

FORO

Nanoinsecticidas: Nuevas perspectivas para el control de plagas

STADLER, Teodoro*, Micaela BUTELER* y David K. WEAVER**

* Laboratorio de Toxicología Ambiental, Instituto de Medicina y Biología Experimental de Cuyo (IMBECU), CCT CONICET-Mendoza, CC. 131, M 5500 IRA, Mendoza;
e-mail: lpe@mendoza-conicet.gov.ar

** Department of Land Resources and Environment Sciences, Montana State University, Bozeman, MT, USA

Nanoinsecticides: New perspectives on insect pest control

■ **ABSTRACT.** Sustainable agriculture demands new environmentally friendly pesticides that adhere to strict international regulations. Part of the research on new biorational pesticides focuses on natural products such as plant extracts, oils, and inorganic insecticides. Insecticidal dusts represent the oldest group of substances used by men for pest management, and their efficacy is based on physical phenomena. With the advent of synthetic pesticides, insecticidal dusts were used as carriers for other active ingredients in formulated insecticides. Organic dusts made a come-back as insecticides with the discovery of hydrophobic kaolin in the 90's. Recently, the discovery of nanoinsecticides brings new alternatives to expand the spectrum of applications of inorganic dusts. Development and registry of nanomaterials is based on the idea that they are not new materials, although they have different properties than the products with the same chemical structure, given that novel properties emerge from products when they are at the nanoscale. For example, reactivity, specific area, electric charge and quantum effects may differ. These substances with new properties are promising as tools for crop protection and food production, opening new frontiers for nanoinsecticides in pest management. For example, nanostructured alumina has been shown to have insecticidal properties, and it possesses some of the characteristics of an ideal insecticide, given that it is a natural product, not reactive, economical, with reduced probabilities of generating resistance in insects, and it is more effective than other commercially available insecticidal dusts. The current use of nanotechnology in a wide array of fields and products as well as the recent discovery of their potential in crop protection suggests that nanomaterials have a great potential for development of new products that will impact agriculture. Given the recent and widespread use of nanomaterials, there is an urgent need to study the impact of these products on human health and non target organisms, as well as to research more efficient and safer delivery technologies. The current levels of application of nanoparticles and the expected developments to come, suggest that nanotechnology will have a direct impact on the evolution of pest management practices in agriculture.

KEYWORDS. Inorganic insecticides. Insecticide powders. Nanoinsecticides. Pest control.

■ **RESUMEN.** La agricultura de bajo impacto ambiental demanda nuevos pesticidas que deben ajustarse a las exigentes normativas internacionales. Parte de la búsqueda de nuevos productos bio-rationales se desarrolla por fuera del marco de la síntesis orgánica, explorando diferentes sustancias de origen natural como extractos vegetales, aceites insecticidas e insecticidas inorgánicos. Los polvos insecticidas representan el grupo más antiguo de sustancias utilizadas por el hombre para el control de plagas, cuya eficacia se basa principalmente en fenómenos físicos. Con el advenimiento de los insecticidas de síntesis, los polvos insecticidas fueron relegados por casi cinco décadas a la función de carriers de principios activos dentro de los insecticidas formulados. Con el desarrollo del caolín hidrófobo en la década de los 90', los polvos inorgánicos resurgieron como insecticidas "per se", y, recientemente, a partir del descubrimiento de los nanoinsecticidas, afloran nuevas alternativas para expandir el espectro de aplicaciones de los polvos inorgánicos. El desarrollo y registro de nuevos productos a partir de nanomateriales manufacturados se basa en el paradigma "lo mismo pero diferente", ya que éstos difieren de las sustancias con idéntica estructura y composición química respecto de algunas propiedades como reactividad, área específica, efectos cuánticos, carga eléctrica, etc. Estas sustancias con nuevas propiedades también se destacan como herramientas muy prometedoras para la protección de cultivos y la producción de alimentos y abren nuevas fronteras para el manejo de plagas con nanoinsecticidas. La alúmina nanoestructurada exhibe varias de las propiedades del insecticida ideal, ya que se trata de un producto natural desde el punto de vista químico, no reactivo, económico, con reducidas probabilidades de provocar resistencia en los insectos y su eficacia es mayor que la de otros polvos insecticidas como el caolín o la tierra de diatomeas. La masiva aparición de productos a base de nanomateriales en el mercado ha superado la velocidad a la que se evalúa su potencial impacto, de modo que la aplicación avanza por delante de la regulación para su uso. Esto sugiere la urgente necesidad de investigar los potenciales riesgos que surgen del empleo de estos productos en general, de los nanoinsecticidas en particular y sus efectos sobre organismos no blancos, así como sobre las nuevas tecnologías de aplicación más seguras y eficientes. Los actuales niveles de aplicación de nanopartículas y los desarrollos por venir, sugieren que la nanotecnología tendrá un efecto directo sobre las tendencias de la evolución de la agricultura para el control de plagas.

PALABRAS CLAVE. Insecticidas inorgánicos. Polvos insecticidas. Nanoinsecticidas. Control de plagas.

Tendencias en la investigación sobre el control de plagas

La cambiante y cada vez más estricta legislación que regula el uso de pesticidas, así como los criterios de competitividad que se aplican a estos productos, han llevado a la producción agrícola desde la "revolución verde" hasta la "agricultura transgénica"

(Altieri, 1995; Shaukat *et al.*, 2008). La segunda guerra mundial marcó el inicio de la producción de alimentos a escala industrial a través de la "agricultura convencional", basada en el empleo intensivo y extensivo de productos químicos sintéticos tales como pesticidas y fertilizantes. En contraposición y casi al unísono con la agricultura convencional, surgió el concepto "agricultura

orgánica”, basado en el aprovechamiento de la materia orgánica como elemento nutricional para suelos y plantas y el empleo de productos naturales para el control de plagas y enfermedades (FAO, 1999; Paull, 2006). Este concepto, que surgió en el Reino Unido con L. Northbourne en 1940 (Paull, 2006), fue comprendido y aplicado dos décadas más tarde a partir del categorico efecto de la obra de Rachel Carlson “Silent Spring”, sobre la opinión del público acerca del empleo de pesticidas químicos (van Emdem & Peakall, 1996). Sin embargo, las cada vez más arraigadas tendencias ecologistas aún no han logrado desplazar los pesticidas de síntesis que, por una parte, brindaron un importante servicio en el control de plagas y vectores de enfermedades durante las pasadas cinco décadas, pero por otra, continúan utilizándose en el marco de una controvertida ecuación costo-beneficio, a raíz de su impacto negativo sobre la salud del hombre y sobre el equilibrio de los ecosistemas.

La creciente demanda de una agricultura de bajo impacto ha impulsado a los investigadores y la industria, a trabajar en el desarrollo de pesticidas alternativos, menos tóxicos y ecológicamente aceptables, que se ajustan a las exigentes normas internacionales (FAO-WHO, 2010). Asimismo, la marcada tendencia hacia la agricultura sustentable también ha impulsado a los investigadores en la búsqueda de insecticidas alternativos por fuera del marco de la síntesis orgánica, explorando diferentes sustancias de origen natural como extractos vegetales, aceites insecticidas e insecticidas inorgánicos.

El resurgimiento de los insecticidas inorgánicos

Los polvos minerales con propiedades insecticidas y especialmente los polvos inertes (PI), como por ejemplo la tierra de diatomeas y el caolín, exhiben características deseables tales como: especificidad, baja toxicidad para el hombre y para los organismos benéficos, biodegradabilidad, bajo costo y baja probabilidad de generar resistencia (Ebeling 1971; Banks & Fields

1995; D’Antonio, 1997; Golob, 1997; Subramanyam & Roesli, 2000). Éstos, sin embargo, a pesar de poseer muchas de las características que definen al insecticida ideal, se relacionan trivialmente con prácticas agrícolas antiguas y poco tecnificadas (Glenn & Puterka, 2005). Históricamente, el polvo presente en el suelo fue utilizado como repelente de insectos por algunos pueblos primitivos, probablemente, copiando el comportamiento de mamíferos y aves, que regularmente toman “baños de polvo” para deshacerse de insectos y ácaros (Ebeling, 1961). Los primeros casos documentados sobre el empleo de PI datan de alrededor del año 2000 a.C. y se refieren al control de plagas con tierra de diatomeas (Diatomita) en China (Allen, 1972). En el antiguo Egipto (1500 a.C.), se utilizó carbonato sódico y cenizas para el control de plagas en granos almacenados, a través de una tecnología de aplicación que fuera plasmada en forma de recomendaciones escritas (Panagiotakopulu *et al.*, 1995). En el siglo I d.C., se utilizó el polvo de piedra caliza (carbonato de calcio) para controlar insectos del grano almacenado y, posteriormente, alrededor del siglo III, se incorporaron a estas prácticas los polvos reactivos (no inertes) como hidróxido de calcio y el azufre (Secoy & Smith, 1983), a los que se sumó la “cal viva” (óxido de calcio). Estos polvos fueron utilizados como insecticidas domésticos, agrícolas y de post-cosecha durante los siglos XVII y XIX, junto con el polisulfuro de calcio (Ordish, 1976). El descubrimiento de las propiedades insecticidas del arseniato de plomo (1892) y del pigmento verde - París (1897) marcó el comienzo de la “era de los insecticidas modernos” (Little, 1972) los que finalmente fueron desplazados por el DDT en la década de los 40’ (Peryea, 1998), se dio comienzo así a la supremacía de los insecticidas químicos de síntesis.

A principios de los años 20’, se emplearon los polvos inertes como carriers de insecticidas tales como el arseniato de plomo (polvos mojables) y se obtuvieron niveles de control de plagas más elevados que los alcanzados con el principio activo solamente (Mote *et al.*, 1926). Los insectos tratados con estos

formulados mostraron comportamientos inusuales, como las reacciones de "auto-limpieza" (self-cleaning behavior) previos a la muerte del insecto por ingestión del producto (Mote *et al.*, 1926). Sobre la base de estas observaciones, Hockenyos (1933) postuló que los PI poseen propiedades "desecantes", fenómeno que más tarde fue considerado el principal mecanismo de acción insecticida de los PI (Maxwell, 1937). Chiu (1939a, b) postuló que la mortalidad en poblaciones de insectos por acción de PI se debe a diversos fenómenos como: a) intoxicación por ingestión, b) desecación, c) reacciones químicas a nivel de la cutícula del insecto y d) acción mecánica directa; se observó, además, una correlación inversa entre el tamaño de partícula y la toxicidad del polvo.

Un valioso aporte al estudio del mecanismo de acción de los PI surge a través del trabajo de Briscoe (1943), quién demostró que estos productos provocan deshidratación y muerte por desecación. Luego, Alexander *et al.* (1944a, b) señalaron que el fenómeno de desecación de los insectos por acción de PI se debe a la "absorción de la epicutícula" o a la "penetración de los PI en la misma", esta acción es independiente de la composición química del PI y de su reactividad. Este autor demostró además, que la mortalidad de insectos expuestos a PI se correlaciona inversamente con el tamaño de partícula, con la estructura angular de la misma y con el incremento de la dureza intrínseca del material, y que bajos porcentajes de mortalidad en insectos tratados con PI se encuentran asociados con altos valores de humedad relativa (Alexander *et al.*, 1944a, b). Finalmente, el mecanismo de acción insecticida de los PI fue definido como la suma de los fenómenos de abrasión y absorción de las ceras epicuticulares, que conducen a la desecación de los insectos (Kalmus, 1944; Wigglesworth, 1944), mientras que la eficacia de los diferentes PI se correlacionó con las propiedades físicas del polvo, como el tamaño de partícula, densidad, superficie específica, dureza y factores exógenos como la humedad relativa (David & Gardiner, 1950; Alexander *et al.*, 1944a, b).

A partir del desarrollo de técnicas para cuantificar la capacidad de los polvos inertes para absorber y remover las ceras de la cutícula de insectos, se comprobó que los PI no abrasivos como Montmorillonita (hidroxilicato de magnesio y aluminio) y Atapulgita (silicato de aluminio y magnesio hidratados) remueven la capa de cera de la cutícula de termitas, *Incisitermes menor* (Hagan) (Ebeling & Wagner, 1959). Ebeling (1961) comprobó que las partículas 20 Å absorben las moléculas de cera con cadenas de más de C30, presentes en la mayoría de las ceras cuticulares de insectos; y considera además que el tamaño de partícula y la superficie específica del polvo son factores relevantes en la absorción de las ceras. Este autor también evaluó la eficacia de los polvos inertes para el control de diferentes plagas, como insectos del grano almacenado (*Sitophilus oryzae* (L.)), cucaracha americana (*Periplaneta americana* (L.)) y ectoparásitos de aves de corral (*Ornithonyssus sylvarium* (Canestrini & Fanzago)) (Ebeling, 1961).

A partir de 1970, el masivo empleo de compuestos sintéticos como los aerogeles de sílice y productos fumigantes de bajo costo, provocó una reducción significativa en el uso de PI, y las investigaciones sobre polvos inertes se limitaron a su eficacia como carriers de insecticidas sintéticos (Kirkpatrick & Gillenwater, 1981; Margulies *et al.*, 1992) o de agentes microbianos (Studdert *et al.*, 1990; Tapp & Stotzky, 1995). Sin embargo, esta tendencia se revirtió en la última década con los avances tecnológicos en el procesamiento del caolín [$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$], lo que abrió nuevas fronteras para su uso como PI. La producción de partículas de tamaños y propiedades específicas (Glenn *et al.*, 1999) con alta eficacia en estudios de repelencia, disuasión de oviposición y reducción de daños por insectos y ácaros en frutales (Glenn *et al.*, 1999; Stadler & Buteler, 2008; Puterka *et al.*, 2000) colocaron nuevamente los PI en la lista de opciones para el control de plagas.

A diferencia de la mayoría de los insecticidas de síntesis, que poseen mecanismos de acción bioquímicos para un sitio de acción específico (Kramer &

Schirmer, 2007), el control de plagas con polvos insecticidas está ligado a fenómenos muy diversos como: repelencia, disuasión de la oviposición, efectos antialimentarios, incertidumbre durante el reconocimiento de la planta hospedera, interferencias en la sujeción al hospedero y mortalidad directa (Puterka *et al.*, 2000), que deben ser analizados desde diferentes disciplinas como el comportamiento y fisiología de insectos, la tecnología de materiales y la física básica. De aquí se desprende que el lento desarrollo tecnológico y la escasa diversificación de los insecticidas inorgánicos son, en parte, una consecuencia de las dificultades asociadas al análisis multidisciplinario de fenómenos cuali-cuantitativamente tan diversos. Sin embargo, hallazgos recientes como los nanoinsecticidas (Stadler *et al.*, 2010) ofrecen nuevas alternativas que permiten ampliar el espectro de aplicaciones de los polvos inertes o simplemente mejorar su eficacia, tal como sucedió con los avances tecnológicos en el procesamiento del caolín para la producción de películas hidrofóbicas (Glenn *et al.*, 1999).

Avances tecnológicos en el control biorracional de plagas

Durante la última década, se produjo un aumento exponencial del interés por los nanomateriales en el ámbito académico e industrial. Éste surge a partir de las propiedades nuevas que emergen de los materiales en esa escala, tales como los cambios en la conductividad eléctrica, actividad de superficie y reactividad. La nanotecnología también se presenta como una herramienta muy prometedora para el control de plagas, aunque su desarrollo se encuentra en su etapa inicial (Perez-de-Luque & Rubiales, 2009; Parr-Vasquez *et al.*, 2010; Stadler *et al.*, 2010). La prisa de la industria por colocar productos a base de nanomateriales en el mercado ha superado la velocidad en la que se evalúa su potencial impacto, de modo que el uso de la ingeniería de nanomateriales sigue avanzando por

delante de la regulación para el empleo de estos productos (Paull & Lyons, 2008).

La nanotecnología aplicada a la producción de alimentos es el principio de una nueva "agricultura de avanzada" (NNCO, 2006), o por lo menos un novedoso desafío para la agricultura, tal como sucedió con los organismos genéticamente modificados (OGM's) (Paull & Lyons, 2008). Se trata de una ciencia de rápido desarrollo enfocada en lo "ultra-pequeño" [desde 1 a 100 nanómetros (10^{-9} m)], una escala en la cual los materiales exhiben nuevas propiedades. Sobre la base del paradigma "lo mismo pero diferente", los nanomateriales manufacturados difieren de las sustancias con idéntica estructura y composición química respecto de propiedades como reactividad, área específica, efectos cuánticos, carga eléctrica, etc. Estas nuevas propiedades surgen a partir de la reducción del tamaño de partícula hacia el rango nanométrico, y se amplía así el espectro de aplicaciones del compuesto a diferentes productos industriales, agrícolas, electrónicos, vestimenta, pinturas, alimentos, cosméticos, medicamentos, etc.

La reducción del tamaño de la partícula de una sustancia se traduce en el aumento de la relación superficie/volumen por unidad de peso, que se correlaciona generalmente con el incremento en la toxicidad del material (Paull & Lyons, 2008), característica que ha sido capitalizada por algunos investigadores al aplicar nanopartículas para el control de diferentes microorganismos e insectos. Por ejemplo, se ha encontrado que un nanomaterial a base de plata y azufre tiene propiedades antimicrobianas (Chopra, 2007) e insecticidas cuando es incorporado en artículos textiles (Ki *et al.*, 2007). Por otro lado, la alúmina nanoestructurada (NSA) recientemente descubierta como insecticida (Stadler *et al.*, 2010), se caracteriza por partículas de 40-60 nm y una superficie específica de $14\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Mimani & Patil, 2001), que forman agregados grandes (Fig. 1). Desde el punto de vista químico, se trata de óxido de aluminio (Al_2O_3), una sustancia omnipresente en la naturaleza, que junto con la sílice es uno de los principales ingredientes de las arcillas (Hurlbut & Klein,

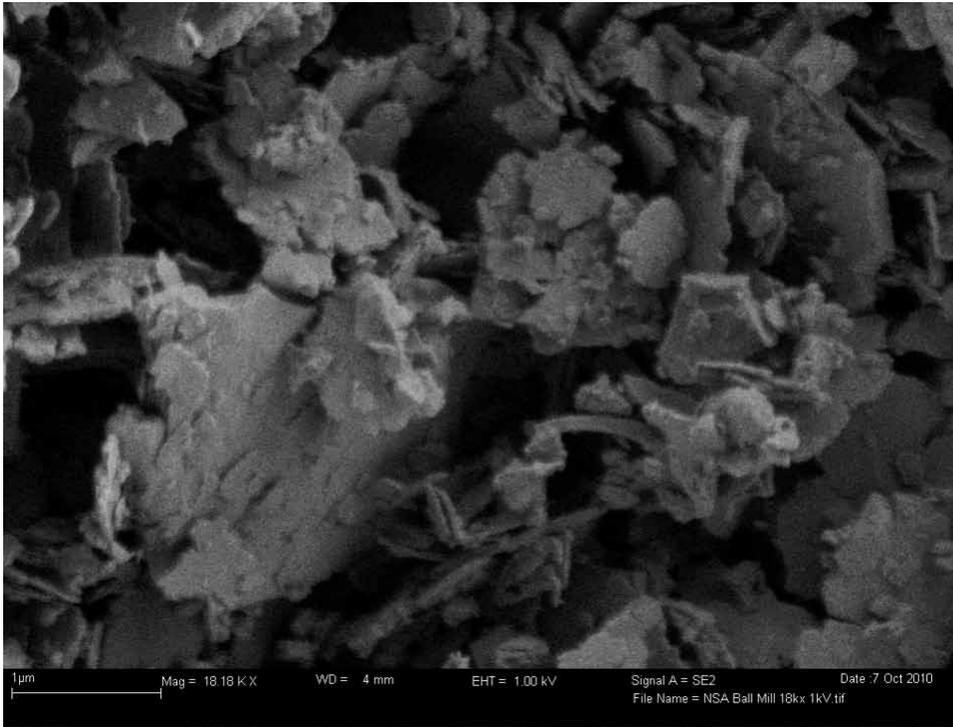


Fig. 1. Micrografía MEB de agregados de NSA. Alúmina nanoestructurada, a partir de nanopartículas de 40-60nm.

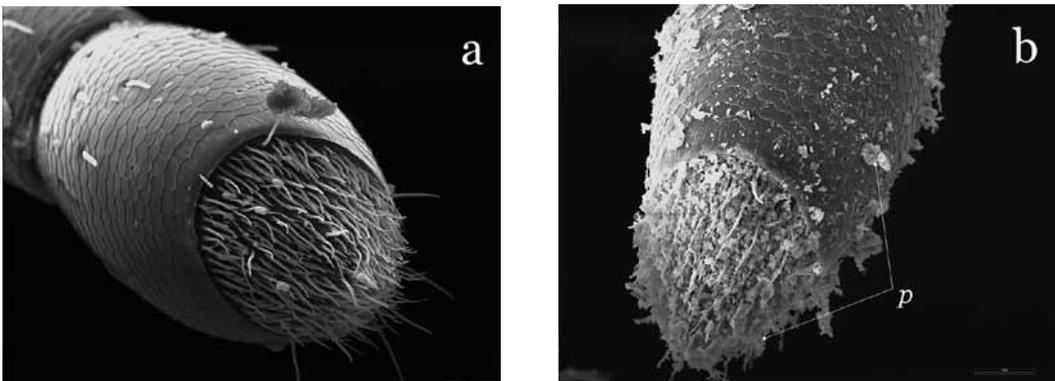


Fig. 2. Antenito distal de *Sitophilus oryzae* (micrografía MEB 700x). a, Insecto sin tratamiento (control); b, Insecto tratado con NSA; p = partículas de NSA [Foto: Lic. Fabián Tricárico, MEB, MACN Bernardino Rivadavia].

1985). A diferencia de la alúmina natural, la NSA es el resultado de una síntesis química por combustión (Mimani & Patil, 2001), cuyo producto es un polvo homogéneo y de alto grado de pureza con características uniformes y propiedades físico-químicas específicas, que resultan del proceso de fabricación y son responsables de la actividad insecticida (Stadler *et al.*, 2010).

A pesar de que el mecanismo de acción insecticida de la NSA aún no ha sido totalmente esclarecido, la NSA actúa, en principio, sobre la base de carga electroestática de las partículas y fenómenos de triboelectrificación (Carlton, 1971) y a través de la absorción de las ceras cuticulares de los insectos (Cook *et al.*, 2008). En los nanomateriales obtenidos a

partir de síntesis por oxidación de metales (ej. NSA), las partículas resultantes son dipolos permanentes con cargas eléctricas fijas, donde la interacción dipolo-dipolo promueve la formación de agregados con resistencia a las fuerzas de disociación (Chacón, 2007). En aquellos insectos que exhiben cargas eléctricas generadas por triboelectrificación (McGonigle *et al.*, 2002) los agregados de NSA se adhieren firmemente a la superficie corporal (Fig. 2, b) y la capa de cera de la cutícula puede ser absorbida (secuestrada) por la NSA debido a su alta superficie específica ($14\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; Mimani & Patil, 2001), fenómeno que conduce a la muerte del insecto por deshidratación (Cook *et al.*, 2008).

El descubrimiento de la NSA (Stadler *et al.*, 2010) abre nuevas fronteras en el manejo de plagas con polvos inorgánicos así como de los nanoinsecticidas, ya que su actividad insecticida ($250\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) es mayor a la obtenida a través de los polvos insecticidas disponibles en el mercado (500 a $5000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), cuya eficacia depende además de la composición mineral del polvo y del tipo de formulación (Subramanyam & Roesli, 2000; Vardeman *et al.*, 2007). De aquí se desprende que la NSA es una alternativa promisoriosa para el control de plagas de insectos, por tratarse de un producto natural (*en cuanto a su composición química*), eficaz (*por la baja dosificación*), seguro para el hombre y el ambiente (*desde el punto de vista de su escasa reactividad química*), con reducidas probabilidades de provocar resistencia a corto o mediano plazo (*debido a su mecanismo de acción basado en fenómenos físicos y no bioquímicos*). Si bien la NSA presenta muchas de las características del insecticida ideal, aún quedan por determinar los potenciales riesgos del uso de este material nanoestructurado para la salud humana y el ambiente.

La rápida incorporación de la nanotecnología en diversos ámbitos como la medicina, ingeniería, electrónica y en la agroindustria es la prueba de su enorme potencial para el desarrollo de nuevos productos. Los nanomateriales tendrán un impacto directo sobre la evolución de la

agricultura, debido al amplio espectro de posibilidades para el desarrollo de nuevas tecnologías y de estrategias para el control de plagas.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- ALEXANDER, P., J. A. KITCHENER & H. V. A. BRISCOE. 1944 a. Inert dust insecticides. Part I. Mechanism of action. *Ann. Appl. Biol.* 31: 143-149.
- ALEXANDER, P., J. A. KITCHENER & H. V. A. BRISCOE. 1944 b. Inert dust insecticides. Part II. Mechanism of action: The nature of effective dusts. *Ann. Appl. Biol.* 31: 150-156.
- ALLEN, F. 1972. A natural earth that controls insects. *Org. Gard. & Farm.* 19: 50-56.
- ALTIERI, M. A. 1995. *Agroecology: the Science of Sustainable Agriculture*. Westview Press Boulder, Colorado.
- BANKS, H.J. & P. G. FIELDS. 1995. Physical methods for insect control in stored-grain ecosystems. En: Jayas, D. S., N. D. G. White & W. E. Muir (eds.), *Stored-Grain Ecosystems*, Marcel Dekker, New York, pp. 353-409.
- BRISCOE, H. V. A. 1943. Some new properties of inorganic dusts. *J. Roy. Soc. of Arts.* 41: 583-607.
- CARLTON, J. B. 1971. The quantitative measurement of an electrostatic charge on a housefly by capacitor techniques, Ph.D. Dissertation, Texas A&M University, College Station. 113pp.
- CHACON, R. R. 2007. La alúmina como material aislante en la fusión termónuclear. Efecto de la incorporación de carbono en las propiedades físicas. Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica Instituto Álvaro Alonso Barba. 181pp.
- CHIU, S. F. 1939 a. Toxicity studies of so-called "inert" materials with the bean weevil, *Acanthoscelidies obtectus* (Say). *J. Econ. Entomol.* 32: 240-248.
- CHIU, S. F. 1939 b. Toxicity studies of so-called "inert" materials with the Rice weevil and the granary weevil. *J. Econ. Entomol.* 32: 810-821.
- CHOPRA, I. 2007. The increasing Use of silver-based Products as antimicrobial Agents: A Useful Development or a Cause for Concern? *J. Antimicrob. Chemoth.* 59: 587-590.
- COOK, D. A., M. E. WAKEFIELD & G. P. BRYNING. 2008. The physical action of three diatomaceous earths against the cuticle of the flour mite *Acarus siro* L. (Acari: Acaridae). *Pest Manag. Sci.* 64: 141-146.
- D'ANTONIO, L. 1997. Principais pragas de graos armazenados. In: Armazenamento de graos e sementes nas propriedades rurais. XXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Campina Grande. Paraíba. Brasil: 189-291.
- DAVID, W. A. L. & O. C. GARDINER. 1950. Factors influencing the action of dust insecticides. *Bull. Entomol. Res.* 41: 1-60.
- EBELING, W. & WAGNER, R.E. 1959. Rapid desiccation of drywood termites with inert sorptive dusts and other substances. *J. Econ. Ent.* 152: 190-212.
- EBELING, W. 1961. Physicochemical mechanism for the removal of insect wax by means of finely divided powders. *Hilgardia* 30: 531-564.
- EBELING, W. 1971. Sorptive dust for pest control. *Ann. Rev. Entomol.* 16: 123-158.
- FAO. 1999. ORGANIC AGRICULTURE; COMMITTEE ON AGRICULTURE, Fifteenth Session. Rome, 25-29 January 1999. <<http://www.fao.org/docrep/meeting/X0075e.htm>>

19. FAO, WHO. 2010. Codex Alimentarius. Pesticide Residues in Food. <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp>
20. GLENN, D. M., G. J. PUTERKA, T. VAN DER ZWET, R. E. BYERS & C. FELDHAKA. 1999. Hydrophobic particle films: A new paradigm for suppression of arthropod pests and plant diseases. *J. Econ. Entomol.* 92: 759-771.
21. GLENN, D. M. & G. J. PUTERKA. 2005. Particle Films: A New Technology for Agriculture. *Horticult. Rev.* 31: 1-44.
22. GOLOB, P. 1997. Current status and future prospectives for inert dust for control of stored product insects. *J. Stored Prod. Res.* 33: 69-79.
23. HOCKENYOS, G. L. 1933. Effect of dusts on the oriental roach. *J. Econ. Entomol.* 26: 792.
24. HURLBUT, C. S. & C. KLEIN. 1985. *Manual of Mineralogy*, 20th ed. John Wiley & Sons, New York.
25. KALMUS, H. 1944. Action of inert dusts on insects. *Nature* 153: 714-715.
26. KI, H. Y., J. H. KIM, S. C. KWON & S. H. JEONG. 2007. A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. *J. Mater. Sci.* 42: 8020-8024.
27. KIRKPATRICK, R. L. & H. B. GILLENWATER. 1981. Toxicity of selected insecticidal aerosols, dusts and sprays to two species of stored-product insects. *J. Georgia Entomol. Soc.* 16: 175-180.
28. KRAMER, W. & U. SCHIRMER. 2007. *Modern Crop Protection Compounds* Vol. III. John Wiley & Sons, New York.
29. LITTLE, V. A., 1972. *General and Applied Entomology*. (3rd Ed.). Harper & Row Publishers, New York.
30. MARGULIES, L., T. STERN, B. RUBIN & L. O. RUZO. 1992. Photostabilization of trifluralin adsorbed on a clay matrix. *J. Agr. & Food Chem.* 40: 152-155.
31. MAXWELL, K. E. Inéd. The biology and control of the hairy chinch bug, *Blissus hirtus* Montd., infesting turf in Long Island. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York, 1937, 148 pp.
32. MCGONIGLE, D. F., Ch. W. JACKSON & J. L. DAVIDSON. 2002. Triboelectrification of houseflies (*Musca domestica* L.) walking on synthetic dielectric surfaces. *J. Electrostat.* 54: 167-177.
33. MIMANI, T. & K. C. PATIL. 2001. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites. *Mater. Phys. Mech.* 4: 134-137.
34. MOTE, D. C., J. WILCOX & E. G. DAVIS. 1926. The natural cleaning up habit of insects. *J. Econ. Entomol.* 19: 745-748.
35. NNCO. 2006. Environmental, Health, and Safety Research Needs for Engineered Nanoscale Materials, The National Nanotechnology Initiative, National Nanotechnology Coordination Office, Washington, September. <http://www.nano.gov/NNI_EHS_research_needs.pdf>
36. ORDISH, G. 1976. *The constant pest: a short history of pests and their control*. Davies, London.
37. PANAGIOTAKOPULU, E., P. C. BUCKLAND & P. M. DAY. 1995. Natural insecticides and insect repellents in antiquity: A review of the evidence. *J. Archaeol. Sci.* 22: 705-710.
38. PARR-VASQUEZ, C. L., B. BUGUSU & R. Y. YADA. 2010. A brief overview of science and technology in food and food products at the nanoscale level. <<http://www.foodsciencecentral.com/fsc/ixid15901>>
39. PAULL, J. 2006. The Farm as Organism: The Foundational Idea of Organic Agriculture Look to the land. *J. Biodyn. Tasmania* 83: 14-18.
40. PAULL, J. & K. LYONS. 2008. Nanotechnology: the next challenge for organics. *J. Org. Syst.* 3(1): 3-22.
41. PEREZ DE LUQUE, A. & D. RUBIALES. 2009. Nanotechnology for parasitic plant control. *Pest Manag. Sci.* 65: 540-545.
42. PERYEA, F. J., 1998. Historical use of lead arsenate insecticides, resulting soil contamination and implications for soil remediation. Proceedings from the 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, France, 20-26 August.
43. PUTERKA, G. J., D. M. GLENN, D. G. SEKUTOWSKI, T. R. UNRUH, & S. K. JONES. 2000. Progress toward liquid formulations of particle films for insect and disease control in pear. *Environ. Entomol.* 29: 329-339.
44. SECOY, D. M., & A. E. SMITH. 1983. Lineage of lime sulfur as an insecticide and fungicide. *B. Entomol. Soc. Am.* 29: 18-23.
45. SHAUKAT, A., Z. YUSUF ZAFAR, X. ZHANG, M. A. GHULAM & J. TU. 2008. Transgenic crops: Current challenges and future perspectives. *Afr. J. Biotechnol.* 7: 4667-4676.
46. STADLER, T. & M. BUTELER. 2008. Conducta de oviposición de *Cydia pomonella* (L.) (Lepidoptera : Tortricidae) durante la exposición a superficies tratadas con caolín, en ensayos de laboratorio. *En: Actas y Trab. del VII Congreso Argentino de Entomología*, 21-24 de octubre, Huerta Grande, Córdoba.
47. STADLER, T., M. BUTELER & D. K.WEAVER. 2010. Novel use of nanostructured alumina as an insecticide. *Pest Manag. Sci.* 66: 577-579.
48. SUBRAMANYAM, B. & R. ROESLI. 2000. Inert dusts. *En: Subramanyam, B. & D.W. Hagstrum (eds.), Alternatives to pesticides in stored-product IMP*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Massachusetts, pp. 321-379.
49. STUDDERT, J. P., H. K. KAYA, & J. M. DUNIWAY. 1990. Effect of water potential, temperature, and clay-coating on survival of *Beauveria bassiana* conidia in a loam and peat soil. *J. Invert. Path.* 55: 417-427.
50. TAPP, H. & G. STOTZKY. 1995. Insecticidal activity of the toxins from *Bacillus thuringiensis* subspecies *kurstaki* and *tenebrionis* adsorbed and bound on pure and soil clays. *Applied Environ. Microbiol.* 61: 1786-1790.
51. VAN EMDEM, H. F. & D. B. PEAKALL. 1996. Beyond Silent Spring. Integrated pest management and chemical safety. Chapman and Hall, London, 322pp.
52. VARDEMAN, E. A., F. H. ARTHUR, D. W. NECHOLS JR & J. F. CAMPBELL. 2007. Efficacy of surface applications with diatomaceous earth to control *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat. *J. Stored Prod. Res.* 43: 335-341.
53. WIGGLESWORTH, V. B. 1944. Action of inert dusts on insects. *Nature* 153: 493-494.