

## QUÍMICA DOS LEPIDÓPTEROS

Lúcio Ferreira Alves

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, NPPN  
Centro de Ciências da Saúde, CCS, Bloco H, Ilha da Cidade Universitária, 21941,

Rio de Janeiro, R.J., Brasil

(Recebido em 14/05/79;25/06/79;27/09/79)

## INTRODUÇÃO

No Filo ou Ramo dos Artrópodes, a Classe mais importante é provavelmente a dos Insetos. A classe Insecta é constituída de 28 ordens com mais de 800.000 espécies.

Entre essas 28 ordens, a dos Lepidópteros apresenta amplas possibilidades de investigação, pois entre as suas espécies pode-se citar desde aquelas altamente benéficas, como o bicho-da-seda, até espécies nocivas capazes de causarem grandes prejuízos a agricultura.

## Interação Química Inseto/Planta

A interação química inseto-planta é de grande importância para o equilíbrio ecológico de um determinado habitat. Apesar das plantas serem a principal fonte de alimentos para os insetos, através de seus metabólitos primários, é através dos metabólitos secundários que ocorre esta interação.

A função desses metabólitos secundários: alcalóides, terpenos, glicosídeos, saponinas, etc — no metabolismo vegetal ainda não é bem conhecida, tendo Fraenkel<sup>1</sup> sugerido que seja a interação com os insetos.

O fato dos insetos se alimentarem de certas plantas e rejeitarem outras, deve-se não somente à presença de substâncias atraentes, mas principalmente a ausência de repelentes.

A importância da existência de substâncias atraentes nos vegetais, pode ser exemplificada pela experiência de Dethier<sup>2</sup> que investigando a relação entre a borboleta *Papilio ajax* e plantas da Família *Umbeliferae*, demonstrou que pedaços de papel de filtro tratados com constituintes de algumas espécies desta Família, como carvona (presente em COMINHO), metil chavicol ou 1 alil-4-metoxi-benzeno (encontrado em anis) e coriandrol ou 3,7 dimetil-1,6 octadien-3-ol (obtido em coentro), eram capazes de atrair a borboleta.

A existência de metabólitos secundários na folha de amoreira (*Morus alba*), que é a planta alimento do bicho-da-seda (*Bombix mori*) é indispensável durante todo o ciclo evolutivo desta importante mariposa<sup>3</sup>.

Algumas substâncias isoladas das folhas da amoreira mostraram ser atraentes para as larvas deste inseto como citral, acetato de terpenila enquanto outras são importantes para o seu crescimento: ácido clorogênico, ácido oleico e ácido linoleico. Foram encontrados ainda, fatores químicos associados com a deglutição do alimento e até substâncias cuja única função é de induzir a larva a morder a folha de amora.

Além dos fatores de ordem nutritiva, como os exemplificados acima, existem outros para os quais a interação com o reino vegetal é de vital importância para os insetos.

Assim, por exemplo, Riddiford<sup>4</sup> e Riddiford et al.<sup>5</sup>, observaram que a mariposa *Antherae polyphemus* só se acasala na natureza, nas proximidades de folhas de carvalho (*Quercus rubra*).

Procurando uma resposta para este tipo de comportamento, esses autores puderam demonstrar que as folhas desta planta, produzem uma substância que é captada pela antena da fêmea e que é indispensável para que esta libere o seu feromônio sexual. A substância foi identificada como trans-2-hexenal.

Embora existam outras plantas que produzam este aldeído, elas também produzem substâncias capazes de mascarar o seu odor e portanto bloquear a sua percepção pela fêmea.

Em laboratório, pode ser observado que o acasalamento ocorre, desde que o aldeído sintético seja colocado nas proximidades.

Se por um lado as plantas produzem substâncias capazes de atrair os insetos, que delas se utilizarão para um determinado fim, por outro lado, elas também produzem substâncias que atuam como repelentes ou são tóxicas para os predadores.

Essas substâncias estão largamente difundidas no reino vegetal podendo atuar como antimetabólitos, para os aminoácidos essenciais para os insetos.

Deste modo, a presença de L. DOPA nas sementes de plantas do gênero *Mucuna* impede que ela seja atacada pela mariposa *Prodenia eridania* e por outros insetos.

O L. DOPA, ou 3,4-dihidroxi fenil alanina é fatal para os insetos porque interfere com a atividade da tirosinase, uma enzima essencial para a formação da cutícula dos insetos<sup>6</sup>.

A canavanina, estruturalmente análoga a arginina, está presente nas sementes da *Canavalia ensiformis* conferindo-lhe proteção contra os herbívoros, como acontece com as mariposas *Manduca sexta* e *Bombyx mori* cujos metabolismos de arginina são alterados na presença de canavanina<sup>7</sup>.

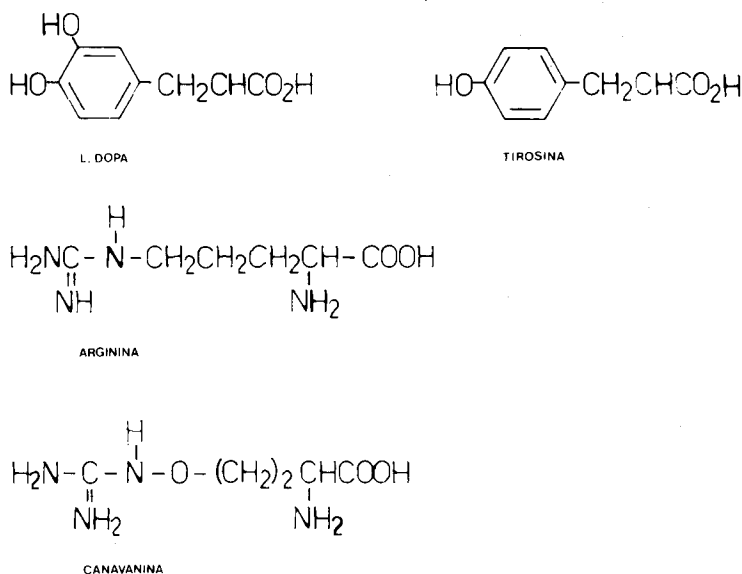


Fig. 1 - Relação estrutural entre amino ácidos essenciais e seus análogos tóxicos.

Bell<sup>8</sup>, apresenta uma série dessas substâncias que denominou aminoácidos incomuns e sua possível significação na interação inseto-planta.

A Tabela I relaciona algumas substâncias encontradas em plantas e que são capazes de afetar o crescimento, desenvolvimento, reprodução ou metabolismo de Lepidópteros.

SUBSTÂNCIA	ESPÉCIES
6-metoxibenzoxazolinona (DIMBOA)	Ostrinia nubilalis
Benzoxazolinona	Ostrinia nubilalis
2,4-dihidroxi-7-metoxi-1,4-benzoxazin-3-ona (CIMBOA)	Ostrinia nubilalis
Ácido Giberélico	Spodoptera littoralis
Sesamina	Bombyx mori
Cobusina	Bombyx mori
Ácido Clorogênico	Bombyx mori
Miristicina	Bombyx mori
Gossipol	Heliothis zea
	Heliothis virescens
	Pectinophora gossypiella
	Spodoptera exigua
Hesperidina	Pectinophora gossypiella
	H. zea
	H. virescens
Morina	H. virescens
Quercitina	P. gossypiella
	H. zeia
Rutina	P. gossypiella
	H. Zea
Nicotina	Manduca sexta
L-DOPA	Prodenia eridania
L-Canavanina	Manduca sexta
	Bombyx mori
Sinigrina	Papilio polyxenes

Tabela I - Substâncias encontradas em plantas e que interferem com o crescimento, desenvolvimento, reprodução ou metabolismo de Lepidópteros (Segundo Beck, S.D. et al. 1976) - Insect Plant Interaction: Nutrition and Metabolism. In Biochemical Interaction Between Plants and Insects, Recent Advances in Phytochemistry vol. 10 (Wallace, J.W. & Mansell, R.L. eds.) pp 41-92. Plenum Press, New York, 425 pp.

A interação inseto/planta é também importante para a oviposição, isto é, para o local onde a fêmea deposita os seus ovos. A mariposa *Laspeyresia pomonella*, uma peste para pomares, deposita os ovos próximo ao fruto ou no próprio fruto, devido a produção de um sesquiterpeno pela casca das maçãs e que agem como atraente tanto para as fêmeas grávidas como para as larvas recém eclodidas. Esses terpenos foram identificados como (E,E) $\alpha$  e (Z,E) $\alpha$  farneseno<sup>9,10</sup>.

Outras substâncias além dos terpenos, também podem influenciar neste tipo de comportamento. A mariposa *Ectomyelois ceratoniae* deposita os ovos em *Ceratonia silica* (alfarroba) infestada com o fungo *Phamopsis sp.* Um extrato do vegetal infestado apresentou uma composição principalmente alcóolica: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanal, 1 butanol e 3-metil-1-butanol<sup>11</sup>.

## FEROMÔNIOS

### Definição e Generalidades

Durante os últimos anos tem se intensificado o estudo de substâncias que se assemelham aos hormônios por serem produzidas por glândulas específicas e por induzirem uma resposta determinada mesmo quando em quantidades mínimas.

Entretanto, elas não puderam ser chamadas de hormônios, uma vez que atuam fora do organismo que as produziu.

Karlson e Butenandt<sup>12</sup>, criaram a expressão "feromônio" do grego pherein (levar, carregar) e hormon (estimular, excitar) para designá-las.

Feromônios, são portanto, substâncias produzidas por um determinado organismo e que irá produzir uma resposta pré-determinada num indivíduo da mesma espécie.

Os feromônios desempenham diversas funções: atração sexual, marcação de trilha, alarme, etc.

De um modo geral, nos insetos, os feromônios são produzidos em glândulas situadas nos dois últimos segmentos abdominais. O conteúdo dessas glândulas é desprendido evertendo-as e expondo o seu conteúdo ao ar<sup>13</sup>.

Bossert e Wilson<sup>14</sup> e Wilson<sup>15</sup>, propuseram um modelo matemático para descrever a transmissão dos feromônios. De acordo com esses autores, uma substância volátil se dispersará a partir do ponto de emissão, de acordo com as leis de difusão, desde que não reaja com outra substância presente.

O estudo dos feromônios tem sido muito útil principalmente como um meio de combater pragas agrícolas através de métodos biodegradáveis, mais específicos, etc.

Jacobson<sup>16</sup>, descreve a influência da idade dos insetos, bem como da hora do dia em que são produzidos, na percepção do feromônio.

Uma vez que os feromônios são produzidos em quantidades muito pequenas, segue-se que os insetos devem ter uma capacidade imensa para detectá-los. Assim é que a mariposa *Antherae polyphemus* percebe a presença da fêmea a uma distância de 11 Km.<sup>16</sup>.

Em virtude dessas baixas concentrações, as vezes na faixa de nanograma ou picograma, são necessárias técnicas muito delicadas para obtenção e determinação das estruturas dos feromônios. Algumas dessas, baseadas em cromatografia líquida de alta pressão, seguida de reações microquímicas que incluem hidrogenação, ozonólise e epoxidação combinadas com análises espectrais de infravermelho, massa e ressonância nuclear magnética de próton são relatadas por Weatherston<sup>17</sup> e Tumilson<sup>18</sup>.

ESPÉCIE	COMPONENTES	REFERÊNCIA
<i>Pectinophora gossypiella</i>	Z7-Z11-C16-OAc+Z7-E11-C16-OAc	19
<i>Diparopsis castanea</i>	C12-OAc + E9-C12-OAc	19
<i>Heliothis virescens</i>	Z9-C14-CHO + Z9-C16-CHO	19
<i>Mamestra configurata</i>	Z11-C16-OAc + E11-C16-OAc	19
<i>Spodoptera eridamia</i>	Z9-C14-OAc + Z9-E12-C14-OAc	19
<i>Achroia grisella</i>	C11-CHO + Z11-C13-CHO	19
<i>Ostrinia nubilalis</i>	Z11-C14-OAc + E11-C14-OAc	19
<i>Grapholita molesta</i>	Z8-C12-OAc + E8-C12-OAc	19
<i>Grapholita prunivora</i>	Z8-C12-OAc + E8-C12-OAc	115
<i>Laspeyresia pomonella</i>	E8-E10-OH	115
<i>Spilonota ocellana</i>	Z8-C14-OAc	115
<i>Orgyia pseudotsuga</i>	Z-6-heneicosen-11-ona	27
<i>Apamea monoglypha</i>	pinocarvona	17

Tabela 2 - Feromônios utilizados por mariposas. As letras Z e E referem-se à configuração em torno da ligação dupla seguida da sua localização. O número após a letra C, indica a extensão da cadeia. OAc, OH, CHO significam acetato, álcool e aldeído respectivamente. Assim, Z11-C14-OAc é o Acetato de Z-11-Tetradecenila.



Fig. 2 - Detalhe das antenas do macho da mariposa *Porthetria dispar*. Reproduzido com autorização da Academic Press e do Dr. Martin Jacobson. Fotografia original de propriedade do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. Copiado da referência 16.

O método utilizado por Roelofs para determinar a estrutura do feromônio de *Antheraea polyphemus*, (acetato de (E)-10 dodecenila, pode ser visto esquematicamente nas Figuras 3 e 4.

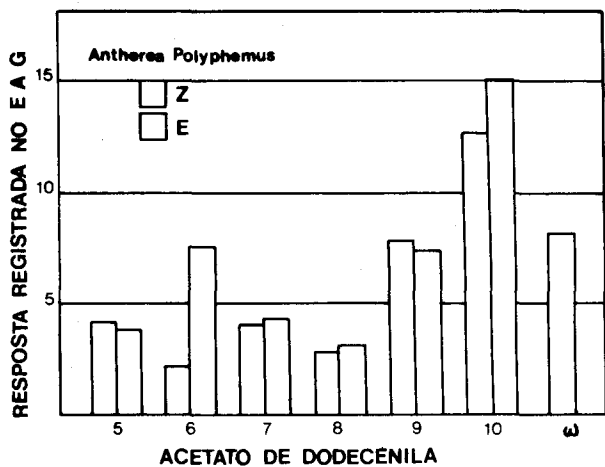


Fig. 3 - Respostas do macho de *Antheraea polyphemus* a uma série de acetatos mono saturados contendo 12 átomos de carbono. As maiores respostas foram obtidas com E10-12Ac. Reproduzido com a permissão de American Chemical Society e do Dr. Wendel L. Roelofs. Original em Roelofs, W. L. 1979 - Eletroantenogram. chemtech 222-227.

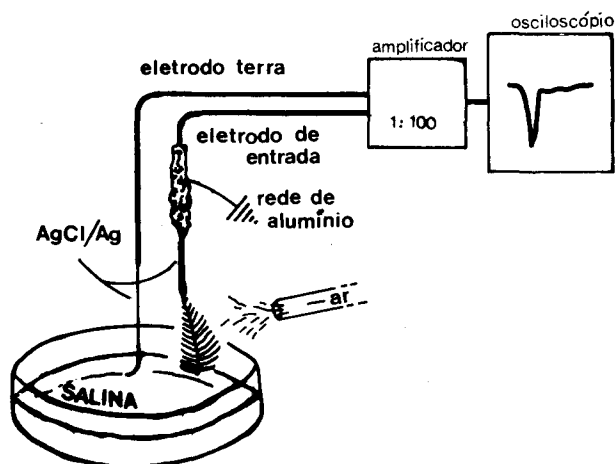


Fig. 4 - Esquemas de funcionamento de um eletroantenograma. Reprodução e original idêntico ao da figura 3.

A produção de feromônio entre os Lepidópteros, não está restrita a um único sexo, machos e fêmeas podem sintetizá-los.

A estrutura dos feromônios de borboletas e mariposas é muito variada, podendo ser de cadeia linear ou ramificada, saturados ou insaturados, ácidos, ésteres, aldeídos, cetonas, epóxidos, terpenos, alcalóides, aromáticos ou alifáticos<sup>18,19,20,21,22</sup>.

Geralmente, o feromônio é constituído por uma mistura de dois ou mais componentes<sup>19,23</sup>. Por exemplo, a mariposa *Archips semiferanus* apresenta um sistema de comunicação sexual bastante complexo. A fêmea atrai o macho com uma série de acetato de tetradecenila, sendo que Hendry<sup>21</sup> apresenta uma lista de substâncias de 11 até 15 átomos de carbono, além de lactonas macrocíclicas isoladas de extratos desses insetos e que mostraram atividade.

Hendry detectou ainda a presença de benzaldeído nos machos, numa proporção cem vezes maior do que a encontrada nas fêmeas.

Por outro lado, a mariposa *Ostrinia nubilalis* que também é uma praga de agricultura, usa como seu feromônio sexual uma mistura de isômeros cis e trans de acetato de 11-tetradecenila. Entretanto, enquanto Klun<sup>24</sup> relata que a proporção ideal para que haja uma resposta adequada deva ser 96:4 (cis:trans), Kochansky<sup>25</sup> chegou a uma conclusão exatamente inversa, isto é, 4:96 (cis:trans). É interessante notar que os insetos usados por esses dois pesquisadores foram coletados em locais diferentes.

A Tabela II, mostra alguns exemplos de feromônios utilizados por mariposas.

## COLETA E SÍNTESE

Revisões exaustivas e métodos gerais sobre esses dois tópicos poderão ser encontradas em Jacobson<sup>16</sup>, Henrick<sup>28</sup>, Brown et al.<sup>29</sup> e Byrne et al.<sup>30</sup>.

## ORIGEM

Existem duas possibilidades sobre como os insetos adquirem os feromônios, isto é, eles podem ser adquiridos através da planta-alimento ou sintetizados pelos próprios insetos.

Por exemplo, existem mariposas, e entre essas a *Leucania conigera* cujos feromônios foram identificados como ácido 2-metilbutírico e ácido isobutírico. Esses dois componentes originam-se dos aminoácidos leucina e valina respectivamente através de transaminação e descarboxilação.

Enquanto isso, o macho de *Mamestra configurata*, cujo feromônio é o álcool fenil etílico, o sintetiza a partir da L. fenilalanina, via ácido cinâmico. Neste caso ficou evidenciado que a biossíntese envolve a transformação do ácido cinâmico em ácido  $\beta$ -fenil láctico, seguida de uma glicosilação e uma descarboxilação redutiva<sup>17</sup>.

Algumas vezes os feromônios possuem uma certa toxicidade sendo por isso armazenados como glicosídeos, como ocorre com as mariposas *Pseudaletia separata* e *Mamestra configurata* cujos atraentes sexuais são benzaldeído e álcool fenil etílico respectivamente<sup>31</sup>.

Para Hendry et al.<sup>32</sup>, a observação de que os machos da mariposa *Archips semiferanus* se aglomeram nas folhas de carvalho tornando-se sexualmente estimuladas, tentando, inclusive, coupliar com as folhas que foram danificadas pelas fêmeas é uma evidência de que esta espécie adquire o seu feromônio através de sua planta hospedeira.

Uma divergência quanto a origem do feromônio de *A. semiferanus* pode ser vista em Miller et al.<sup>33</sup>, Hendry<sup>34</sup> e Hindelang et al.<sup>35</sup>.

## PERCEPÇÃO E ELETROANTENOGRAMA

Os insetos percebem os feromônios através de receptores sensíveis localizados nas antenas.

Machos de mariposas poderão ser atraídos pelas fêmeas caso lhes falte uma antena, mas não o farão se ambas as antenas forem removidas.

Em algumas mariposas, a antena das fêmeas é relativamente simples, uma vez que a presença do macho só é notada quando este se encontra muito próximo. Por outro lado a antena dos machos é muito mais elaborada. Na Figura 2 pode-se ter uma idéia da complexidade da antena de uma mariposa macho.

Uma revisão recente sobre a percepção de feromônio pelos Lepidopteros pode ser encontrada em Roelofs e Carde<sup>36</sup> e em Dietrich<sup>37,38</sup>.

Duas discussões interessantes que relacionam a percepção de feromônios por mariposas com a energia na região do infra-vermelho são apresentadas por Laithwaide<sup>39</sup> e Callahan<sup>40</sup>.

A grande sensibilidade e especialidade que as antenas das mariposas possuem, levou ao desenvolvimento de uma técnica denominada eletroantenograma para o estudo desses mensageiros químicos.

Eletroantenograma (EAG) é uma técnica que permite medir a resposta de uma célula receptora situada na antena do macho de um inseto a compostos biologicamente ativos<sup>41</sup>.

Este tipo de técnica é utilizada principalmente para elucidar a estrutura de feromônios de insetos que constituem pragas de agricultura.

Assim, através do EAG, Roelofs<sup>42,43</sup> conseguiu determinar a configuração e a posição da ligação dupla para os feromônios sexuais de *Laspeyresia pomonella* (trans-8, trans-10-dodecadien-1-ol) e *Paralobesia viteana* (acetato de cis-9-dodecenila).

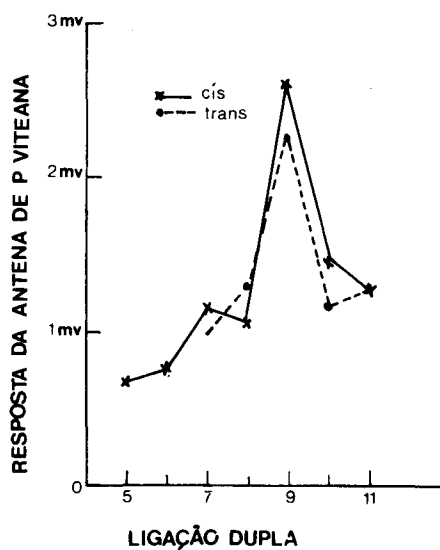


Fig. 5 - Respostas do macho de *Paralobesia viteana* submetido ao EAG com diversos isômeros cis e trans de acetatos de dodecenila mono insaturados. Reproduzido com autorização de J. Insect Physiol. 17: 2235-2243 (1971) e do Dr. W. L. Roelofs.

As mariposas *Ostrinia nubilalis* e *Argyrotaenia velutinana*, usam acetato de Z-11-tetradecenila em dois sistemas de feromônios distintos: atração sexual e comportamento pré-copulatório. A atração do macho depende da razão entre os isômeros Z:E.

Chapman et al<sup>45</sup> definiram a configuração do feromônio e como este interage com os quimiorreceptores das mariposas.

Os resultados encontrados mostraram que os sistemas quimiorreceptores dessas mariposas são diferentes, que o comportamento pré-copulatório tem dois quimiorreceptores estereoespecíficos e que ambos os quimiorreceptores para o feromônio aquiral são quirais.

Devido a maneira elegante como Chapman e colaboradores conduziram este trabalho, o mesmo será descrito a seguir.

Ficou demonstrado que tanto *O. nubilalis* quanto *A. velutinana*, são capazes de detectar a presença de um grupo metila na posição 14 no acetato de Z-11-tetradecenila. Partindo desta observação, Chapman imaginou uma série de experiências usando isômeros do feromônio natural.

Uma das conformações mais facilmente testadas é aquela em que o grupamento metila do C-14 está, aproximadamente no mesmo plano definido pelos carbonos 10 e 13. Esta conformação pode ser mimetizada por um sistema cíclico formado pela remoção de átomos de hidrogênios dos carbonos 10 e 14. Esta alteração introduz um centro assimétrico na posição 10.

Os resultados dos testes com o sistema cíclico, com o racemato e com o acetato natural estão na Tabela III. Estes dados mostram que o acetato de (-)-(S)-9-(2-ciclopenten-1-il) nonila é tão eficaz em provocar uma resposta pré-copulatória em *O. nubilalis* quanto o feromônio natural, o acetato de Z-11-tetradecenila. No caso de *A. velutinana*, ficou demonstrado que os enantiômeros têm a mesma atividade e que o racemato é bem mais ativo que os enantiômeros isolados.

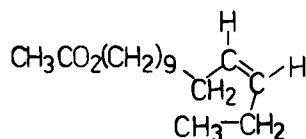
A maior atividade do racemato em *A. velutinana* exige dois sistemas quimiorreceptores estereo (+)-(R) e o outro capaz de responder ao enantiômero (-)-(S).

ATRAENTE (500 mg)	<i>O.nubilalis</i>	<i>A.velutinana</i>
Acetato de Z-11-tetradecenila	64	90
Acetato de (±)-9-(2-ciclopenten-1-il)nonila	44	93
Acetato de (+)-(R)-9-(2-ciclopenten-1-il) nonila	16	67
Acetato de (-)-(S)-9-(2-ciclopenten-1-il) nonila	65	67

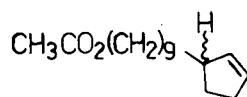
Tabela 3 - Respostas de *Ostrinia nubilalis* e *Argyrotaenia velutinana* ao seu feromônio natural e ao isômero cíclico. Reproduzido com a permissão de American Association for the Advancement of Science e do Dr. Orville Chapman. Original em Chapman et al. 1978 - Chemoreceptors in Lepidoptera: Stereochemical differentiation of dual receptors for an achiral pheromone. Science 201: 926-928.

As possíveis diferenças na conformação do acetato de Z-11-tetradecenila nos dois receptores pode ser definida por dois modelos. Ou as ligações duplas estão na mesma posição nos dois quimiorreceptores e a estereoquímica no C-10 está invertida, ou a estereoquímica no C-10 é mantida e a diferença está na posição da ligação múltipla. O modelo 1 não está de acordo para o feromônio natural. No modelo 2 as duas conformações correspondem as do feromônio natural. Num receptor quirais, essas conformações tornam-se quirais, isto é, as interações com o receptor são diastereoméricas. Isto sugere que a habilidade que os insetos têm de distinguir entre isômeros geométricos pode estar baseada em dois ou mais sistemas receptores, mesmo quando eles detectam apenas um único componente químico. Quanto maior o número de conformações de uma determinada molécula necessárias para se ajustar a um determinado quimiorreceptor, menor a probabilidade que uma molécula estranha satisfaça as necessidades do receptor químico.

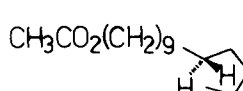
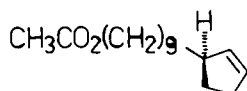
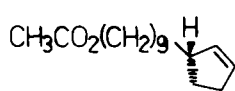
(A) acetato de Z-11-tetradecenila



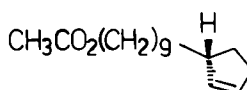
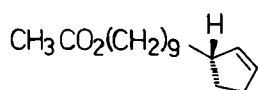
Acetato de 9-(2-ciclopente-1-yl)nonila



(B) Modelo 1



(C) Modelo 2



Feromônio Natural

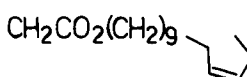
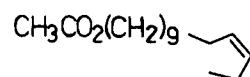


Fig. 6 - (A) Feromônio responsável pelo comportamento pré copulatório e o seu mimético cíclico. (B) O modelo 1 mostra os enantiômeros como poderiam aparecer nos diferentes receptores que mantem as posições de ligação dupla constante e diferem na configuração em C-10. Este modelo é inconsistente para o feromônio natural que tem 2 hidrogênios no C-10. (C) O modelo 2 apresenta os enantiômeros em receptores que mantem a configuração em C-10 e altera a posição da dupla ligação. Este modelo se adapta ao do feromônio natural. Reproduzido com a permissão de American Association for the Advancement of Science e do Dr. Orville L. Chapman, Original em Chapman, O. L. et al. 1978 - Chemo-receptores in Lepidoptera: Stereo Chemical differentiation of dual receptors for an achiral pheromone. Science 201: 926-928.

Também através de EAG, Payne et al<sup>43</sup> concluíram que as fêmeas de *Galleria mellonella* apresentam dois sistemas quimiorreceptores para o atraente sexual emitido pelo macho (n-nonanal e n-undecanal). Enquanto o n-nonanal reage com ambos os receptores, o n-undecanal reage somente com um deles.

Miller et al<sup>44</sup> chegaram a conclusão idêntica ao examinarem a mariposa *Lymantria dispar*. O feromônio produzido pela fêmea é quimicamente cis-7-(R), 8(S)-epoxi-2-metil ciclo actadecadieno, e o macho possui dois sistemas quimiorreceptores, um para o isômero (+) e outro para o (-).




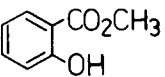
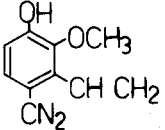
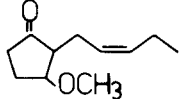
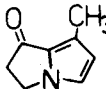
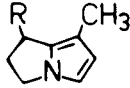
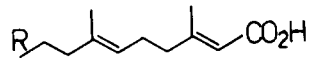
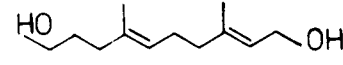
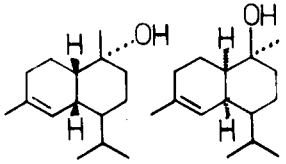
#### FEROMÔNIO SEXUAL EM BORBOLETAS DANAINAE

Os machos das borboletas da subfamília *Danainae* apresentam um par de órgãos, denominados pincéis de pelos, e que são estendidos durante o processo de acasalamento. Destes órgãos foram extraídos, identificados, analisados e sintetizados alguns componentes que demonstraram exercer um papel indispensável na reprodução dessas borboletas.

Espécie	Componente	Local	Referência
Amauris ochlea	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	pincel de pelo	137
Lycorea ceres ceres	7, 8	pincel de pelo	49
Utethesia lotrix	10, 11	pincel de pelo	19
Danaus gilippus berenice	7, 12	pincel de pelo	46
Danaus plexippus	13, 14	pincel de pelo	19
Lycaeides argyrognomon	15	asas	26

Tabela 4 - Substâncias encontradas no pincel de pelo ou nas asas de borboletas relacionadas com sua reprodução.

Observação: estruturas das substâncias voláteis mencionadas na Tabela IV e isoladas das borboletas.

Componentes	Espécie	Local	Referência
 n-octanal	Amauris ochlea	pincel de pelo	13
	A. ochlea	pincel de pelo	137
 ac. 3-hexenoico	A. ochlea	pincel de pelo	137
 salicilato de metila	A. ochlea	pincel de pelo	137
 eugenol	A. ochlea	pincel de pelo	137
 cis-jasmona	A. ochlea	pincel de pelo	137
 2,3-dihidro-7-metil-1H-pirrolizidin-1-ona	A. ochlea Danaus gilippus berenice, Lycorea ceres ceres	pincel de pelo	137,49,46
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ acetato de hexadecila	L. Ceres ceres	pincel de pelo	49
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{OCOCH}_3$	L. ceres ceres	pincel de pelo	49
	Utethesia lotrix	pincel de pelo	19
	Danaus gilippus berenice	pincel de pelo	46
	D. plexippus	pincel de pelo	19
	Licaeides argyrognomon	asa	15



Nas borboletas *Danaus gilippus berenice*, o macho esfrega esses órgãos na antena da fêmea em vôo. Em resposta, a fêmea pousa sobre uma vegetação próxima e o acasalamento ocorre<sup>46,47</sup>. Segundo Pliske<sup>46</sup>, os machos desprovidos de pincéis de pelo, são capazes de “cortejar” a fêmea mas incapazes de seduzí-la.

Pliske conclui que uma secreção afrodisíaca está associada com este órgão e é transferida por meio de pequenas partículas para a antena da fêmea.

Do extrato obtido dos pincéis de pelo, Meinwald e colaboradores<sup>47</sup> identificaram duas substâncias: uma cetona que induz a fêmea a copular e um álcool terpênico cuja função é prender as partículas na antena da fêmea.

A cetona foi identificada como 2,3-diidro-7-metil-1-H-pirrolizin-1-ona, tendo sido chamada “danaidona” por Scheneider<sup>48</sup>. e o terpeno, um diol, trata-se do trans, trans-3,7-dimetil-deca-2,6-dien-1,10-diol.

Anteriormente, Mainwald<sup>49,50</sup> já havia isolado a mesma cetona de uma outra espécie de borboleta da família *Danainae*, *Lycorea ceres ceres*, além de dois outros componentes, acetato de hexadecila e acetato de cis-octadec-11-enila.

Meinwald chama a atenção para a semelhança estrutural entre esses dois ácidos e os feromônios sexuais emitidos por *Bombix mori* (trans-10,cis-12-hexedeca-dien-1-ol) e por *Porthetria dispar* (d-10-acetoxi-cis-7-hexadecen-1-ol), Fig. 7.

A atuação dos pincéis de pelo poderá ser melhor compreendida pela Figura 8.

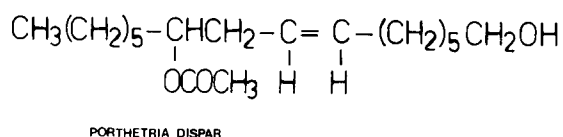
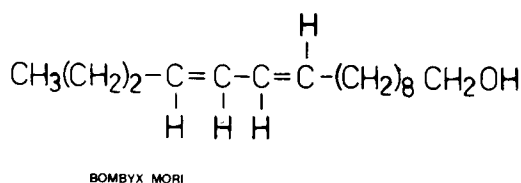
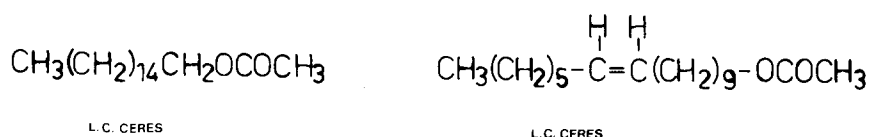


Fig. 7 - Relação reestrutural entre os feromônios de *Bombix mori*, *Porthetria dispar* e dois dos três componentes do pincel de pelo de *Lycorea ceres ceres*.

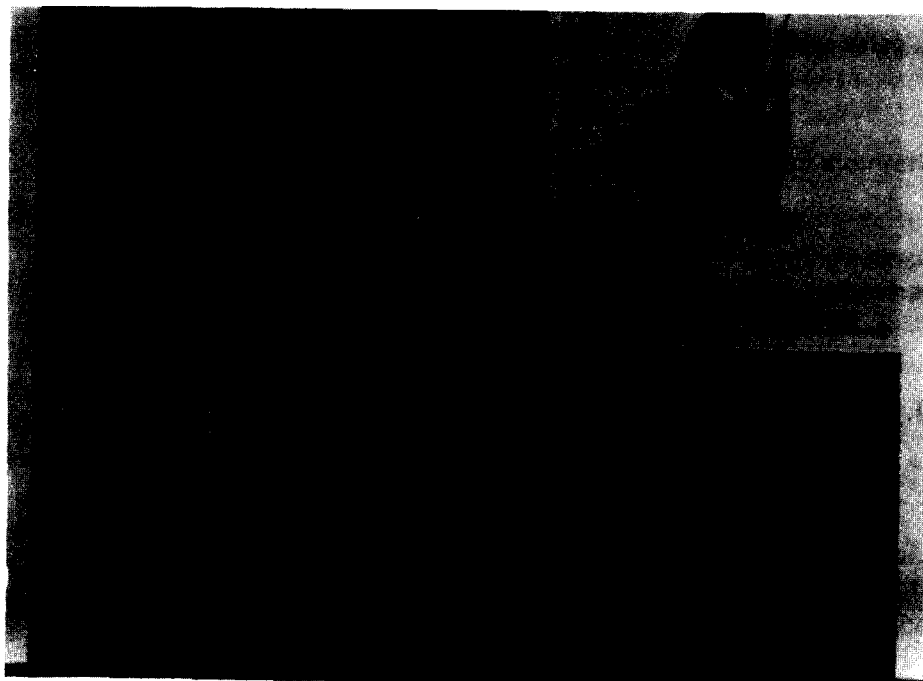


Fig. 8a - (A) Macho adulto de *Lycorea ceres ceres*. (B) O mesmo macho com o pincel de pelos estendido. (C-E) Estágios consecutivos na extensão do pincel de pelos. Reproduzido com a autorização de American Association for the Advancement of Science e do Dr. T. Eisner. Original em Meinwald, J. et al. 1966 - Major Components in the exocrine secretion of a male butterfly (*Lycorea*). Science 151:583-585.



Fig. 8b - Pincel de pelos de *Danaus gilippus berenices* totalmente estendido. Reproduzido com autorização de AAAS e do Dr. T. Eisner e do Dr. T. Pliske. Original em Pliske, T. and Eisner, T. 1969 - Sex pheromone of the Queen butterfly. Science 164 1170-1172.

Tanto o diol quanto a cetona foram sintetizados por Meinwald<sup>47,49</sup>.

A semelhança entre danaidona e alguns alcalóides dos gêneros *Heliotropium* e *Crotalaria*, associado ao fato de que as borboletas criadas em laboratório somente em sua planta-alimento, pertencente ao gênero *Asclepias*, não apresentavam o feromônio levou a conclusão de que este deveria ser obtido de outra fonte.

Diversas observações feitas em campo por Edgar<sup>52</sup>, Edgar et al.<sup>53</sup>, Schneider et al.<sup>54</sup>, Pliske<sup>55,56,57</sup> e Pliske et al.<sup>58</sup> de as plantas visitadas por machos de *Danainae* contém alcalóides 1,2-diidropirrolizidínicos serviram para fortalecer esta hipótese.

Raízes secas e murchas de *Heliotropium indicum* atraem os machos de certos *Lepidópteros* que se aglomeram para se alimentarem, obtendo desta forma o precursor necessário para a biossíntese de danaidona. Estes possíveis precursores foram isolados de várias espécies do gênero citado e denominados indicina e/ou heliotrina.

Em algumas espécies de *Ithomiinae*, os machos aparentemente se utilizam dos agentes esterificantes dos alcalóides 1,2-diidropirrolizidínicos para produzir uma secreção que é disseminada por um tufo de pelos existentes na asa anterior. Esta secreção se constitui principalmente de uma lactona cuja função aparente é a de funcionar como um repelente para outros machos, atuando portanto como um marcador territorial<sup>53,58</sup>.

Esta lactona pode ser originada a partir dos ácidos traquelântico e viridiflórico por hidroxilação e lactonização<sup>58,59</sup>.

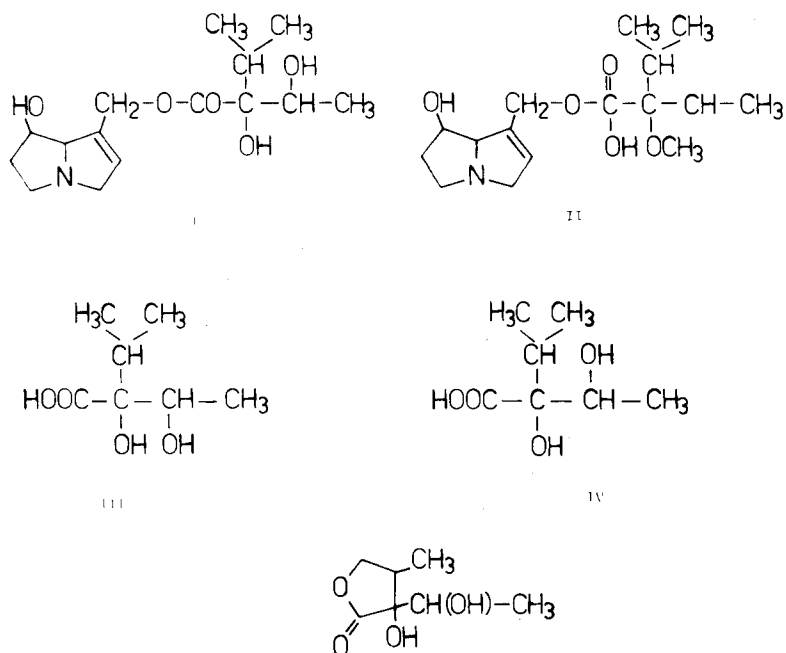


Fig. 9 - I - Indicina, II - heliotrina, III - (-) ácido viridiflórico, IV - (+) ácido traquelântico, V - lactona.

Edgar et al<sup>53</sup> examinaram duas borboletas Ithomiinae, *Hymenitis dercetes* e *Oleria makrena* para testar a presença de alcalóides e encontraram os alcalóides indicina e/ou intermedina que mostram os ácidos viridiflórico e traquelântico como parte de suas estruturas. A maioria das plantas alimento de borboletas Ithomiinae não contém alcalóides dihidropirrolizidínicos e assim os machos devem visitar outras plantas que os contenham para usá-los como precursor da lactona.

Além dos pincéis de pelos, existe um outro órgão importante para a reprodução de borboletas Danainae. Esses órgãos são duas bolsas localizadas nas asas dos machos e segundo Boppre<sup>60,61</sup>, a presença de cetona nos pincéis de pelo somente ocorrerá após a ingestão do alcalóide precursor e após a introdução dos pincéis nas bolsas das asas.

Finalizando este tópico sobre a importância dos feromônios sexuais na reprodução de borboletas, deve-se registrar a observação de Gilbert<sup>62</sup> sobre o comportamento sexual da borboleta Neotropical *Heliiconius erato*.

De acordo com Gilbert os machos desta borboleta transferem um feromônio antiafrodisíaco para as fêmeas no momento do acasalamento. As fêmeas quando manuseadas desprendem um odor de fenilcarbilamina, que só é encontrado nas fêmeas já acasaladas, mas não nas fêmeas virgens e raramente nos machos.

Segundo Gilbert o odor nos machos é retido internamente, e não desprendido. Deste modo o feromônio atuaria como uma espécie de monogamia entre as fêmeas!

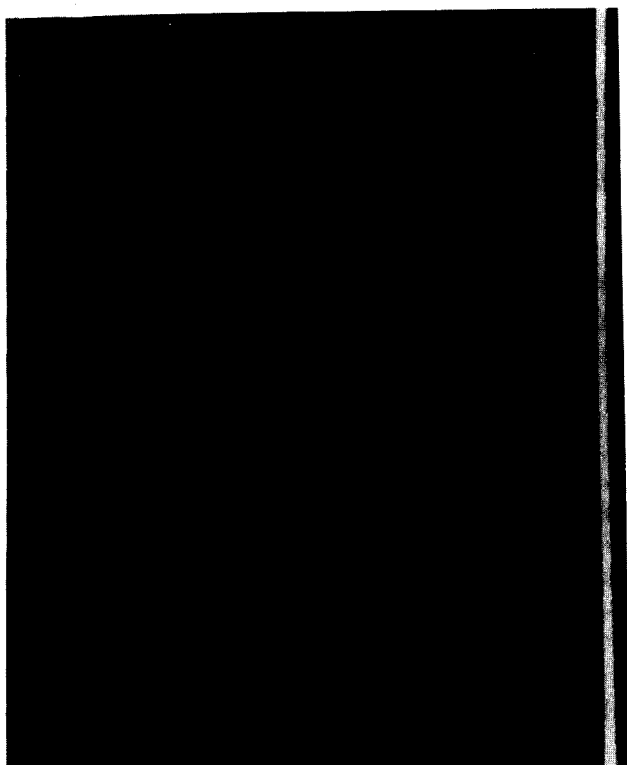


Fig. 10 - Macho de *Danaus chrysippus* tentando introduzir o pincel de pelos na sua bolsa lateral da asa. Reproduzido com a permissão de Springer Verlag e do Dr. Michael Boppre. Original em Boppre, et al. 1978 - Behaviorally mediated contacts between scent organs: another prerequisite

for pheromone production in *Danaus chrysippus* males (Lepidoptera). J. Comp. Physiol. 126:97-103.



Fig. 11 - Macho de *Danaus chrysippus* com as asas estendidas. As setas indicam as bolsas laterais. Reproduzido com permissão de Springer Verlag e do Dr. M. Boppre. Original em Boppre, M. 1977 - Pheromonebiologie am Beispiel der Monarchfalter (*Danaus*). Biologie in

## DEFESA

### Alomônio

Pela terminologia de Brown et al<sup>63</sup> e Whittaker et al<sup>64</sup>, alomônio é definido como uma substância química produzida por um organismo e que quando entra em contato com um indivíduo de uma outra espécie, provoca uma reação benéfica a espécie emissora.

De acordo com esta definição, as substâncias que as plantas emitem para atrair os insetos para polinizá-las são alomônios. São também alomônios, as substâncias produzidas por diversos animais que agem como repelentes contra os seus predadores.

Revisões sobre este assunto podem ser encontradas em Eisner<sup>65</sup>, Eisner et al<sup>66</sup> e Weatherston et al<sup>67</sup>.

As substâncias repelentes usadas pelos Lepidópteros como meios de defesa podem ser obtidos através da interação com a planta-alimento ou então, sintetizados pelos próprios insetos.

As larvas das borboletas da família Papilionidae possuem uma glândula defensiva denominada osmetério situada próxima a cabeça. Normalmente, esta glândula está escondida, mas quando a larva é ameaçada é capaz de estendê-la emitindo desta maneira uma substância repelente eficaz contra os predadores.

Eisner et al<sup>68,69</sup> isolaram de diversas lagartas desta família, duas substâncias eficazes como meio de defesa. Essas duas substâncias foram identificadas como ácido isobutírico e ácido 2-metilbutírico.

Mais tarde, foram isolados dois sesquiterpenos,  $\alpha$ -selineno e seenin-11-en-4- $\alpha$ -ol, do osmetério da larva de *Battus polydamas* também pertencente a família Papilionidae<sup>70</sup>.

Esses dois terpenos foram os primeiros sesquiterpenos do tipo eudesmano obtidos de animais.

O fato de que tanto os dois ácidos quanto os dois terpenos mencionados anteriormente, estarem ausentes das plantas que servem de alimento para essas borboletas, indica que os repelentes são sintetizados pelos próprios insetos.

Na Figura 12 pode-se ver uma larva de *Papilio machaon* usando o seu osmetério.

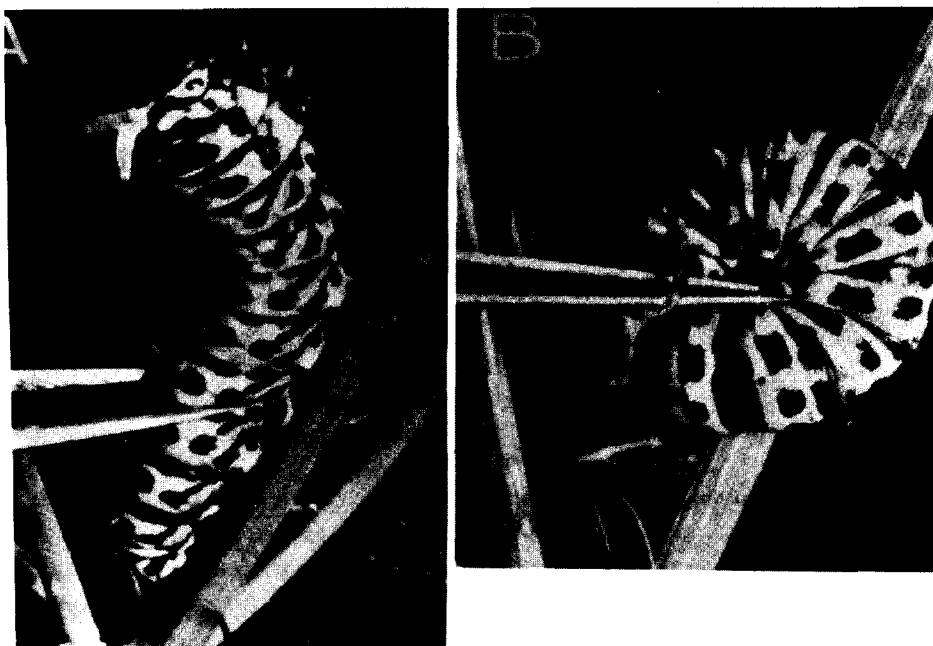


Fig. 12 - Larva da borboleta *Papilio machaon* extendendo o seu osmetério como resposta a uma agressão externa. Reproduzido com a permissão de Academic Press e do Dr. Thomas Eisner. Original da referência 65.

A Tabela V apresenta alguns alomônios usados por Lepidópteros e sua relação com a planta hospedeira.

O ácido fórmico é uma substância usada como repelente por diversos artrópodes. Geetsema et al.<sup>71</sup>, isolaram além deste, três outros ácidos da secreção defensiva da larva da mariposa *Dicranura vinula*. Esses ácidos são: acético, metacrílico e tíglico. Esses autores, demonstraram ainda que a defesa da larva de mariposa *Catochria catocaloides* é feita pela emissão de uma secreção constituída por 38% de ácido fórmico em solução aquosa.

### Colorido de Advertência

Durante o processo de evolução as plantas desenvolveram a habilidade de sintetizar um grande número de substâncias que as tornaram imunes, ou pelo menos, menos suscetíveis ao ataque de predadores<sup>72,73,74</sup>.

Por outro lado, alguns insetos mostraram-se não apenas capazes de resistirem a essas substâncias, mas também a armazená-las para utilizá-las como meio de defesa.

ESPÉCIE	PLANTA-ALIMENTO	ALOMÔNIO	REFERÊNCIA
Papilio demodocus	Citrus sp.	ácidos isobutírico e 2-metilbutírico	68
P. cresphontes	Citrus senensis	"	68
P. glaucus	Magnolia virginiana	"	68
P. palamedes	Persea borborea	"	68
P. polyxenes	Foeniculum vulgare	"	68
Baronia brevicornis	Acacia cymbispina	"	68
Eiryttides marcellus	Asiminia obovata	"	68
Battus polydamas	Aristolochia elegans		70
		selineno	
		selenin-11-en-4- -ol	
Catochria catocaloides	Pinus radiata	ácido fformico	71

Tabela 5 - Relação entre alomônios de Lepidópteros e suas Plantas-alimento.

Esses insetos são intensamente coloridos, advertindo os predadores de sua qualidades desagradáveis, e são chamados insetos aposemáticos.

O colorido de advertência não está restrito a ordem dos Lepidópteros podendo ser encontrado em diversos insetos. Revisões sobre o assunto poderão ser encontradas em Rothschild<sup>75,76,77</sup> e Roeske<sup>78</sup>.

Brown<sup>79</sup>, chama a atenção para o fato de que várias dessas substâncias armazenadas pelos insetos aposemáticos, apresentam propriedades farmacológicas, e portanto esses insetos seriam indicadores de plantas medicinais.

Entre as toxinas armazenadas pelos insetos uma das classes mais estudadas são os glicosídeos cardiotônicos.

Segundo Roeke<sup>78</sup>, os cardenólídeos ou glicosídeos cardiotônicos, são esteróides com 23 átomos de carbono apresentando a seguinte estrutura geral:

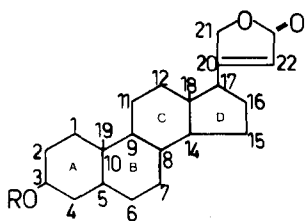


Fig. 13 - Estrutura geral dos glicosídeos cardiotônicos.

Caracterizam-se por apresentarem um anel  $\gamma$  lactônico  $\alpha, \beta$  insaturado ligado ao C-17; pela junção cis dos anéis C e D e por um grupo OH no C-14 em posição  $\beta$ .

Na natureza, os cardenólídeos ocorrem sob a forma de glicosídeo ligado através do C-3 da genina a uma ou mais unidades de açúcar.

As principais diferenças observadas nos cardenólídeos são modificações em C-3, C-7 e C-17 e a presença de substituintes oxigenados nos carbonos 1, 2, 5, 11, 12, 15, 16 e 19.

Como já foi mencionado anteriormente, as toxinas armazenadas pelos insetos aposemáticos possuem atividades farmacológicas. No caso dos cardenólídeos essas propriedades se verificam sobre o músculo cardíaco<sup>80</sup>.

Um aspecto interessante da farmacologia dessas substâncias, é a sua capacidade de ativar o centro emético do cérebro, isto é, o centro de vômito, sendo que a dose necessária para que ocorra este efeito é aproximadamente a metade da dose letal.

Desde o século passado, os naturalistas já haviam notado que as borboletas da família Danainae eram rejeitadas pelos pássaros predadores.

Procurando uma explicação para este fato, Brow<sup>81</sup> criou borboletas monarcas (*Danaus plexippus*) em *Asclepias curassavica*, uma planta bem conhecida por conter glicosídeos cardiotônicos, e verificou que os insetos eram rejeitados pelos pássaros.

Numa segunda fase da experiência, as borboletas foram alimentadas com folhas de repolho (*Gonolobus rostratum*), plantas onde os cardenólídeos estão ausentes, sendo, então, oferecidas a pássaros azulões (*Cyanocitta cristata*). A princípio, os pássaros recusaram este tipo de alimento. Somente após submetidos a um estado total de inanição, é que as borboletas foram devoradas pelos pássaros sem que houvesse qualquer reação adversa.

Finalmente, Brower criou novamente as borboletas em *Asclepias*, fornecendo-as aos pássaros. Uma vez que os azulões já haviam sido induzidos a aceitarem as borboletas *Danaus*, elas foram imediatamente atacadas. Cerca de 10 minutos após, os pássaros reagiram violentamente, vomitando diversas vezes.

A Figura 14 mostra a reação ocorrida na experiência de Brower.



Fig. 14 - (A) Pássaro azulão (*Cyanocitta cristata*) se alimentando de uma borboleta monarca (*Danaus plexippus*). (B) Minutos depois o pássaro vomita. Reproduzido com a permissão de Academic Press e dos Drs. Thomas Eisner e Lincoln Pierson Brower. Copiado da referência 65.

Analizando os corpos das borboletas, Brower pode verificar que as que foram criadas em *Asclepias* apresentavam uma concentração de cardenólídeo elevada, enquanto as que foram em *Gonolobus* os glicosídeos cardiotônicos estavam ausentes. Os principais glicosídeos cardiotônicos armazenados pelos Lepidópteros são: calactina, calotropina e calotoxina.

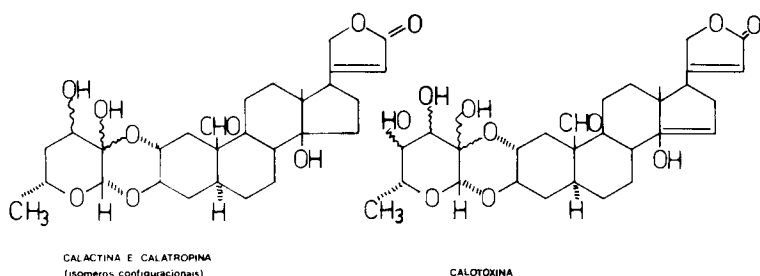


Fig. 15 - Estruturas dos três principais cardenólídeos isolados de *Asclepias curassavica* e armazenadas por borboletas Monarcas.

Alguns insetos não armazenam nenhuma toxina, mas adquirem proteção contra os predadores devido a habilidade que possuem de mimetizarem aqueles que fazem, como é o caso da borboleta *Limenites archippus* que mimetiza *Danaus plexippus*.

Brower et al.<sup>82,83,84,85,86</sup> e Rothschild<sup>87</sup>, numa série de trabalhos estudaram as variações nas concentrações de cardenólídeos apresentadas por *Danaus plexippus*. De acordo com esses autores, essas diferenças podem ser devidas ao tipo de planta, a capacidade do inseto em armazenar a toxina e até a variações geográficas.

De maneira análoga ao que acontece com *D. plexippus*, a mariposa *Syntomeida epilais* armazena dois outros cardenólídeos, olendrina e nerigosídeo, obtidos de *Nerium leander*.

Segundo Rothschild et al.<sup>88</sup>, o alimento natural de *S. epilais* era conseguido através de plantas do gênero *Echites*, entretanto após a introdução de *Nerium olender* nos Estados Unidos, as mariposas se adaptaram com grande vantagem a nova espécie.

Devido a sua grande importância, os cardenólídeos têm sido exaustivamente estudados. Recentemente, Brown et al.<sup>89</sup>, num trabalho minucioso determinaram a estrutura de mais dois glicosídeos cardiotônicos, siriósídeo e siriobiosídeo.

As toxinas armazenadas pelos Lepidópteros aposemáticos são de natureza muito diversa<sup>90</sup>. Assim, podemos encontrar entre essas substâncias, compostos nitro aromáticos como o ácido aristolóquico<sup>91,92,93</sup>, alcalóides como senecionina, integerrina, jacolina, jaczina, jacobina e seneciofilina<sup>94</sup>, HCN<sup>95</sup>, glicosídeos do óleo de mostarda como sinigrina<sup>66</sup>, etc.

A Figura 16 mostra as estruturas de algumas toxinas armazenadas pelos Lepidópteros.

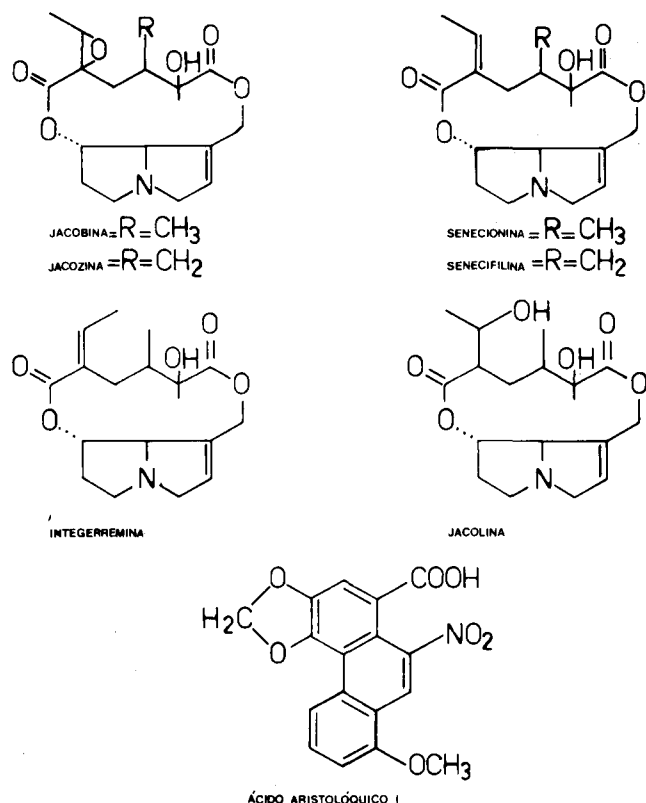


Fig. 16 - Estruturas de algumas toxinas armazenadas por Lepidopteros.

Rothschild et al.<sup>97</sup> demonstraram a capacidade que alguns insetos têm de desenvolverem resistência contra algumas toxinas vegetais, ao criarem artificialmente a mariposa *Arctia caja* a qual foi oferecida folhas de *Canabis sativa* como alimento.

Apesar do colorido de advertência representar um importante papel no mecanismo de defesa de alguns insetos, é evidente que isto não os torna imunes a todos os predadores. Assim sendo, Brown et al.<sup>98</sup>, relataram a predação de 22 espécies de borboletas Ithomiinae, reconhecidamente aposemáticas, principalmente a espécie *Mechanitis polymnia* por *Pipraeidea melanonota* (sanhaço).

Da mesma maneira, Calvert et al.<sup>99</sup>, observaram que alguns pássaros como *Icterus abeillei*, popularmente conhecidos como papa-figo, aprenderam a preda borboletas Danaus, através da discriminação que fazem entre as partes tóxica e não tóxica do inseto. A predação é inversamente proporcional ao tamanho da colônia e parece ser uma explicação evolutiva para a agregação dessa espécie de Lepidóptero.

### Interação Hormonal Inseto/Planta

Devido ao crescente interesse a cerca da possibilidade do uso da hormônio de insetos para o controle de pragas agrícolas, que será discutido no próximo tópico, é interessante que inicialmente se faça uma introdução sobre a atuação dessas substâncias nos insetos e a sua importância na relação inseto/planta.

Os hormônios são necessários para controlar os diferentes estágios de ciclo evolutivo dos insetos.

Segundo Harborne<sup>6</sup>, o desenvolvimento dos insetos, de larva a adulto, pode ser resumido de acordo com o esquema abaixo:



O leitor deverá, se necessário, consultar o glossário anexo no final deste trabalho para se familiarizar com estes e outros termos.

Como se pode ver por este esquema, bastante resumido mas de fácil compreensão, o hormônio juvenilizante é necessário durante o período larva-larva, enquanto que o hormônio de muda é necessário durante todo o ciclo evolutivo dos insetos. Mais tarde, a produção de HJ (hormônio juvenilizante) é reativada no estágio adulto, sem o qual o inseto será estéril.

Há aproximadamente 40 anos foi demonstrado que a presença de um hormônio de muda (HM), é necessário á metamorfose dos insetos. Este hormônio que foi denominado ecdisona, por analogia com ecdises, foi isolado de cerca de uma tonelada (1 ton.) de bicho-da-seda, *Bumbyx mori*. A quantidade obtida foi de apenas 25 mg. do isômero  $\alpha$  e 0,33 mg do isômero  $\beta$ , isto é, de uma tonelada de mariposa, obteve-se somente 25 mg de  $\alpha$  ecdisona.

Sua estrutura foi determinada por difração raios-X em 1965. Quimicamente, trata-se do  $2\beta$ ,  $3\beta$ ,  $14\alpha$ ,  $22\beta$ , 25 penta-hidroxi- $5\beta$ -colest-7-en-ona<sup>100,101</sup>.

A semelhança estrutural entre  $\alpha$  ecdisona e o colesterol é evidente como se pode ver pela Figura 17.

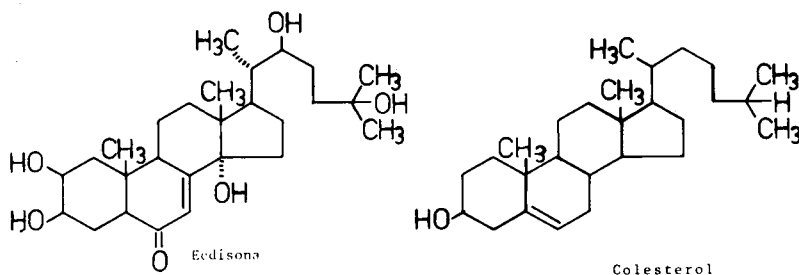


Fig. 17 - Semelhança estrutural entre ecdisona e colesterol.

Uma vez que os insetos são incapazes de sintetizarem o anel esteroidal, torna-se óbvia a sua dependência de uma fonte externa dessas substâncias.

As dificuldades enfrentadas na síntese da ecdisona e as quantidades infinitamente pequenas obtidas em seu isolamento, levou vários grupos de pesquisadores a procurarem fontes alternativas dessas substâncias.

A presença desse hormônio de muda em várias plantas foi então comprovada por diversos autores<sup>102,103</sup>.

Assim Staal obteve 25 mg de ecdisona de apenas 25 g de raízes e folhas de *Taxus baccata*, enquanto que Jizba extraiu esta mesma quantidade de ecdisona de 2,5 g de *Polypodium vulgare* (citado por Williams<sup>100</sup>).

Williams numa série de experiências brilhantes, demonstrou a atuação do hormônio de muda na pupa do bicho-da-seda<sup>104,105</sup>.

Williams separou a crisálida desta mariposa em duas metades, anterior e posterior. A parte anterior por conter a glândula produtora do hormônio de muda desenvolveu-se normalmente, transformando-se numa meia-mariposa adulta; ao passo que a metade posterior não sofreu metamorfose por não possuir fonte de ecdisona. Quando Williams forneceu ecdisona a parte posterior, pode observar o desenvolvimento normal.

Os hormônios de muda obtidos de plantas (fitoecdisona), mostraram ser muito mais ativos do que a  $\alpha$  e  $\beta$  ecdisona, sendo que alguns são até 20 vezes mais potentes, podendo causar danos ao desenvolvimento dos insetos. A atividade mais acentuada dos fitoecdisonas deve-se a uma maior resistência a inativação. Por exemplo, enquanto 50 por cento de  $\alpha$  ecdisona é inativo num período de 7 horas, a cianosterona, um fitoecdisona obtido do gênero *Cycas*, é inativado na mesma extensão somente após 32 horas.

### Hormônio Juvenilizante

O hormônio juvenilizante (HJ), secretado por uma glândula chamada corpora allata, é indispensável para o crescimento e desenvolvimento dos insetos.

A remoção da corpora allata das larvas dos insetos produz uma metamorfose precoce caracterizada por um adulto-minia-tura.

Em 1965, Roller conseguiu pela primeira vez, isolar um hormônio juvenilizante de uma mariposa do gênero *Cecropia* e dois anos mais tarde determinou a sua estrutura<sup>106,107</sup>.

Esta substância tem uma fórmula empírica  $C_{18}H_{30}O_3$  e através de sua síntese pode-se demonstrar que as duas ligações duplas são trans, enquanto que o anel epóxido é cis, e que a configuração trans para ambas as ligações duplas é essencial para a atividade biológica<sup>101</sup>.

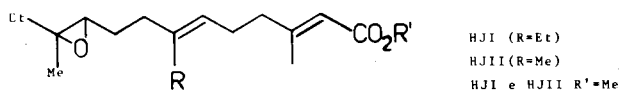


Fig. 18 - Estruturas dos hormônio juvenilizantes I e II.

A observação de que o farnesol e seu aldeído correspondente apresentavam pequena atividade hormonal, estimulou a pesquisa em torno de análogos mais ativos que o álcool sesquiterpênico.

Através da figura 19, pode se notar a variedade estrutural das substâncias que apresentam atividade juvenilizante.

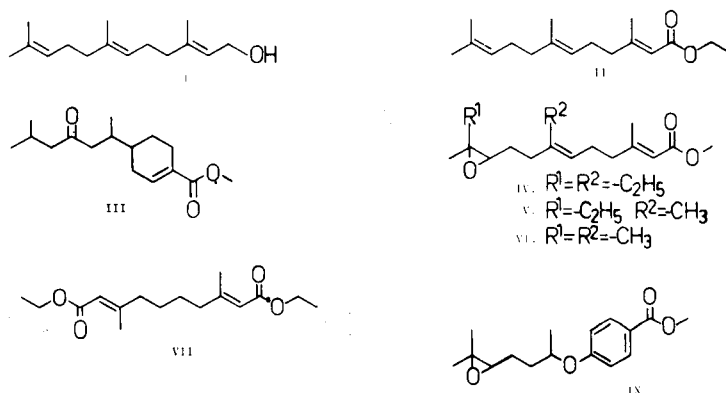


Fig. 19



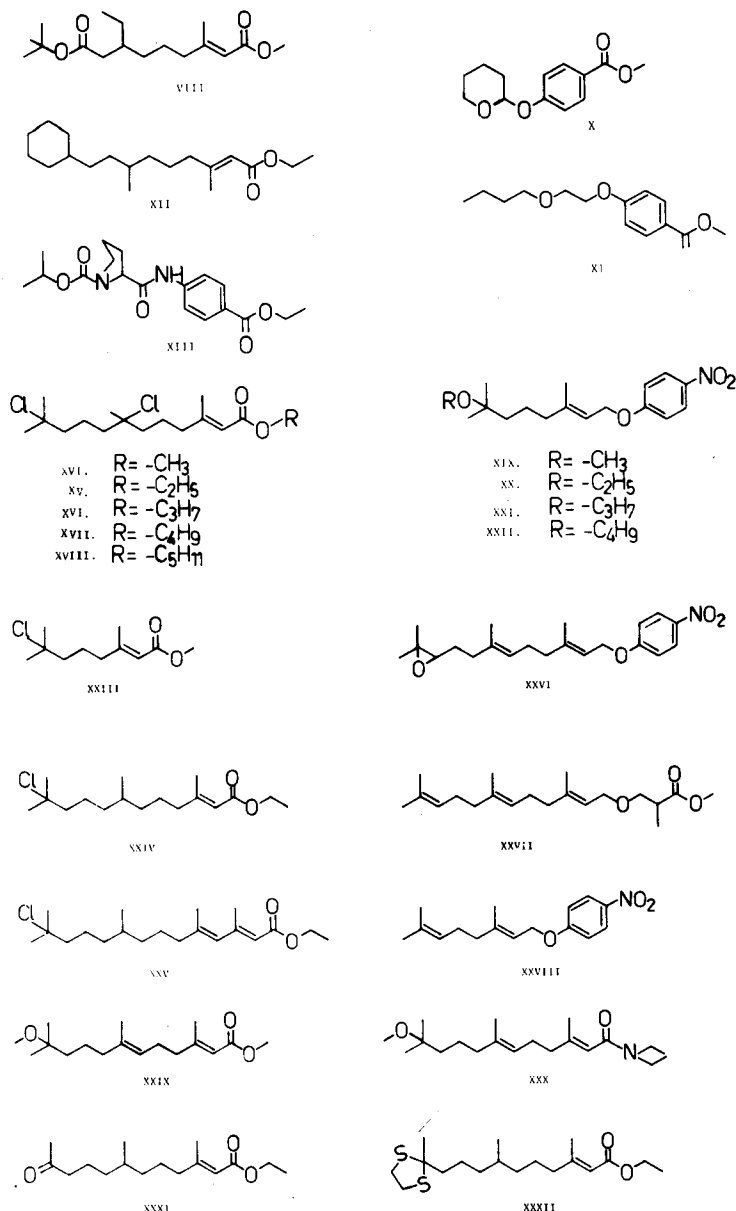


Fig. 19 - Exemplos de análogos de hormônios juvenilizantes. Segundo Miroslav Romanuck, ref. 110.

De acordo com Slama<sup>109</sup> e Romanuck<sup>110</sup> existem alguns requisitos necessários para que a substância exiba uma boa atividade juvenilizante, como por exemplo o tamanho da cadeia deve ser de 15 a 20 Å o que corresponde a uma molécula de 14 a 17 átomos de carbono, a posição e/ou a presença de ligações duplas é importante, uma vez que alguns insetos como a mariposa *Galleria*, reagem melhor quanto mais saturado for o juvenóide.

### Pragas de Agricultura e seu Controle

Algumas espécies de mariposas são capazes de provocar sérios prejuízos as culturas agrícolas e devem portanto ser controlados.

O combate a esses insetos através de inseticidas tradicionais apresenta uma série de inconvenientes. Ao lado da ausência de especificidade e do desenvolvimento de uma população resistente de insetos, há o problema do envenenamento não só do meio ambiente, mas também de diversas espécies animais e vegetais provocadas por esses praguicidas.

A constatação destes fatos aumentou consideravelmente a procura de métodos alternativos passíveis de serem usados com inseticidas.

As pesquisas sobre a utilização de feromônios, cairomônios, hormônios juvenilizantes e anti-juvenilizantes para esta finalidade tem dado bons resultados e será discutido em seguida.

## Feromônio

A grande vantagem no uso de feromônio no combate aos insetos é a sua especificidade. Eles atraem apenas indivíduos de uma única espécie ou de espécies muito próximas.

O controle pode ser feito através do uso de armadilhas nas quais o feromônio foi aplicado, sendo o inseto atraído e capturado, podendo ser morto ou esterilizado e devolvido ao seu habitat. Neste caso, a finalidade é criar uma competição entre machos férteis e estéreis pela fêmea.

O feromônio pode também, ser aplicado em combinação com um inseticida e disseminado no local desejado através de aeroplanos. O inseticida não é aplicado desnecessariamente e os resíduos mantêm-se num mínimo tolerável<sup>111</sup>.

Shorey<sup>112</sup>, propõe ainda a possibilidade de que o controle seja feito por meio da saturação do ambiente com o feromônio sintético, análogo ao emitido pela fêmea, de tal modo que o macho seja incapaz de encontrá-la e portanto o acasalamento não ocorra.

Os testes devem ser feitos sempre que possível no campo, nas proximidades do habitat natural do inseto a fim de se avaliar a sua resposta ao estímulo.

As condições para que haja uma resposta adequada são muito complexas. Por exemplo, a mariposa *Spodoptera eidania* responde ao atraente sexual nas primeiras horas da manhã, mas é indiferente ao mesmo estímulo nos demais períodos do dia. Além disso, se a concentração for muito alta, o atraente poderá causar repelência<sup>111</sup>.

Uma das maiores dificuldades do uso de atraentes sexuais para o combate aos insetos nocivos, está no fato de que em muitas espécies os feromônios são constituídos por mais de um componente numa proporção definida (Ver Tabela II)<sup>113,114,116,117</sup>.

Além disso, existem substâncias que apesar de não fazerem parte da mistura de feromônio, são capazes de atrair os machos, como ocorre com a mariposa *Pectinophora gossypiella*, cujo feromônio é uma mistura de isômeros cis, cis e cis, trans do acetato de 7, 11-hexadecadienilla, sendo que os machos também são atraídos pelo acetato de cis-7-hexadecenila<sup>115</sup>.

A real possibilidade de se usar feromônios como meio de combate a pragas agrícolas, pode ser vista pelo fato de que alguns já se encontram disponíveis comercialmente.

A Figura 20 ilustra o uso das armadilhas mencionadas anteriormente.

## CAIROMÔNIO

Seguindo ainda, o conceito de Brown<sup>63</sup> e Whittaker<sup>64</sup>, cairomônios são substâncias químicas que emitidas por um organismo de uma espécie, provoca uma resposta em um organismo de outra espécie que se beneficia desse estímulo.

Wearing<sup>9</sup> e Sutherland<sup>10</sup> já relataram como o  $\alpha$  farneseno pode agir como cairomônio ao atrair certas mariposas para oviposição.

Parasitas e predadores de insetos muitas vezes localizam as suas presas por meio de substâncias voláteis por elas emitidas.

Valendo-se deste fato, vários pesquisadores verificaram a eficácia deste método no combate a pragas de agricultura.

Lewis et al.<sup>118,119,120</sup>, Gross et al.<sup>121</sup> e Nordlung et al.<sup>122,123</sup>, demonstraram que as fezes das larvas da mariposa *Heliothis zea*, bem como o extrato hexânico destas atraem o seu parasita natural, *Microplitis croceipes*. Esta substância foi identificada como 13-metiltriacontano<sup>124</sup>.

Foi também observado que essas mariposas ao depositarem seus ovos, secretam uma película que age como cairomônio para outro de seus parasitas, *Trichogramma evanescens* e este cairomônio é o tricosano.

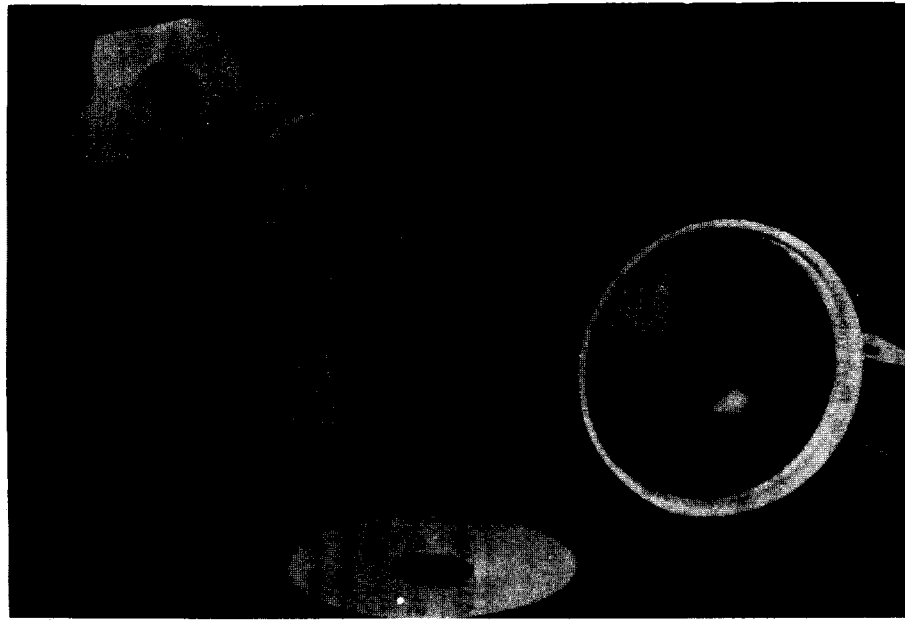
Posteriormente, Nordlung e colaboradores<sup>125</sup> e Lewis et al.<sup>126</sup>, verificaram que esta película também atrai larvas de *Chrysopa carnea*, outro parasita de *Heliothis zea*.

Além da predação verificada em *H. zea*, Hendry et al.<sup>127</sup> observaram outro exemplo deste tipo de comportamento. Esses autores relataram que as fezes da mariposa *Phthorimaea operculella*, também contém um cairomônio identificado como ácido heptanóico, capaz de atrair o seu parasita natural, a vespa *Orgyillus lepidus*.

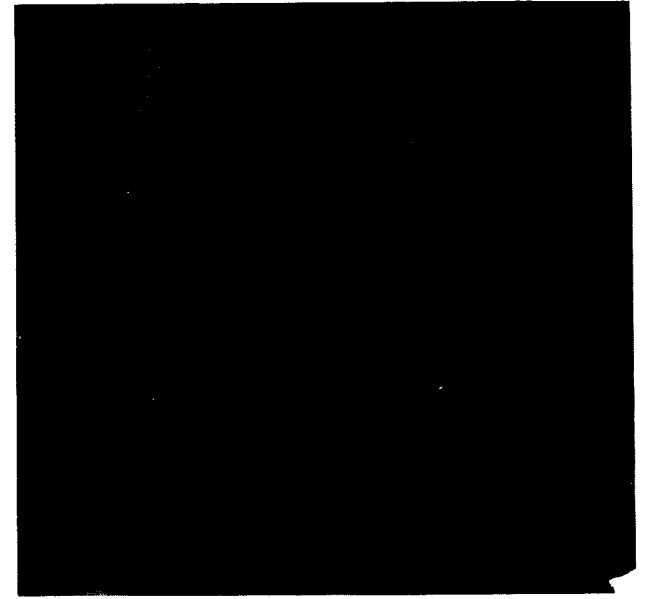
Jones et al.<sup>128</sup>, relacionaram uma série de cairomônios obtidos de lepidópteros capazes de atrair seus parasitas e que é reproduzido na Tabela VI abaixo.

PARASITA	HOSPEDEIRO	CAIROMÔNIO	FONTE
<i>Microplitis croceipes</i>	<i>Heliothis zea</i>	13-metiltriacontano	fezes, hemolinfa, cutícula
<i>Cardiochiles nigriceps</i>	<i>H. virescens</i>	11-metiltriacontano 16-metildotriacontano 13-metiltriacontano	glândulas mandibulares.
<i>Origilus lepidus</i>	<i>Phthorimaea operculella</i>	ácido heptanóico	glândulas amandibulares
<i>Trichogramma evanescens</i>	<i>H. zea</i>	tricosano	hemolinfa, cutícula.
<i>Architas marmoratus</i>	<i>H. zea</i>	proteína	fezes, hemolinfa
<i>Itoplectis conquisitor</i>	<i>Galleria mellonella</i>	amino ácido	hemolinfa

Tabela VI - Substâncias químicas identificadas com cairomônios para parasitas de Lepidópteros. Reproduzido com a autorização de American Chemical Society. Original em Jones, R.L., W.J. Gross, Jr., and Nordlung, D.A. 1976 - Use of Kairomones to promote action by beneficial insect parasites. In "Pest Management with Insect Sex Attracts", M. Beroza, Ed., ACS SYMPOSIUM SERIES N.º 23; American Chemical Society: Washington D.C. pp.122.



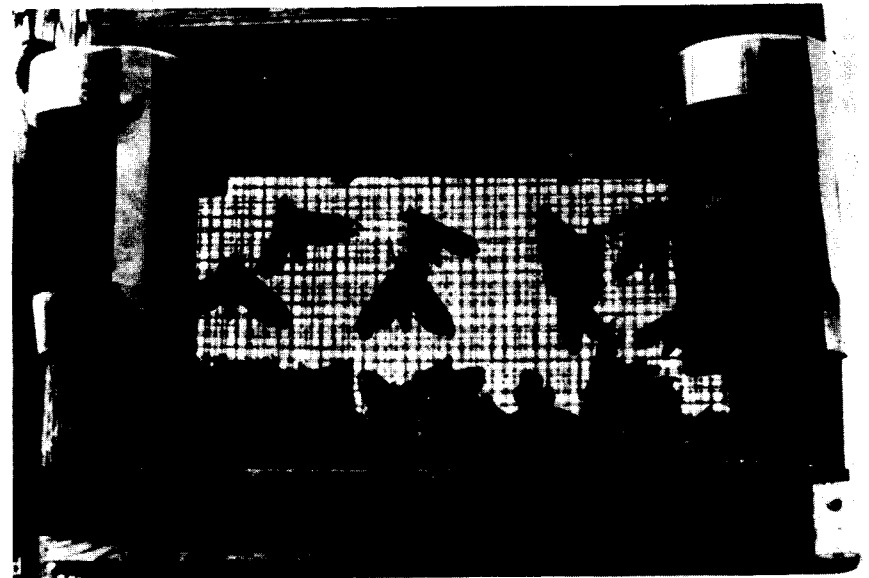
a



b



c



d

Fig. 20 - Dois tipos de armadilha em que se utilizam feromônios como iscas. (A-B e C-D). Reproduzido com a autorização de Academic Press e do Dr. Martin Jacobson. Fotografia original de propriedade do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

Hendry et al<sup>129</sup>, demonstraram a possibilidade de que os cairomônios possam originar-se de plantas, ao constatarem que algumas espécies vegetais contêm diferentes concentrações desses mensageiros químicos e que essas substâncias marcadas, por exemplo, ácido deuterado, eram excretados pelos insetos.

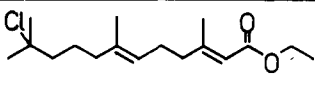
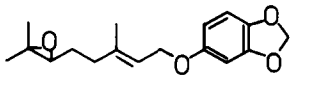
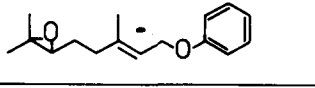
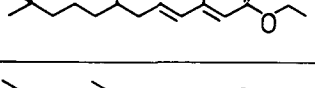
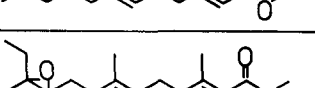
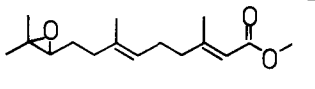
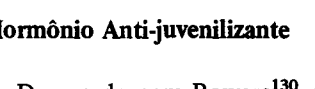
### Contrôle Através de Hormônios Juvenilizantes

Como foi visto anteriormente, o HJ deve estar ausente durante as últimas fases da metamorfose dos insetos para que o desenvolvimento do adulto possa ocorrer.

Se o HJ for aplicado numa época em que ele deveria estar ausente, o resultado é o aparecimento de um inseto com características juvenis e de adulto que é incapaz de se alimentar, copular, se reproduzir morrendo rapidamente.

A importância do HJ na fisiologia dos insetos levou Williams<sup>131</sup> a especular sobre a possibilidade de usá-los como inseticida.

Staal<sup>132</sup>, apresenta uma revisão da aplicação desses hormônios no combate a diversas ordens de insetos. Alguns dos resultados relatados para Lepidópteros, pode ser visto na tabela VII.

ESPÉCIE	JUVENÓIDE
	<i>Heliothis virescens</i> , <i>Tortrix viridiana</i> , <i>Laspeyresia pomonella</i> , <i>Hyphantria cunea</i> .
	<i>H. virescens</i> , <i>Adoxophyes orana</i>
	<i>H. virescens</i>
	<i>L. pomonella</i> , <i>Cadra cautela</i> , <i>Plodia interpunctella</i> .
	<i>Choristoneura</i> spp.
	<i>H. virescens</i>
	<i>L. pomonella</i>

**Tabela VII** - Hormônios juvenilizantes e seus análogos eficazes no combate a Lepidópteros. De acordo com Staal, G. B. 1975 - *Insect growth regulators with juvenile hormones*. Ann. Rev. Entomol.

### Hormônio Anti-juvenilizante

De acordo com Bowers<sup>130</sup> a maior dificuldade no uso de HJ como inseticida é o curto espaço de tempo em que os insetos são sensíveis a sua aplicação. Os estágios imaturo e adulto não são controlados por esses hormônios. Entretanto, como o HJ é importante durante várias etapas do desenvolvimento dos insetos, Bowers propôs que a utilização de um anti-hormônio seria mais eficiente para esta finalidade.

Bowers isolou de *Ageratum houstonianum*, dois cromenos que foram denominados precoceno 1 e precoceno 2<sup>133</sup>. Em algumas espécies de insetos essas substâncias a formação de um adulto precoce, entretanto, por um mecanismo ainda não totalmente explicado, nos Lepidópteros os precocenos provocam esterilidade no estágio adulto.

### Substâncias com Atividades Terapêuticas

o grande número de grupos de pesquisa envolvidos na procura de substâncias com atividade antineoplásicas permitiu a elucidação de diversas estruturas obtidas de plantas e de animais com este tipo de ação.

A observação de que as borboletas da família Pieridae são menos sujeitas ao ataque de insetos do que o são as de outras famílias, levou a suspeita de que esta proteção seria devido a componentes tóxicos existentes nos pigmentos ou em outras partes dos corpos desses Lepidópteros.

Petit et al<sup>134,135,136</sup> obtiveram do extrato das asas de 3 espécies de borboletas Pieridae, *Pieris rapae*, *Catopisillia crocale* e *Prioneris thestylis*, duas substâncias ativas em laboratório, em Walker carcinosarcoma 256. De *P. rapae* e *C. crocale*, a substância foi identificada como isoxantopterina e de *P. thestylis* isolou-se insoguanina.

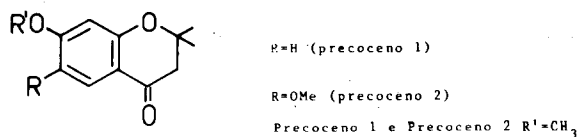


Fig. 21 - Estruturas dos precocenos 1 e 2.

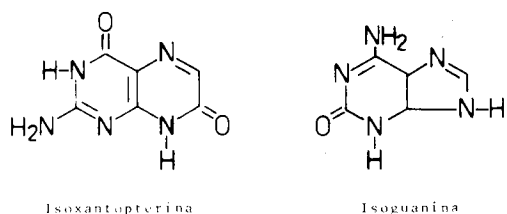


Fig. 22 - Estruturas da isoguanina e da isoxantopterina.

## CONCLUSÃO

Através deste trabalho, visamos alertar os pesquisadores nacionais para as enormes possibilidades existentes no estudo da Ecologia Química, Ciência que vem se desenvolvendo intensamente em outros países.

As pesquisas neste campo abrangem não apenas a relação inseto/planta mas também animal/planta, planta/planta e animal/animal.

O uso de feromônio como meio de combate a pragas agrícolas, já alcançou um grau de desenvolvimento que permitiu a sua comercialização (Chem. Eng. News, 6 de outubro de 1975).

Em virtude das diferenças observadas nas distribuições geográficas dessas pragas, precisamos desenvolver meios próprios para combater os insetos que destroem as nossas culturas.

O Brasil é um dos poucos países do mundo onde o uso de DDT ainda é permitido. Concentrações elevadas dessa substância já foram detectadas em pinguins na Antártida.

Podemos concluir afirmando que o desenvolvimento da Ecologia Química é imperiosa para a melhoria da qualidade de vida no futuro.

## AGRADECIMENTOS

Aos Doutores T. Eisner, J. Meinwald, R. Whittaker (Universidade de Cornell); Mirian Tothschild (Ashton, Peterborough); L. P. Brower (Amherst College, Massachusetts) T. Pliske (Universidade da Flórida); J. A. Edgar (CSIRO, Melbourne, Austrália); Wendel L. Roelofs (Universidade de Cornell); M. Jacobson (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, Maryland); Roman Vishniac (Universidade de Yeshiva, N. Y.); Michael Boppre (Instituto Max-Planck, Seewisen, Alemanha); L. E. Gilbert (Universidade do Texas) Clive A. Hendrick (Zoecon Corp.); T. Reichstein (Universidade da Basileia); O. Chapman (Universidade da Califórnia, Los Angeles); R. Silverstein (SUNY, New York) pela remessa de separatas e pela autorização para a reprodução de dados de seus trabalhos, A Academic Press; Pergamon Press; Entomological Society of London; American Chemical Society; American Association for the Advancement of Science e Springer Verlag pela permissão para que fossem reproduzidos dados de sua propriedade.

Aos Professores Angelo da Cunha Pinto e Octávio A. C. Antunes (NPPN-UFRJ) e a Dra. Maria A. Kaplan (IQ-UFF) pela leitura do manuscrito e comentários sobre o mesmo; ao Dr. Alfredo M. de O. Filho (NPPN-UFRJ) pela ajuda na parte de hormônios de insetos; ao Dr. Walter B. Mors (NPPN-UFRJ) pela ajuda na tradução de termos botânicos; ao Dr. C. R. Demiz (Departamento de Bioquímica-UFGM) e ao Dr. Nuno A. Pereira (Departamento Farmacologia - UFRJ) pela indicação e remessa de referências; ao Dr. Benjamin Gilbert (Inst. Pesq. Marinha) pelo auxílio prestado em várias fases do trabalho.

Aos Professores Octacílio Ribeiro Lessa, Elieser de Jesus Barreiro (NPPN-UFRJ) e Otto Richard Gottlieb (IQ-USP) pelos comentários e sugestões apresentadas.

A Lais Ferreira Alves e ao Luis Nelson L. F. Gomes pela reprodução das fotografias e pelos desenhos das figuras; a Ursula Grüne pelo auxílio na tradução da referência 61.

Agradecimentos especiais são devidos ao Dr. Keith Brown Jr. (Departamento de Zoologia da UNICAMP) pela remessa de referências, pela permissão de citar dados de seus trabalhos ainda inéditos, pelos comentários e explicações dadas e por todo tipo de auxílio prestado durante a realização deste trabalho, sem os quais este não teria sido feito.

A Sylvania Machado Tannuri pelo excelente trabalho datilográfico.

## GLOSSÁRIO

A definição destes termos foi extraída do livro Entomologia Geral de Z. C. Maranhão, Livraria Nobel, 1976.

**BATESIANO** — forma de mimetismo descrita por Bates, na qual uma espécie comestível (mimico) obtém segurança por imitação da aparência de uma espécie não comestível.

- CRISÁLIDA – a pupa dos Lepidópteros.
- ECDISE – o processo de se despojar da pele; muda.
- EXÚVIA – epiderme ou cutícula eliminada na muda ou ecdise.
- HEMOLINFA – líquido encontrado na cavidade geral e no aparelho circulatório dos invertebrados, e considerado ao sangue e a linfa dos vertebrados.
- IMAGO – inseto adulto capaz de se reproduzir.
- LARVA – segundo estágio do desenvolvimento pós-embrionário dos insetos.
- PUPA – terceiro estágio do desenvolvimento pós-embrionário dos insetos com metamorfose completa; estágio normalmente inativo que precede o adulto.

- <sup>1</sup>G. S. Fraenkel, 1959 – The "raison-d'être" of secondary plant substances. *Science* 129:1466-1470.
- <sup>2</sup>V. G. Dethier, 1941 – Chemical factors determining the choice of food plants by *Papilio* larvae. *Amer. Nat.* 75: 61-73.
- <sup>3</sup>Y. Hamamura, 1970 – The substances that control the feeding behavior and the growth of the silkworm *Bombix mori* (L.). In *Control of Insect Behavior by Natural Products* (Wood, Silverstein & Nakajima eds.), pp 55-80, Academic Press, New York, 345 pp.
- <sup>4</sup>L. Riddiford, 1967 – Trans-2-hexanal: Mating stimulant for *Polyphemus* moth. *Science* 158: 139-140.
- <sup>5</sup>L. Riddiford, et al. 1967 – Volatile principles from oak leaves. Role in sex life of the *Polyphemus* moth. *Science* 155:589-560.
- <sup>6</sup>J. B. Harborne, 1977 – Introduction to Ecological Biochemistry. Academic Press, New York, London 243 pp.
- <sup>7</sup>S. D. Beck, et al. 1976 – Insect-plant interaction: Nutrition and metabolism. In *Biochemical Interaction Between Plants and Insects* (Recent Advances in Phytochemistry vo. 10, J. W. Wallace, & R. L. Mansell, eds.) pp. 41-92, Plenum Press, New York, London, 425 pp.
- <sup>8</sup>E. A. Bell, 1977 – The possible significance for uncommon amino acids in plant-vertebrate, plant-insect and Plant-plant relationship. In *Study Week on Natural Products and the Protection of Plants* (Marini-Bettòlo ed.), pp. 571-602. Pontificia Academia Scientiarum, Vaticano, 846 pp.
- <sup>9</sup>C. H. Wearong, et al. 1973 – Farnesene, a naturally occurring oviposition stimulants for the codling moth *Laspeyresia pomonella*. *J. Insect Physiol.* 19: 1251-1255.
- <sup>10</sup>O. R. W. Sutherland, et al. 1977 – Production of  $\alpha$ -farnesene, an attractant and oviposition stimulant for codling moth, by developing fruit of ten varieties of apple. *J. Chem. Ecol.* 3:625-631.
- <sup>11</sup>S. Gothilf, et al. 1975 – Oviposition stimulus of the moth *Ectomyelois ceratoniae*: The effect of shortchain alcohols. *J. Chem. Ecol.* 1: 457-464.
- <sup>12</sup>P. Karlson, et al. 1959 – Pheromones (ectohormones) in insects. *Ann. Rev. Entomol.* 4: 49-58.
- <sup>13</sup>J. H. Law, et al. 1972 – Pheromones. *Ann. Rev. Biochem.* 40: 633-548.
- <sup>14</sup>W. H. Bossert, et al. 1963 – The analysis of olfactory communication among animals. *J. Theor. Biol.* 5: 443-469.
- <sup>15</sup>E. O. Wilson, 1970 – Chemical communication within animal species. In *Chemical Ecology* (Sondheimer & Simeone eds.), pp 133-135, Academic Press, New York, London, 336 pp.
- <sup>16</sup>M. Jacobson, 1972 – Insect Sex Pheromones. Academic Press, New York, London, 382 pp.
- <sup>17</sup>J. Weatherston, et al. 1977 – Sex pheromones of moths. *Endeavour* 1: 83-88.
- <sup>18</sup>J. H. Tumilson, et al. 1976 – Structure elucidation of insect sex pheromone by microanalytical methods. *J. Chem. Ecol.* 2: 87-99.
- <sup>19</sup>R. M. Silverstein, et al. 1976 – Insects generally use multicomponent pheromones. In *Pest Management with Insect Sex Attractant* (Beroza, M. Ed.), pp 1-29, ACS Symposium nº 23, Washington, D. C., 192 pp.
- <sup>20</sup>D. A. Evans, et al. 1973 – Insect attractants of natural origin. *Chem. Soc. Rev.* 2: 75-97.
- <sup>21</sup>L. B. Hendry, et al. 1976 – Chemical messengers in insects and plants. In *Biochemical Interaction Between Plants and Insects* (Recent Advances in Phytochemistry vol. 10, J. W. Wallace, & R. L. Mansell, eds.), pp 351-384, Plenum Press, New York, 425 pp.
- <sup>22</sup>E. Rodriguez, et al. 1976 – Biochemical paralelism of repellents and attractants in higher plants and arthropods. *ibidem*, po 214-270.
- <sup>23</sup>J. W. Wheeler, 1976 – Insect and mamalina pheromones. *Lloydia* 39: 53-59.
- <sup>24</sup>J. A. Klun, et al. 1973 – Insect sex pheromone: Minor amount of opposite geometrical isomer critical to attractants. *Science* 181:661-663.
- <sup>25</sup>J. Kochansky, et al. 1976 – Sex pheromone of the European Corn Borer, *Ostrinia nubilalis* (Lepidoptera Pyralidae) in New York. *J. Chem. Ecol.* 1: 225-531.
- <sup>26</sup>L. Lundgreen, et al. 1976 – Wing scents and scent released phases in the courtship behavior of *Lycaeides argyrognomon* (Lepidoptera: Lycaenidae). *J. Chem. Ecol.* 1: 399-412.
- <sup>27</sup>R. G. Smith, et al. 1975 – Douglas-fir tussock moth: sex pheromone identification and synthesis. *Science* 188:63-64.
- <sup>28</sup>C. A. Henrick, 1977 – Synthesis of insect sex pheromones. *Tetrahedron Lett.* 33: 1845-1889.
- <sup>29</sup>L. Browne, et al. 1974 – novel trapping and delivery system for air-borne pheromone. *J. Insect Physiol.* 20: 183-193.
- <sup>30</sup>K. J. Byrne, et al. 1975 – Porapak Q collection of airborne organic compounds as models for insect pheromones. *J. Chem. Ecol.* 1: 1-7.
- <sup>31</sup>J. R. Clearwater, 1975 – Pheromone metabolism in male *Pseudaletia separata* (Walk) (Lepidoptera: Noctuidae). and *Mamestra configurata* (Walk) (Lepidoptera: Noctuidae). *Comp. Biochem. Physiol.* 50 B: 77-82.
- <sup>32</sup>L. B. Hendry, et al. 1975 – Evidence for origin of insect sex pheromones: Presence in food plants. *Science* 188: 59-62.
- <sup>33</sup>J. R. Miller, et al. Reinvestigation of oak leaf roller sex pheromone component and the hypothesis that vary with diet. *Science* 192: 140-142.
- <sup>34</sup>L. B. Hendry, 1976 – Insect pheromones: Diet related? *Science* 192: 143-145.
- <sup>35</sup>D. M. Hindelang, et al. 1977 – Reexamination of tetradecenyl acetates in oak roler sex pheromones and its plants. *Science* 195: 86-88.
- <sup>36</sup>W. L. Roelofs, et al. 1977 – Responses of Lepidoptera to synthetic sex pheromones chemicals and their analogues. *Ann. Rev. Entomol.* 377-405.
- <sup>37</sup>D. Schneider, 1974 – The sex attractant receptor of moths. *Sci. Amer.* 231 (1): 28-35.
- <sup>38</sup>D. Schneider, 1969 – Insect olfaction: Deciphering system for chemical messagers. *Science* 163: 1031-1037.
- <sup>39</sup>E. R. Laithwaite, 1960 – A radiation theory of the assembly moths. *The Entomologist* 93: 113-117.
- <sup>40</sup>P. S. Gallahan, 1977 – Moth and candles: the candle flame as sexual mimic of the coded infrared wavelenths from a moth sex scent. *App. Opt.* 16: 3089-3.102.
- <sup>41</sup>W. L. Roelofs, 1979 – Eletroantegram. *Chemtech* 222-227.
- <sup>42</sup>W. L. Roelofs, et al. 1971 – Sex attractant of the codling moth: characterization with eletroantegram technique. *Science* 174: 297-299.
- <sup>43</sup>W. L. Roelofs, et al. 1971 – Sex pheromone of the grape berry moth: identification by classical and eletroantegram methods and field tests. *J. Insect Physiol.* 17: 2235-2243.
- <sup>44</sup>T. L. Payne, et al. 1977 – Pheromone receptor system in the femeles of the greater wax *Galleria mellonella*. *J. Insect Physiol.* 23: 879-881.

- 45 J. I. Miller, et al. 1977 - Gypsy moth field trapping and electroantennogram studies with pheromones enantiomers. *J. Insect Physiol.* 1447-1453.
- 46 O. I. Chapman, et al. 1978 - Chemoreceptors in Lepidoptera: Stereochemical differentiation of dual receptors for an achiral pheromone. *Science* 201:926-928.
- 47 T. E. Pliske, et al. 1969 - Sex pheromone of the Queen Butterfly: Biology. *Science* 164:1170-1172.
- 48 J. Meinwald, et al. 1966 - Sex pheromone of the Queen Butterfly: Chemistry. *Science* 164:1174-1175.
- 49 D. Schneider, 1977 - Plants alkaloids as pheromone precursors in Danaid butterflies. In *Comportment des Insectes et Milieu Tropicque* (CNRS ed.) pp 353-356, Paris, 493 pp.
- 50 J. Meinwald, et al. 1966 - Structure and synthesis of the major components in the hairpencil secretion of a male butterfly, *Lycorea ceres ceres* (Cramer). *J. Amer. Chem. Soc.* 88:1305-1310.
- 51 J. Meinwald, et al. 1966 - Major components in the exocrine secretion of a male butterfly (*Lycorea*). *Science* 151:583-585.
- 52 J. A. Edgar, 1975 - Danainae (Lep.) and 1,2-dehydro-pyrrolizidine alkaloid containing plants with reference to observation made in the New Hebrides. *Phil. Trans. R. Soc. London B.* 272:467-476.
- 53 J. A. Edgar, et al. 1976 - Isolation of a lactone, structurally related to the esterifying acids of pyrrolizidine alkaloids, from the costal fringes of male *Ithomiinae*. *J. Chem. Ecol.* 2:263-270.
- 54 D. Schneider, et al. 1975 - A pheromone precursor and its uptake in male *Danaus* butterfly. *J. Comp. Physiol* 87:245-256.
- 55 T. E. Pliske, 1975 - Pollination for pyrrolizidine alkaloids containing plants by male Lepidoptera. *Environ. Entomol.* 4:474-479.
- 56 T. E. Pliske, et al. 1975 - Attraction of Lepidoptera to plants containing pyrrolizidine alkaloids. *Environ. Entomol.* 4:455-473.
- 57 T. E. Pliske, 1975 - Courtship behavior and use on chemical communication by males of certain species of *Ithomiinae* butterflies (Nymphalidae: Lepidoptera). *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 68:935-942.
- 58 T. E. Pliske, et al. 1976 - The chemical basis of attraction of *Ithomiinae* butterflies to plants containing pyrrolizidine alkaloids. *J. Chem. Ecol.* 2:255-262.
- 59 T. E. Pliske, 1975 - Courtship behavior of the Monarch butterfly, *Danaus plexippus* L. *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 68:143-151.
- 60 M. Boppre, et al. 1976 - Behaviorally mediated contacts between scent organs: Another prerequisite for pheromone production in *Danaus chrysippus* males (Lepidoptera). *J. Comp. Physiol* 126:97-103.
- 61 M. Boppre, 1977 - Pheromone Biologie am Beispiel der Monarchfalter (*Danaus*). *Biologie in unserer Zeit* 7:161-169.
- 62 L. E. Gilbert, 1976 - Postmating female odor in *Heliconius* butterflies: A male contributed antiaphrodisiac? *Science* 193:419-420.
- 63 W. L. Brown, et al. 1970 - Allomones and kairomones: Transpecific chemical messenger. *Bioscience* 20:21-22.
- 64 R. Whittaker, et al. 1971 - Allelochemicals: Chemical interaction between species. *Science* 171:757-770.
- 65 T. Eisner, 1970 - Chemical defense against predation in arthropods. In *Chemical Ecology* (Sondheimer & Simeone, eds.), pp 157-217, Academic Press, New York London, 336 pp.
- 66 T. Eisner, et al. 1966 - Defense secretion of arthropods. *Science* 153:1341-1350.
- 67 J. Weatherston, et al. 1970 - Arthropods defensive secretion. In *Chemicals Controlling Insect Behavior* (Beroza, M. ed.), pp 95-144, Academic Press, New York & London, 170 pp.
- 68 T. Eisner, et al. 1970 - Defensive mechanisms of arthropods. XVII. Osmeterial secretions of Papilionid caterpillars (*Baronia*, *Papilio*, *Eurytides*). *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 63:914-915.
- 69 T. Eisner, et al. 1965 - Defensive secretion of a caterpillar (papilio). *Science* 150:1733-1735.
- 70 T. Eisner, et al. 1971 - Sesquiterpene in the osmeterial secretion of a papilionid butterfly *Battus polydamas*. *J. Insect Physiol.* 17:245-250.
- 71 H. Geertsema, et al. 1976 - The chemical nature of the defensive larval secretion of the moth *Catochria catocaloides*. *J. Insect Physiol.* 22:1369-1370.
- 72 T. Swain, 1977 - Secondary compounds as protective agents. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 28:479-501.
- 73 V. Herout, 1970 - Some relation between plants, insects and their isoprenoids. In *Progress in Phytochemistry* vol. 2, pp 143-203.
- 74 G. Fraenkel, 1969 - Evaluation of our thoughts on secondary plant substances. *Ent. exp. et appl.* 12:473-486.
- 75 M. Rothschild, 1972 - Some observations on the relationship between plants, toxic insects and birds. In *Phytochemical Ecology* (Harborne, J. ed.) 1-12, Academic Press, New York & London, 272 pp.
- 76 M. Rothschild, 1972 - Secondary plant substances and warning coloration in insects. In *Insect/Plant Relationship* (van Emden, H. F. ed.) pp 59-83 *Symposia of the R. Entomol. Soc. Lond.* n° 6, Blackwell Scientific Publishers, 213 pp.
- 77 M. Rothschild, et al. 1976 - Some problems associated with the storage of cardiac glycosides by insects. In *Secondary Metabolism and Coevolution* (Luckner, Mothes & Nover eds.), *Nova Acta Leopoldina Suppl.* n° 7, pp 507-550, *Deutsch Akademie der Naturforschung Leopoldina, Halle, Saale, Germany Democratic Republic.*
- 78 C. N. Roeske, et al. 1976 - Milkweed cardenolide and their comparative processing Monarch butterflies. In *Biochemical Interaction Between Plants and Insects* (Recent Advances in Phytochemistry vol. 10, Wallace, J & Mansell R. eds.) pp 93-167. *Plenum Press* 425 pp.
- 79 K. S. Brown, *Insetos aposemáticos. Indicadores naturais de plantas medicinais.* (Ciência e Cultura (no prelo).
- 80 T. Reichstein, et al. 1968 - Heart poisons in the Monarch butterfly. *Science* 161:861-866.
- 81 L. P. Brower, 1969 - Ecological chemistry. *Sc. Amer.* 220 (2):22-29.
- 82 L. P. Brower, et al. 1972 - Variation in cardiac glycosides content of Monarch butterflies from Natural population of Eastern North America. *Science* 177:426-429.
- 83 L. P. Brower, et al. 1975 - Cardenolide content and palatability of population of *Danaus chrysippus* butterflies from West Africa. *J. Entomol. A* 49:183-196.
- 84 L. P. Brower, et al. 1968 - Ecological chemistry and the palatability spectrum. *Science* 161:1349-1351.
- 85 L. P. Brower, et al. 1974 - Palatability dynamics of cardenolides in the Monarch butterflies. *Nature* 249:280-283.
- 86 L. P. Brower, et al. 1975 - Localization of heart poisons in Monarch butterfly. *Science* 188:19-25.
- 87 M. Rothschild, et al. 1976 - Cardenolide storage in *Danaus chrysippus* (L.) with additional notes on *D. plexippus* (L.). *Proc. R. Soc. Lond. B* 190:1-31.
- 88 M. Rothschild, et al. 1973 - Cardiac glycosides (heart poisons) in the polka-dot moth *Symtomeida epilais* Walk. (Ctenuchidae: Lep.) with observation on the toxic qualities of *Amata* (=Syntomis) *phegea* (L.). *Proc. R Soc. Lond. B.* 183:227-247.
- 89 P. Brown, et al. 1979 - Cardenolide of *Asclepia syriaca* L., probable structure of syrioxide and syriobioside. *Helv. Chem. Acta* 62:412-441.
- 90 M. Rothschild, et al. 1970 - Toxic Lepidoptera. *Toxicon* 8:293-299.
- 91 M. Rothschild, et al. 1972 - Aristolochic acids storage by *Zerynthia polyxena* (Lepidoptera). *Insect Biochem.* 2:334-343.
- 92 J. von Euw, et al. 1968 - Aristolochic acid I in the swallowtail butterfly *Pachlioptera aristolochiae* (Fabr.) (Papilionidae). *Israel J. Chem.* 6:659-670.
- 93 H. B. Schute, et al. 1967 - Biosynthesis of Aristolochic acid. *European J. Biochem.* 1:70-72.
- 94 R. T. Aplin, et al. 1972 - Poisonous alkaloids in the tissue of the garden tiger moth (*Arctia caja* L.) and the cinnabar moth (*Tyria = Calimorpha jacobaeae* L.) (Lepidoptera). In *Toxins of Animal and Plant Origin* (de Vries, A. & Rochva, K. eds.), pp 579-595, *Gordon & Breach, London.*
- 95 D. Jones, et al. 1962 - Release of hydrocyanic acid from crushed tissue of all stages in the life cycle of the Zygaeninae (Lepidoptera). *Nature* 193:52-53.
- 96 R. T. Aplin, et al. 1975 - Examination of large and small white butterflies (*Pieris* spp.) for the presence of mustard oils and mustard glycosides. *J. Entomol. A* 50:73-78.
- 97 M. Rothschild, et al. 1977 - Storage of cannabinoids by *Arctia caja* and *Zocerus elegans* on chemically distinct strain of *Cannabis sativa*. *Nature* 266:650-651.

- <sup>98</sup>K. S. Brown, et al. 1976 – Predation on aposematic Ithomiinae butterflies by Tanagers (*Pipraeidea melanonota*). *Biotropica* 8: 136-141.
- <sup>99</sup>W. H. Calvert, et al. 1979 – Mortality of the Monarch butterfly (*Danaus plexippus* L.): Avian predation at five overwintering sites in México. *Science* 204: 847-851.
- <sup>100</sup>C. M. Williams, 1970 – hormonal interaction between plants and insects. In *Chemical Ecology* (Sondheimer & Simeone eds.), pp 103-132, Academic Press, New York & London, 336 pp.
- <sup>101</sup>E. Heftmann, 1970 – Insect molting hormones in plants. In recent advances in *Phytochemistry* vol. 3, (Runeckles, V. C. & Steelinks eds.), pp 221-227, Appleton-Century, New York.
- <sup>102</sup>M. N. Galbraith, et al. 1966 – An insect moulting hormone from a plant pp 905-906.
- <sup>103</sup>E. Heftmann, 1975 – Steroid hormones in plants. *Lloydia* 38: 195-209.
- <sup>104</sup>C. M. Williams, 1952 – Physiology of Insect diapause. IV The brain and protoracic glands as an endocrine system in the *Cecropia* silkworm. *Biol. Bull.* 103: 120-138.
- <sup>105</sup>C. M. Williams, 1968 – Ecdysone and ecdysone-analogues: their assay and action on the diapausing pupae of the *Cynthia* silkworm. *Biol. Bull.* 134: 344-355.
- <sup>106</sup>H. Roller, et al. 1965 – Purification and isolation of juvenile hormone and its action in *Lepidoptera* larvae. *Life Sci.* 4: 1617-1624.
- <sup>107</sup>H. Roller, et al. 1966 – The structure of the juvenile hormone. *Angew. Chem. Internat. Ed. English* 6: 179-180.
- <sup>108</sup>K. Stama, et al. 1966 – The juvenile hormone V. The sensitivity of the bug *Pyrrhocoris apterus*, to a hormonally active factor in American paper-pul. *Biol. Bull.* 130: 235-246.
- <sup>109</sup>K. Slama, 1972 – Insect juvenile hormone analogues. *Ann. Rev. Biochem.* 40: 1079-1101.
- <sup>110</sup>M. Romanuck, 1976 – Bioanalogues of the insect juvenile hormone. In *Secondary Metabolism and Coevolution* (Luckner, Mothes & Nover eds.), pp 445-454, Nova Acta Leopoldina, Suppl. 7, Deutsche Akademie der Naturforscher (Halle, Saale), German Democratic Republic, 614 pp.
- <sup>111</sup>M. Beroza, 1971 – Insect sex attractants. *Amer. Sc.* 59: 320-325.
- <sup>112</sup>H. H. Shorey, 1970 – Sex pheromone of *Lepidoptera*. In *Control of Insect Behavior by Natural Products* (Wood, Silverstein & Nakajima eds.) pp 249-284, Academic Press, New York & London, 345 pp.
- <sup>113</sup>M. N. Inscow, 1976 – Insect behavior chemicals active in the field. *Ibidem* pp. 145-181.
- <sup>114</sup>W. L. Roelofs, et al. 1976 – Pheromone research for the control of *Lepidoptera* pests in New York. *Ibidem*, pp. 75-87.
- <sup>115</sup>H. H. Shorey, et al. 1976 – Air-permeation with gossypure for control of the pink bollworm. In *Pest Management with Insect Sex Attractants* (Beroza, M. ed.), pp 67-73, ACS Symposium Series n° 23, Washington, DC 192 pp.
- <sup>116</sup>A. S. Hill, et al. 1976 – Sex pheromone of the orange tortrix moth. *Argotaenia citrana* (*Lepidoptera*: *Tortricidae*). *J. Chem. Ecol.* 1: 215-224.
- <sup>117</sup>A. S. Hill, 1979 – Sex pheromone components of the obliquebanded leafroller moth, *Choristoneura rosaceana*. *J. Chem. Ecol.* 5: 3-11.
- <sup>118</sup>W. J. Lewis, et al. 1976 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. I. Evaluation for increasing rates of parasitization by *Trichogramma* spp in the field. *J. Chem. Ecol.* 1: 343-347.
- <sup>119</sup>W. J. Lewis, et al. 1976 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. II. Mechanism causing increase in rate of parasitization by *Trichogramma* spp. *J. Chem. Ecol.* 1: 349-360.
- <sup>120</sup>W. J. Lewis, et al. 1971 – Substance that stimulates hostseeking by *Microplitis croceipes* (Hymenoptera: Braconidae) a parasite of *Heliothis* species. *Ann. Entomol. Soc. Amer.* 64: 471-473.
- <sup>121</sup>H. R. Gross, et al. 1975 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. III. Stimulation of *Trichogramma achaeae*, *T. pretiosum* and *Microplitis croceipes* with host-seeking stimuli at time of release to improve their efficiency. *J. Chem. Ecol.* 1: 431-438.
- <sup>122</sup>D. A. Nordlung, 1976 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. IV. Effects of Kairomones on productivity and longevity of *Trichogramma pretiosum* Riley (Hymenoptera: Trichogrammatidae). *J. Chem. Ecol.* 2: 67-72.
- <sup>123</sup>D. A. Nordlung, et al. 1977 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. VII. *J. Chem. Ecol.* 3: 513-518.
- <sup>124</sup>R. L. Jones, et al. 1973 – Host seeking stimulants (Kairomones) for parasite of corn earworm: Isolation, identification and synthesis. *Science* 173: 842-843.
- <sup>125</sup>Nordlung, et al. 1977 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. VI. *J. Chem. Ecol.* 3: 507-511.
- <sup>126</sup>Lewis, et al. 1977 – Kairomones and their use for management of entomophagous insects. V. *J. Chem. Ecol.* 3: 483-487.
- <sup>127</sup>L. B. Hendry, et al. 1973 – Kairomone mediated hostfinding behavior in the parasite wasp *Orgillius lepidus*. *Entomol. exp. et appl.* 16: 471-477.
- <sup>128</sup>R. L. Jones, et al. 1976 – Use of kairomones to promote action by beneficial insect parasites. In *Pest Management with Insect Sex Attractants* (Beroza, M. ed.) pp 119-134, ACS Symposium Series n° 23, Washington DC. 193 pp.
- <sup>129</sup>L. B. Hendry, et al. 1976 – Plants, the origin of kairomones utilized by parasitoids of phytophagous insects? *J. Chem. Ecol.* 2: 271-283.
- <sup>130</sup>W. S. Bowers, et al. 1976 – Discovery of insect antijuvenile hormone in plants. *Science* 193: 542-547.
- <sup>131</sup>C. M. Williams, 1967 – Third generation pesticides. *Sci. Amer.* 217: 13-17.
- <sup>132</sup>G. B. Staal, 1975 – Insect growth regulation with juvenile hormone activity. *Ann. Rev. Entomol.* 20: 417-460.
- <sup>133</sup>W. S. Bowers, et al. 1977 – Antiallotropins: Inhibition of corpus allatum development. *Science* 197: 1369-1371.
- <sup>134</sup>G. R. Petit, et al. 1976 – Antineoplast agents. 42. The butterfly *Prioneris thestylis*. *Lloydia* 39: 363-367.
- <sup>135</sup>G. R. Petit, et al. 1968 – Arthropod antineoplastic agents. *Cancer Research* 28: 2168-2169.
- <sup>136</sup>G. R. Petit, et al. 1972 – Butterfly wings antineoplastic agents. *Experientia* 28: 381-382.
- <sup>137</sup>R. L. Petty, et al. 1977 – Identification and localization of volatile hairpencil components in male *Amauris ochlea* butterflies (*Danaidae*). *Experientia* 33: 1324-1326.

## ARTIGO

### ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: APLICAÇÃO À INTERFACES ELETRÔDO – SOLUÇÃO

Romeu Cardozo Rocha Filho

*Departamento de Química  
Universidade Federal de São Carlos  
13.560 – São Carlos – SP.*

Ernesto Rafael Gonzalez e Luis Alberto Avaca

*Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
13.560 – São Carlos – SP.*

(Recebido em 10/10/79)