

O Pyrethro ou pó da Persia

(Chrysanthemo Insecticida)

Chrysanthemum Cinerariaefolium (Visiani)

JACQUES ARIÉ

do Instituto Biológico do Estado

Ex. Cathedratice da Escola Sup. de Agricultura

"Luiz de Queiroz",

Entre os insecticidas, cuja fabricação se torna hoje, em todos os paizes, sem excepção, uma enorme Industria e que, no Brasil, está ainda infelizmente para nascer, os que mais directa e immediatamente estão ligados com a lavoura paulista ou mais exactamente com a sua polycultura, destacam-se os de origem vegetal.

Nos, archivos do Instituto Biológico do Estado publicamos ha dois annos atraz, um trabalho sobre a Nicotina e os seus usos como insecticida. Nas columnas desta Revista, resumimos, para os leitores o referido estudo.

O alcaloide do fumo sobre cujos empregos, effeitos e origem, chamamos a atenção dos interessados, já é hoje mais conhecido entre nós e esperamos que aquelle estudo tenha despertado a iniciativa de alguns lavradores para se dedicarem, com maior afinco, ao cultivo de planta tão util.

Existe porem outra cultura susceptivel de fornecer insecticida ainda mais poderoso e muito mais efficaz, sem no emtanto apresentar inconvenientes da acção toxica da Nicotina sobre o homem e os animaes : é o pyrethro ou pó da Persia.

Pouco se falla entre nós deste Insecticida. Aconteceu com elle o que já se dava com a Nicotina: ignorava-se a sua grande importancia como factor e meio energicos para dar combate aos insectos. Nos ultimos annos apenas, e isto devido a actividade desenvolvida pelas grandes companhias petroliferas americanas, o uso do pyrethro para combater as moscas, pernilongos, pulgas etc., se tornou universal sob forma de liquidos com varias denominações, taes como Fly-tox, Flit etc.. A acção insecticida do liquido finamente pulverisado é devida especial e exclusivamente ao pyrethro, ou mais exactamente, á pyrethrina contida neste ultimo.

Um terceiro insecticida, não menos interessante e de effeito pelo menos igual ao do pó da Persia e superior talvez ao da Nicotina, é extraido das raizes de certas plantas originarias de paizes tropicaes e entre as quaes destaca-se especialmente a Derris elliptica (Longocarpus Nicou). A acção do principio toxico extrahido — Rotenone — é tão poderosa que basta uma parte em 20.000.000 de agua para matar em tres horas peixes de tamanho medio. A Rotenone é para os insectos de um poder toxico incalculavel.

O reino vegetal possui aliás especies susceptiveis de fornecer toxicos fulminantes para os insectos; basta só estudal-os.

São conhecidos em certos Estados do Brasil — os da região tropical — Ama~~ma~~ e Pará — os effeitos do producto extrahido do “timbó”, (nome generico na linguagem popular) para envenenar peixes em poços de pescaria. Entre elles é especialmente conhecido o cururú-pe — Timbó-cipó — em cujas cascas e raizes existe um principio narcotico, muito usado pelos indigenas como calmante e para embriagar os peixes que desta forma são mais facilmente apanhados a mão.

Nicotina, pyrethrina e Rotenone, representam pois tres poderosos insecticidas, de origem vegetal, cujo preparo no Brasil não seria difficil incentivar, tanto para o consumo local como para alimentar o commercio de exportação.

O *Pyrethro* ou *Pyrethro da Dalmacia*, especie européa cresce espontaneamente em certos paizes d'aquelle continente até uma altitude de cerca de 2.000 metros. A Dalmacia, o Montenegro e a Herzegovina possuem vastas culturas e, na Dalmacia par-

ticularmente, representa elle, junto com a videira e a oliveira, um dos principaes recursos.

O uso do pyrethro, porem, é tão grande — e entre nós não se tem a minima noção da vultuosidade do assumpto — que os referidos paizes não podiam mais supprir as necessidades do consumo mundial.

Desta forma a cultura do pyrethro foi-se alastrando em varios centros de producção como no Japão, hoje grande productor, nos Estados Unidos, na Hespanha, (as culturas que se estendem n'uma superficie de cerca 400 h. a. pertencem a uma firma franceza de Marselha) na França, Italia, Norte da Africa, Madagascar etc. etc. Os ensaios da sua introducção feitos na Africa do Sul — no Transval em 1872 — foram de grande successo.

A França em breve tempo, de importadora que é ainda de elevada quantidade de Pyrethro, tornar-se-á exportadora do mesmo.

Não tencionamos nos referir aqui sobre a cultura dessa planta. Mencionaremos apenas que ella se adapta perfeitamente ás nossas condições climatericas nas regiões seccas. Talvez encontrariam certa difficuldade em se desenvolver bem e prosperar nos nossos terrenos geralmente muito pobres em cal. Mas seria isso facil corrigir quando se tratar do preparo do terreno, incorporando ao solo quantidades sufficientes de cal, elemento indispensavel ao Pyrethro.

Evitando-se os terrenos baixos e humidos, argilosos e em geral os pouco permeaveis, o pyrethro sente-se bem, desenvolve-se favoravelmente nas terras silico-argilosas — ricas em cal — bem permeaveis e expostas ao sol. Seria grande erro pensar que as terras muito fertéis, as de matta virgem por exemplo, ou outras nas mesmas condições, ricas em humus, conviriam perfeitamente á sua cultura.

A grande fertilidade de uma terra só tem por resultado augmentar o rendimento; possui, no emtanto, o grave inconveniente de diminuir consideravelmente a actividade dos productos colhidos e a propria vitalidade da planta que é inversamente proporcional á fertilidade.

O que o pyrethro precisa bastante é de boa exposição —

sol, permeabilidade e cal no que se refere ao terreno. A humidade é prejudicial.

Todos estes pontos aliás só podem ser fixados depois de varios ensaios e experiencias que determinarão com toda precisão as condições exactas em que será possível no Estado, a introdução da cultura do Pyrethro e a garantia do seu successo. Cumpre aos estabelecimentos officiaes orientar os interessados neste sentido.

*
* *

No commercio encontram-se principalmente, conforme o uso a que se destinam:

o pyrethro da Dalmacia e do Montenegro, fornecido pelo *C. cinerariaefolium*;

o pyrethro do Caucaso, fornecido por outras especies asiaticas : *C. roseum* (Bied) e *C. carneum* (Bied).

O pyrethro apresenta-se ainda sob varios estados :

em flôres não ainda abertas,

em flôres meio abertas,

em flôres abertas,

cujo valor insecticida é bastante differente.

Varios productos do Commercio trazem, alem das flôres, parte das hastes que tambem contêm, em certa proporção, a substancia activa do pyrethro.

Este principio activo da flôr é representado por um oleo essencial e um oleo-resina. O oleo essencial se encontra nas glandulas pluricellulares que são localizadas, particularmente, na superficie externa das bracteas e sobretudo na parte inferior e estrangulada das corollas e na superficie dos ovarios.

O oleo-resina se acha contido nos tubos secretores que estão localizados em todos os orgãos e que affectam dimensões variaveis, conforme os seus orgãos.

Os ovarios podem ser considerados como sendo a sede do principio activo do pyrethro insecticida, visto como occupam a maior parte nos capitulos com uma elevada quantidade

de glandulas repartidas na superficie e com os seus multiplos e largos tubos secretores.

*
**

Sobre a constituição dos principios insecticidas que se encontram no Pyrethro foram feitos numerosos estudos e trabalhos.

Reconheceu-se primeiro que o principio se encontrava na essencia extrahida do pyrethro.

Schlagdenhauffen e Reeb attribuiram essa actividade a compostos com funcções acidas, designados sob o nome de acido pyrethro toxico, facto este confirmado por Juillet.

Sato, Fugitani e Iamamodo consideravam que o principio activo era um oleo, contendo ethers-saes, estaveis a frio em solução alcalina e que podem ser saponificados com a ebullicão.

Sato deu a essa mistura o nome de Pyretol e Fugitani — Pyrethone. Fugitani conseguiu isolar um outro producto crystallizado com funcção alcool e sem acção toxica insecticida. A este producto deu o nome de pyrethrol.

E' devido aos chimicos Standinger e Ruzicka, o merito de terem isolado e determinado a constituição das substancias insecticidas do pó de Pyrethro. Partindo deste ultimo extrahiram 0.5% de um oleo bruto identico ao separado por Fugitani.

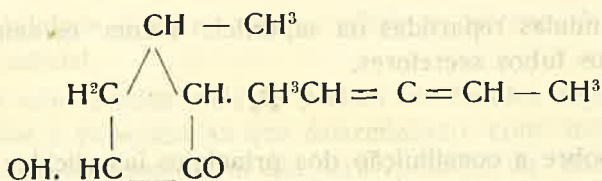
Esse oleo continha 50% de oleo activo fervendo no vacuo entre 120 a 150° e 50% de impurezas constituídas especialmente por pyrethrol ($C^{21}H^{34}O$) de P. F. 192°.

Os referidos pesquisadores estabeleceram que os principios activos eram constituídos por ethers saes que denominaram Pyrethines I e II tendo reconhecido a presença na sua molecula de uma funcção cetonica.

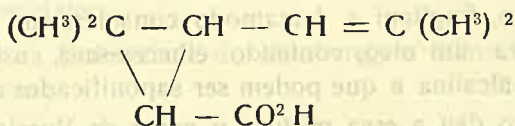
Foi-lhes possivel preparar com a presença do grupo carbonyl, uma mistura de semi carbazones correspondentes e isto n'um estado de grande pureza. Saponificados em meio acido regeneraram as cetonas sob forma de um oleo puro, muito activo.

Com a saponificação por meio de alcali a sua molecula scinde-se em duas partes:

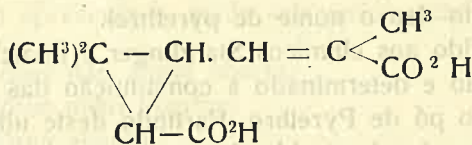
Uma parte representada por um producto sem côr, com funcção alcool secundario e cetona, chamado pyrethrolone, que não possui acção insecticida:



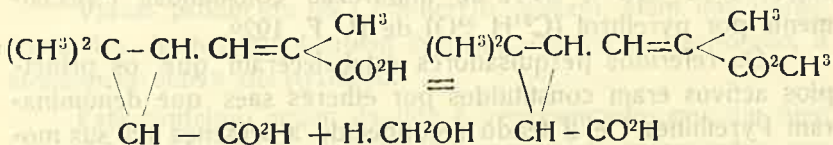
Outra parte constituída por uma mistura de tres acidos provenientes do acido trimethylene carbonico, chamados acidos chrysanthemo-carbonico.



acido ch ysanthemo monocarbonico

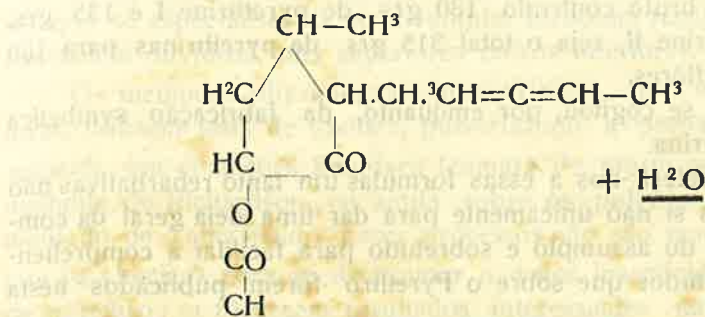
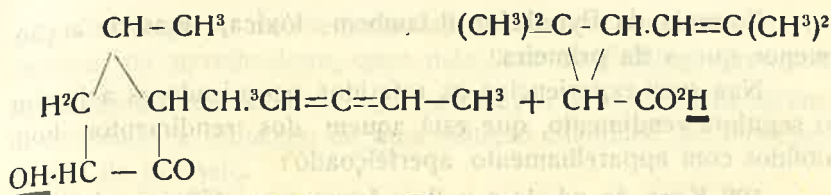


acido chrysanthemo-dicarbonico

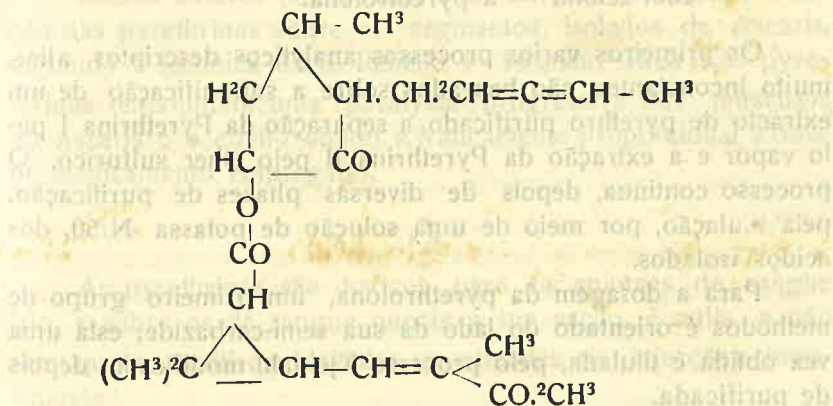
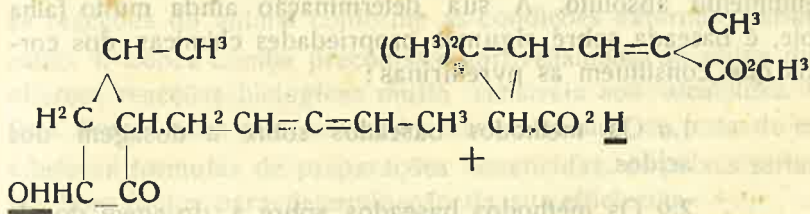


ether monomethylico do acido chrysanthemo-dicarbonico.

Nenhum destes productos de saponificação tem acção toxica sobre os insectos, mas etherificando o pethrolone, seja com o acido chrysanthemo-monoacido seja com o diacido obtem-se saes designados sob o nome de Pyrethrines I e II que possuem um poder insecticida muito elevado e que constituem as unicas substancias activas do pó da Persia.



$(\text{CH}^3)_2\text{C} \triangle \text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)_2$
 que é a Pyrethrine I com acção toxica mais elevada.



Formula da Pyrethrine II tambem toxica, mas de acção menor que a da primeira.

Nas suas experiencias os referidos pesquisadores acharam o seguinte rendimento, que está aquem dos rendimentos hoje obtidos com aparelhamento aperfeiçoado:

100 Kgrs. de pó de pyrethro forneceram 470 grs. de "Pyrethron" bruto contendo 180 grs. de pyrethrine I e 135 grs. de pyrethrine II, seja o total 315 grs. de pyrethrinas para 100 Kgrs. de flôres.

Não se cogitou, por emquanto, da fabricação synthetica da pyrethrina.

Ao referir-nos a essas formulas um tanto rebarbativas não o fazemos si não unicamente para dar uma ideia geral da complexidade do assumpto e sobretudo para facilitar a comprehensão de estudos que sobre o Pyrethro forem publicados nesta revista.

*
*
*

E' impossivel extrahir as pyrethrinas no estado puro e com rendimento absoluto. A sua determinação ainda muito falha hoje, é baseada sobre algumas propriedades chimicas dos corpos que constituem as pyrethrinas:

- 1.º Os methodos baseados sobre a dosagem dos acidos.
- 2.º Os methodos baseados sobre a dosagem do alcool cetona — a pyrethrolona.

Os primeiros varios processos analyticos descriptos, aliás, muito inconstantes, são baseados sobre a saponificação de um extracto de pyrethro purificado, a separação da Pyrethrina I pelo vapor e a extração da Pyrethrina II pelo ether sulfurico. O processo continua, depois de diversas phases de purificação, pela titulação, por meio de uma solução de potassa N/50, dos acidos isolados.

Para a dosagem da pyrethrolona, um primeiro grupo de methodos é orientado do lado da sua semi-carbazide; esta uma vez obtida è titulada, pelo processo Kjeldahl modificado, depois de purificada.

Outro grupo de methodos aproveita as propriedades reductoras da pyrethrolona, quer pelo licor de Fehling, quer por um methodo colorimetrico, quer ainda por um methodo recente utilizando a redução de uma solução Standard de ferricyanureto de potassio.

Todos os processos usados, aliás por scientistas de renome que se especialisaram no assumpto, fornecem resultados, de constancia duvidosa, uns superiores outros inferiores.

Os methodos physiologicos preconizados, por varios autores, utilizam tests de toxidez, pulverisando a preparação insecticida, em condições Standard (camara de morte americana) methodo de Richardson, ou ainda sobre os pulgões Standard, methodo de Tattersfield. Esses processos não são mais exactos que os chimicos para se determinar o valor insecticida do pó de pyrethro; si fornecem resultados interessantes não deixam de ser ainda insufficientes e incompletos.

O methodo de J. Chevalier utilizando-se da rã para a dosagem physiologica não se pode acolher com garantia porque as reacções do animal conforme as condições externas variam muito. I. Lopez Lomba preconisa o aproveitamento do peixe que offerece reacções biologicas muito sensiveis aos alcaloides. O Prof. Perrot acha que em muitos casos, quando se trata de estabelecer formulas de preparações insecticidas, os peixes seriam um bom factor para determinação da sua efficiencia.

Outros autores (O. Gaudin e B. Carron) estudaram a acção das pyrethrinas sobre os segmentos isolados de *Ascaris*, seguindo a technica de S. Rebello e Toscano Rico; as pyrethrinas determinam uma paralytia progressiva dos musculos do *Ascaris* e o effeito obtido é francamente proporcional á dose de medicamento empregado.

*
* *

As pyrethrinas são toxicos para os animaes de sangue frio, e sobre os de sangue quente a sua acção é nulla a não ser que se utilisem elevadas quantidades em injecções intra-venosas :

8 milligrammas por kilo de peso n'uma só vez produzem a morte do cachorro; a cobaia resiste a doses de 15 miligrs. por kilo. Apesar disto as pyrethrinas são inocuas nas condições habituaes de emprego para os animaes de sangue quente.

Conforme H. Yamoto e J. Fugitani os extractos de pyrethro agem como venenos neuro-musculares; produz-se no animal um periodo de excitação e de convulsão, incoordinação motora, paralyisia progressiva indo até a morte. Peixes vermelhos mergulhados n'uma emulsão de 1/2 000.000 de pyrethrinas morrem em poucas horas depois de terem apresentado um desequilibrio, se enrolado em si mesmo, e cahido no fundo do recipiente.

A lagarta do repolho cahe e morre em poucos minutos depois de ter sido pulverisada com uma emulsão de pyrethrina n'agua, na dose de 1/100.000.

O principal producto usado é o pó de pyrethro proveniente das flores e suas hastes finamente trituradas, já por meio de aparelhos especiaes.

E' difficil fazer um contrôlê exacto do valor desse producto importado em latas de alguns kilos e depois acondicionado aqui em pequenos recipientes rotulados com dizeres em portuguez. Essa industria de nacionalisação de um producto estrangeiro não é rara. Pode perfeitamente acontecer que os artigos importados nessas condições já tenham soffrido uma extracção, por meio de solventes, no paiz de origem e nesse caso o seu poder insecticida é muitissimo attenuado.

A tendencia hoje da industria do pyrethro é não pulverisar as flores, mas extrahir as pyrethrinas em estado relativamente puro, isto é, contendo o menos possivel de substancias inuteis.

Effectivamente o insecticida preparado nestas condições apresenta mais facilidade tanto no seu emprego, para combater os insectos como em sua dosagem mais exacta.

Dados mais completos e notas bibliographicas farão objecto opportunamente de outro artigo.