

# SÍNTESIS Y EFICACIA DE FORMULACIONES DE LIBERACIÓN LENTA DEL HERBICIDA MESOTRIONA

Galán-Jiménez M.C.<sup>1\*</sup>, Undabeytia T.<sup>1</sup>, Morillo E.<sup>1</sup>, Florido M.C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC),  
Apartado 1052, 41080 Sevilla, España.*

<sup>2</sup>*Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica (ETSIA),  
Universidad de Sevilla.*

\* [mccgalan@irnase.csic.es](mailto:mccgalan@irnase.csic.es)

**Resumen:** Se ha comprobado la eficacia de formulaciones desarrolladas mediante complejos surfactante-sepiolita en la reducción de la lixiviación del herbicida mesotriona. Entre las formulaciones desarrolladas se ha escogido aquella que presentaba un perfil de liberación más lento en ensayos *in vitro*. Al aplicarse en columnas de suelo se observó una lixiviación del herbicida y acumulación con la formulación comercial en los segmentos inferiores a diferencia de la formulación desarrollada, que se correlacionaba con un incremento de la bioeficacia en los segmentos superiores. En experimentos en parcelas de campo, a diferencia de la formulación comercial, no se observó un rebrote de las malas hierbas al usar la formulación desarrollada.

**Palabras clave:** Formulación de Liberación controlada, plaguicidas, sepiolita, bioactividad, lixiviación.

**Summary: *Synthesis and efficiency of slow release formulations of the herbicide mesotrione.*** The bioefficacy of developed formulations based on surfactant-sepiolite complexes for reduced leaching of the herbicide mesotrione was tested. The formulation with a slower release pattern in *in-vitro* experiments was chosen for soil column and field experiments. In soil columns, the commercial formulation was leached and accumulated in the lower segments unlike the synthesized formulation, with a higher amount retained in the upper segments which was also correlated with a higher bioefficacy. In field experiments, a regrowth of weeds with the clay-based formulation was not observed, unlike the commercial formulation.

**Keywords:** Slow release formulation, pesticides, sepiolite, bioactivity, lixiviation.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de acuíferos y aguas superficiales por agroquímicos es un hecho creciente debido al gran consumo de productos fitosanitarios. Una aproximación para reducir su impacto consiste en el desarrollo de formulaciones que provean una liberación lenta del ingrediente activo (*i.a.*), de forma que esté durante un mayor tiempo en la capa superior del suelo, que es la de interés fitosanitario, y a unas concentraciones que permitan el control de la plaga. En este trabajo se ha estudiado la eficacia de dos formulaciones de liberación lenta (FLLs) del herbicida mesotriona desarrolladas mediante la encapsulación de dicho herbicida (como producto técnico 99,9% *i.a.*) en micelas formadas por dos surfactantes comerciales (B048, ET15), y la posterior adsorción de las micelas cargadas en un mineral de arcilla (sepiolita) (Galán-Jiménez et al., 2013). Se han estudiado las propiedades de liberación del *i.a.* de las formulaciones preparadas, así como la reducción en la lixiviación y bioactividad de las FLLs en comparación con la formulación comercial (FC).

El objetivo de este trabajo es comprobar la eficacia de formulaciones desarrolladas del herbicida mesotriona que sean medioambientalmente más aceptables que la formulación comercial, mediante ensayos de laboratorio y de campo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La mesotriona, *i.a.* utilizado en las formulaciones sintetizadas, tiene una actividad herbicida pre-emergente y post-emergente que actúa sobre malezas de hoja ancha (dicotiledóneas). Resulta selectiva en maíz en cuyo cultivo controla hierbas de hoja ancha anuales en post-emergencia de las mismas, y alguna monocotiledónea (ciperáceas, gramíneas).

Las dos formulaciones sintetizadas presentaban contenidos del ingrediente activo diferentes: la denominada FLL-1, basada en el surfactante ET15, poseía un contenido de *i.a.* del 16% mientras que la FLL-2, basada en B048, tenía un menor contenido (6%). La FC presentaba un contenido de *i.a.* del 10 %.

Los estudios de liberación en agua se realizaron usando un aparato de solución con paletas rotatorias. La concentración de *i.a.* del herbicida utilizado en la liberación de las formulaciones fue 10 mg L<sup>-1</sup>. Se adicionaron primero 490 mL de agua desionizada en cada vaso de liberación y a continuación se sumergió una bolsa de diálisis que contenía en 10 mL de agua con 5 mg de *i.a.* Se tomaron muestras del herbicida liberado a intervalos de tiempo de 0 a 96 horas, se filtraron a través de membranas 0,2 µm PTFE y se analizaron los datos por HPCL-UV. Para obtener las

curvas de liberación de *i.a.* de cada formulación se representaron los datos en forma de porcentaje acumulado de *i.a.* frente al tiempo (h).

La eficacia de la reducción en la lixiviación de las formulaciones se determinó mediante experimentos de movilidad en columnas de suelo que se podían separar fácilmente en segmentos de 3 cm. Se esparcieron uniformemente en la superficie 3 mL de suspensión de cada formulación a una dosis de 0,1 kg *i.a.* ha<sup>-1</sup> de mesotriona. Los experimentos en columnas de suelo se realizaron por triplicado. Se añadió agua destilada equivalente a 70 mm de lluvia desde la parte superior de la columna en dos porciones, dejando al suelo equilibrar durante 24 h entre cada adición. Se analizó el herbicida por HPLC-MS.

Además se estudió la bioactividad de las formulaciones en cada segmento de las columnas, se utilizó el suelo contenido en las mismas tras el estudio de lixiviación. Se transfirieron 40 g de suelo de cada segmento a pequeñas macetas de plástico. Posteriormente, en ambos casos, se trasplantaron 10 plántulas de girasol (*Helianthus annuus*) después de aparecer la primera hoja verdadera, sembradas previamente en condiciones hidropónicas. Se mantuvieron en una cámara climática a 25±1°C durante 10-15 días, regando periódicamente para mantener la humedad. Se evaluó la medida del efecto blanqueante sobre las plantas de girasol después de 10-15 días. La intensidad del blanqueo se determinó midiendo el contenido de clorofila de las plantas, y se calculó el porcentaje de inhibición comparándolo con el contenido en clorofila de la muestra control.

Por último, se realizaron experimentos de campo en un cultivo de maíz. Se realizó en la campaña 2011- 2012 en una finca que se ubica en el Término Municipal de Lebrija (Sevilla, España) (36° 55' N, 6° 04' O). El maíz fue sembrado el 6 de marzo 2012 con una sembradora *John Deere serie 1700*, a 4 cm de profundidad, 75 cm de distancia entre líneas, y 14 cm de distancia entre plantas. El abonado de fondo se efectuó en el momento de la siembra, a 300 kg ha<sup>-1</sup> de fórmula completa NPK (8-24-8). Posteriormente, a los 30 y 42 días después de la siembra, se realizó un reabono con urea (46%) (100 kg ha<sup>-1</sup>) y nitrato amónico (33,5%) (100 kg ha<sup>-1</sup>). A determinados tiempos tras la aplicación de las formulaciones (10, 30 y 180 días), se tomaron muestras de suelo de cada parcela a diferentes profundidades (0-10, 10-20 y 20-30 cm). La cantidad de agua acumulada aportada al suelo, por las precipitaciones y por el riego, a los 10, 30 y 180 días después del tratamiento herbicida fue de 2,6 mm, 33,8 mm y 709,8 mm, respectivamente. El diseño establecido fue de bloques al azar con cuatro repeticiones. Los tratamientos bajo estudio se aplicaron el 12 de abril de 2012. También se reservaron 4 parcelas como control en las que no se aplicó ningún tratamiento con mesotriona.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estas dos formulaciones de mesotriona (FLL-1 y FLL-2) presentaron una liberación más lenta en comparación con el producto técnico (Figura 1). Únicamente se estudió la formulación de mesotriona de la que se obtuvo el mayor porcentaje de *i.a.*, un  $15,8 \pm 0,8$  (FLL-1) y de liberación más lenta, denominada FLL-1.

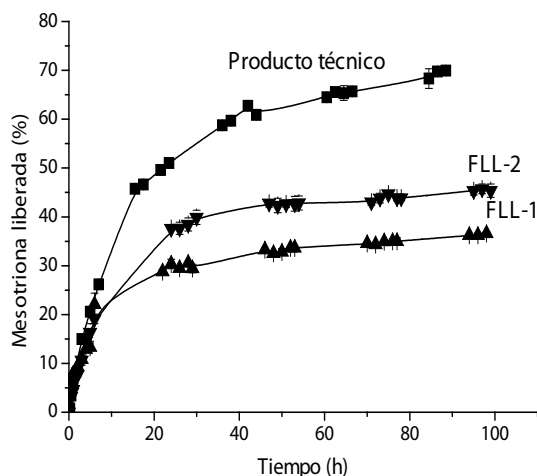


Figura 1. Liberación *in vitro* de las formulaciones de mesotriona.

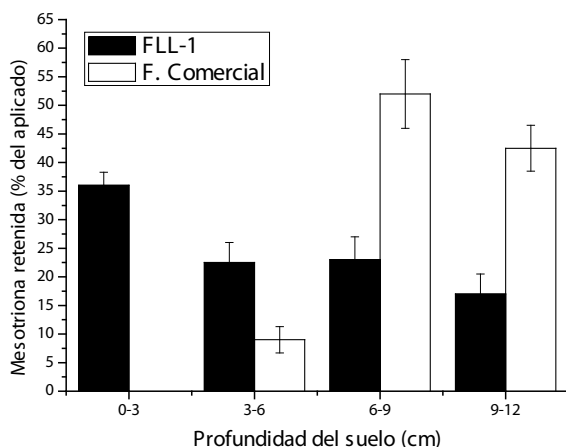


Figura 2. Porcentajes de mesotriona retenidos tras 70 mm de lluvia en columnas de suelos en función de la profundidad en experimentos de lixiviación.

En los estudios de lixiviación en columnas (Figura 2) se observó un mayor porcentaje de mesotriona retenida en los segmentos superiores cuando se usó la FLL-1, lo que indicó una reducción importante en la lixiviación con respecto a la formulación comercial (FC), ya que de ésta se lixivió la mayor parte a los anillos inferiores de la columna. Además, los resultados de los estudios de bioactividad (Figura 3) indican que se obtuvo mayor porcentaje de inhibición de la clorofila con la FLL-1 en los segmentos superiores mientras que se observó la tendencia opuesta en los anillos más profundos. Por tanto, ambos estudios, de lixiviación y bioeficacia se corresponden (Figura 2 y Figura 3).

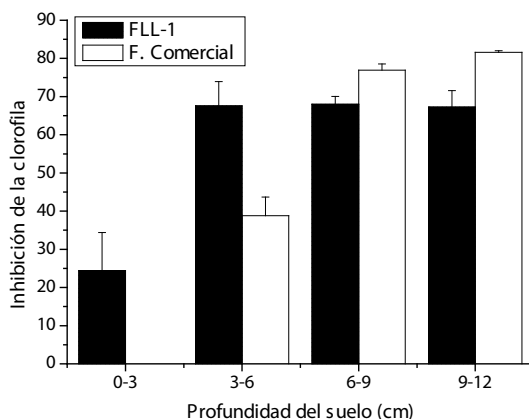


Figura 3. Porcentajes de inhibición de la clorofila en plantas de girasol tras 70 mm de lluvia en columnas de suelos en función de la profundidad en experimentos de lixiviación.

En el muestreo realizado después de 10 días del tratamiento con el herbicida (Tabla 1) la distribución de mesotriona proveniente de las distintas formulaciones en el perfil del suelo no fue igual en todas las profundidades estudiadas. Se observó una cantidad del 41,6% de la mesotriona aportada por la FLL-1 en la primera capa (0-10 cm), que era significativamente mayor si la comparamos con el 6,4% de la comercial a dosis de campo. En la siguiente capa (10-20 cm), la acumulación de herbicida fue mayor cuando se empleó la FLL-1 (28,5%) que para la FC (9,2%). Pero las cantidades retenidas en la capa más profunda analizada (20-30 cm) mostraron que la mayor parte de producto de la FC se había lixiviado, encontrando un porcentaje del 21% a esta profundidad. Esto marcó una gran diferencia con la FLL-1, ya que su mayor porcentaje se encontraba en la primera capa (0-10 cm) analizada (Galán Jiménez, 2015).

También es de destacar la pérdida del 63,4% de mesotriona en los 30 cm del suelo en profundidad tan solo después de 10 días de su aplicación al emplear la FC en comparación con una pérdida de solo 13,5% al

emplear la FLL-1. La mayor parte de la mesotriona ha debido perderse por lixiviación hasta profundidades del suelo mayores de 30 cm, en donde ya no puede ejercer su efecto herbicida contra las malas hierbas, con la posibilidad añadida de la posible contaminación de aguas subterráneas poco profundas.

**Tabla 1. Distribución de mesotriona a lo largo del perfil del suelo, tras 10, 30 y 180 días de tratamiento, expresada como porcentaje de la cantidad total aplicada.**

Días		Profundidad del suelo			Total extraído
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	
10	FC	6,4 ± 4,8	9,2 ± 4,2	21,0 ± 3,7	36,6 ± 12,7
	FLL-1	41,6 ± 9,2	28,5 ± 1,8	16,0 ± 6,2	86,5 ± 17,2
30	FC	1,2 ± 1,0	4,7 ± 1,0	20,4 ± 4,8	26,3 ± 6,8
	FLL-1	1,9 ± 0,3	8,7 ± 2,9	5,7 ± 2,8	16,3 ± 6,0
180	FC	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,03	0,7 ± 0,03	1,8 ± 0,46
	FLL-1	0,6 ± 0,3	0,4 ± 0,07	0,3 ± 0,07	1,3 ± 0,44

FC = Formulaci3n Comercial.

FLL= Formulaci3n de liberaci3n lenta.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigaci3n ha recibido financiaci3n a trav3s de los proyectos CMT2009-07425 (MEC) cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y el Proyecto Bilateral Hispano-Argentino PRI-PIBAR-2011-1393 (MINECO-MINCYT). Carmen Gal3n agradece la beca Predoctoral disfrutada y asociada al Proyecto de Excelencia P09-RNM-4581.

## BIBLIOGRAFÍA

GAL3N-JIM3NEZ MC, MISHAEL YG, NIR S, MORILLO E & UNDABEYTIA T (2013) Factors affecting the design of slow release formulations of herbicides based on clay surfactant systems. A methodological approach. *Plos one* 8, e59060.

GAL3N JIM3NEZ MC (2015) *Uso de complejos de sepiolita con agentes solubilizantes de herbicidas en el dise1o de formulaciones de liberaci3n controlada*. PhD tesis, Universidad de Sevilla, Sevilla, Espa1a.