaldehido y Niclosamida para moluscos acuáticos.
- ***Rodenticidas:*** Antiguamente se utilizaban arsenitos y metarsenitos, actualmente se utilizan anticoagulantes como Warfarim, Coumaclor o no anticoagulantes como Fosfuro de cinc
- ***Repelentes:*** Para pájaros, no son tóxicos. Ej: Antraquinona, Cloralosa

PLAGUICIDAS

Aspectos toxicológicos

Evaluación de la toxicidad

- La toxicidad de una sustancia debe siempre considerarse con relación a su dosis.
- Se evalúan por administración de la sustancia a animales, principalmente roedores (ratas y ratones), pero también mamíferos (perro, cerdo, mono), moscas (*Drosophila*) y microorganismos.
- Tres tipos de toxicidad:
 - Toxicidad aguda: Se evalúa administrando la sustancia problema en una sola vez, con el fin de establecer aproximadamente cual es la dosis que provoca la muerte, en un período máximo de 15 días, del 50% de los animales de la experiencia. También se llama Dosis Letal Media o DL 50. Su primer interés radica en descartar sustancias muy tóxicas. Por otra parte, cuando una dosis de 2 g por kg de peso corporal no revela ninguna toxicidad, se considera que es innecesaria la evaluación de la DL 50.

PLAGUICIDAS

Aspectos toxicológicos

Evaluación de la toxicidad

- **Tres tipos de toxicidad:**
 - **Toxicidad a corto plazo:** Se evalúa suministrando al animal dosis repetidas de la sustancia, durante un período equivalente al 10% de la duración normal de vida. Se trata de determinar la dosis más elevada que no ejerce efecto.
 - **Toxicidad a largo plazo:** Se obtiene administrando al animal la sustancia considerada en dosis repetidas, durante un período que alcance la mayor parte de su vida, y durante varias generaciones.

Frecuentemente, la dosis máxima admisible se calcula dividiendo por un coeficiente de seguridad (generalmente 100) la dosis más elevada que no causó ningún efecto desfavorable.

PLAGUICIDAS

Aspectos toxicológicos

Otros conceptos toxicológicos

- **Toxicidad oral aguda:** Resultante de la ingestión en una ocasión de una cantidad determinada de producto tóxico.
- **Toxicidad dérmica:** DL50 obtenida por pincelación sobre la piel del animal de ensayo.
- **Ingestión Diaria Admisible (IDA):** Cantidad máxima de un plaguicida que ingerida diariamente durante una vida entera no muestra riesgos sanitarios apreciables.

PLAGUICIDAS

Residuos de plaguicidas

- **Residuo de plaguicida:** Cualquier sustancia especificada presente en alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales como consecuencia del uso de un plaguicida. El término incluye cualquier derivado de un plaguicida como productos de conversión, metabolitos y productos de reacción y las impurezas consideradas de importancia toxicológica. Se expresa en mg de materia activa por kg de producto analizado (ppm).
- **Vida residual media (VR50):** Tiempo en días que tarda el residuo de un plaguicida en llegar al 50% de su depósito inicial en la matriz estudiada.
- **Límite máximo de residuos (LMR):** Concentración máxima de residuos de un plaguicida que se permite o reconoce legalmente como aceptable en o sobre un alimento, producto agrícola o alimento para animales.
- **Plazo de seguridad (PS):** Período de tiempo que debe transcurrir desde la aplicación de un plaguicida a vegetales, animales o sus productos, hasta la recolección o aprovechamiento de los mismos o, en su caso, hasta la entrada en determinadas áreas o recintos.