

APLICACIÓN DE NUEVOS TENSIOACTIVOS AMIGABLES CON EL AMBIENTE EN FORMULACIONES DE PLAGUICIDAS

APPLICATION OF ECO-FRIENDLY NEW SURFACTANTS IN PESTICIDE FORMULATIONS

Mariano Castro, Carlos Ojeda y Alicia Fernández Cirelli (Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Unidad Ejecutora UBA-CONICET de Investigaciones en Producción Animal [INPA])

Resumen

El crecimiento de la población mundial permite proyectar para el año 2050 un número de habitantes estimado en 9.000 millones de personas. Un problema central será satisfacer la demanda de alimentos. Las ciencias agronómicas y sus distintas disciplinas deberán brindar las herramientas necesarias para incrementar, de manera eficiente y sustentable, la producción de agroalimentos. La lucha contra las plagas a través del empleo de plaguicidas amigables con el ambiente resultará fundamental para el desarrollo de la actividad agropecuaria. Los tensioactivos presentes en la mayoría de las formulaciones de plaguicidas son esenciales para potenciar la eficiencia biológica de los ingredientes activos, por medio del aumento de la estabilidad de los compuestos en solución o suspensión, y debido a las mejoras en propiedades tales como adherencia, distribución, estabilidad e incorporación en sitios de unión específicos. Generalmente, la selección de estos compuestos como coadyuvantes no tiene en cuenta el impacto ambiental que pueden generar por sus aplicaciones en formulaciones de plaguicidas. El presente proyecto tiene por objeto el desarrollo de nuevas formulaciones de plaguicidas que utilicen como coadyuvantes tensioactivos amigables con el ambiente y su posterior evaluación de las propiedades interfaciales, toxicológicas y de adsorción en distintos sustratos sólidos.

Palabras clave: coadyuvantes, tensioactivos, agroquímicos.

Abstract

World population is projected to continue increasing into the next century. Population growth is assumed to follow the UN medium projection leading to about 10 billion people by 2050. A central question is how global food production may be increased to provide for the coming population expansion. Agronomic sciences and their different disciplines should be able to supply solution in order to increase food production. Against this background, the fight against pests and weeds through eco-friendly pesticides is of paramount importance within the modern agricultural activity. Surface active agents or surfactants present in most of agrochemical formulation are essential for its preparation and maintenance of long-term physical stability, but also to enhance biological performance of the agrochemical. Most active ingredients used in agrochemical formulations are water-insoluble compounds. The obvious reason for adding surfactants is to enable the spray solution to adhere to the target surface, and spread over it to cover a large area. The aim of this project is develop new eco-friendly surfactants to apply in agrochemical formulation. Interfacial, adsorption and toxicological properties will be evaluated in different agrochemical formulation. The best formulations will be evaluated in field trials.

Keywords: adjuvants, surfactants, pesticides.

Este proyecto, elaborado por la Unidad Ejecutora UBA-CONICET de Investigaciones en Producción Animal (INPA), se desarrolla en el marco de la primera edición de los Premios Senasa a la Investigación, Transferencia y Comunicación 2014, convocatoria en la cual ha resultado galardonado. Los principales aspectos del proyecto pueden sintetizarse en el diseño de nuevos tensioactivos amigables con el ambiente y en la preparación de nuevas formulaciones con los tensioactivos diseñados que permitan mejorar el perfil toxicológico de estas.

Relevancia y justificación del proyecto

Las formulaciones de plaguicidas empleadas en la actualidad presentan propiedades toxicológicas debido no solo a sus ingredientes activos, sino también a los coadyuvantes utilizados para su elaboración. En muchos casos los coadyuvantes empleados, por ejemplo en las formulaciones de glifosato, aumentan de manera determinante la toxicidad del compuesto. Por lo tanto, la persistencia de los coadyuvantes en el ambiente puede traer serios problemas en todas las áreas donde se realiza algún tipo de actividad agropecuaria. El presente proyecto tiene por objeto el desarrollo de nuevas formulaciones de plaguicidas, utilizando como coadyuvantes tensioactivos amigables con el ambiente y su posterior evaluación de las propiedades interfaciales, toxicológicas y de adsorción en distintos sustratos sólidos. Las formulaciones con mejores propiedades serán evaluadas a través de pruebas de campo.

Introducción

La lucha contra las plagas posee una importancia capital para la actividad agropecuaria moderna. Durante las últimas décadas, el avance en el desarrollo de nuevos ingredientes activos produjo un enorme incremento de los rendimientos por hectárea de los diferentes cultivos, estos valores continúan incrementándose año tras año a través de la incorporación de nuevas tecnologías.

Una de las formas de mejorar los rendimientos de los cultivos, y sobre todo hacer el proceso más sustentable con el ambiente, es a través de la incorporación efectiva de los principios activos utilizados en la industria agropecuaria. De la cantidad total de plaguicidas aplicados para el control de plagas, únicamente una muy pequeña parte (< 0,1 %) realmente alcanza el sitio de acción (Pimentel, 1995).

La acción de los biocidas o plaguicidas en el ambiente es notablemente mejorada mediante la incorporación de agentes tensioactivos utilizados como coadyuvantes a las distintas formulaciones elaboradas, debido a que la disminución de la tensión superficial provocada por estos agentes colabora con la distribución y penetración de los principios activos en los lugares deseados (Green *et al.*, 2007). Entre los biocidas más destacados se encuentran los insecticidas, fungicidas y herbicidas.

Paradójicamente, la selección de estos compuestos como coadyuvantes en general no tiene en cuenta el impacto ambiental que pueden generar sus aplicaciones en formulaciones de plaguicidas. Por lo anteriormente

descripto, existen grandes oportunidades de seleccionar nuevos tensioactivos amigables con el ambiente, para desarrollar nuevas formulaciones de plaguicidas que produzcan los efectos deseados minimizando los perjuicios para el ambiente y, de esa forma, maximizar la eficiencia de estos productos (Castro *et al.*, 2013a; Castro *et al.*, 2013b).

Objetivo general

El presente proyecto tiene por objeto el desarrollo de nuevas formulaciones de plaguicidas utilizando como coadyuvantes tensioactivos amigables con el ambiente y su posterior evaluación de las propiedades interfaciales, toxicológicas y de adsorción en distintos sustratos sólidos. Las formulaciones con mejores propiedades serán evaluadas a través de pruebas de campo.

Objetivos específicos

- Realizar un detallado relevamiento del estado del arte.
- Estudiar los ingredientes activos más utilizados en la actividad agropecuaria para el control de plagas.
- Analizar las propiedades físico-químicas y toxicológicas de los ingredientes activos estudiados.
- Estudiar los tensioactivos amigables con el ambiente.
- Analizar las estructuras adecuadas y balances hidrofílico lipofílico (HLB) de los tensioactivos amigables con el ambiente.
- Diseñar las formulaciones con los ingredientes activos y tensioactivos seleccionados cumpliendo con las normas de calidad que exige el mercado de plaguicidas (normas CIPAC - Collaborative International Pesticides Analytical Council).
- Evaluar las propiedades interfaciales de las formulaciones desarrolladas.
- Evaluar la adsorción y persistencia de las formulaciones desarrolladas en distintos sustratos sólidos.
- Estudiar posibles sinergismo y antagonismo de los distintos coadyuvantes empleados en las formulaciones.
- Evaluar los efectos toxicológicos de las fórmulas desarrolladas.
- Realizar pruebas de campo con las formulaciones seleccionadas.

Resultados esperados

- Registro de tensioactivos amigables con el ambiente aplicables a formulaciones de agroquímicos.
- Registro de las propiedades interfaciales, toxicológicas y de adsorción de los tensioactivos seleccionados.
- Creación de formulaciones de plaguicidas de alta eficacia y mínimo impacto ambiental.
- Registro de los ensayos de laboratorio y de campo realizados.

Actividades principales

Desarrollo de formulaciones de plaguicidas

Los tipos de formulaciones por desarrollar en el presente plan de trabajo incluyen los concentrados emulsionables (EC), las soluciones líquidas (SL) y los gránulos dispersables en agua (WG). Para el desarrollo de estos tipos de formulaciones se utilizarán los ingredientes activos más usados en la agricultura.

Las formulaciones diseñadas con los ingredientes activos y tensioactivos seleccionados cumplirán con las normas de calidad que exige el mercado de plaguicidas (normas CIPAC).

El detalle de las normas CIPAC para utilizar es el siguiente:

- Aguas para evaluación de las formulaciones según norma CIPAC MT 18.
- Características de los concentrados emulsionables según norma CIPAC MT 36.
- Estabilidad de almacenamiento de las formulaciones desarrolladas de acuerdo con normas CIPAC MT 39 y MT 46.
- Persistencia de espuma de los formulados de acuerdo con norma CIPAC MT 47.
- Ensayos de humectación de formulados de acuerdo con norma CIPAC 53 y ensayo Draves, norma del Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) 25582.

Estudio de las propiedades interfaciales y de adsorción de las formulaciones de plaguicidas diseñadas

El análisis de las propiedades interfaciales de las formulaciones desarrolladas permitirá determinar la relación entre la capacidad de disminuir la

tensión superficial y la actividad agronómica de las formulaciones.

Serán determinadas las siguientes propiedades interfaciales y de agregación:

Concentración micelar crítica (cmc).

Medición de eficiencia en la adsorción (pC_{20}).

Parámetros termodinámicos de adsorción.

La disminución de la tensión superficial o interfacial es la propiedad más simple de detectar en una solución que posee un tensioactivo y depende del reemplazo de moléculas de solvente por moléculas de tensioactivos en la superficie, produciéndose un exceso de concentración de tensioactivo. Se graficará la curva de tensión superficial versus $\log C$, y se determinarán las propiedades interfaciales anteriormente mencionadas. La propagación de error de la curva de cada compuesto se realizará por el método de cuadrados mínimos. El cálculo de propagación de error de cada propiedad será realizado a partir de las ecuaciones anteriormente descriptas.

Isotermas de adsorción

Se denomina adsorción al proceso por el cual una molécula (adsorbato) es retenida por interacción atractiva sobre una superficie sólida (adsorbente). La absorción es un proceso que implica penetración de las moléculas de adsorbato dentro del sólido. A veces, la diferencia entre ambos fenómenos no es nítida. Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie en función del material presente en la disolución. Las isotermas de adsorción se usan con frecuencia como modelos experimentales y se obtienen a partir de datos de medida por medio de análisis de regresión. Las isotermas obtenidas en el presente proyecto se ajustarán a modelos de tipo general, basados en esquemas de interacción en la superficie, tales como la isoterma de Langmuir o Freundlich.

Determinación de isotermas de adsorción

Para estudiar la distribución en distintos sustratos sólidos se realizarán los ensayos de adsorción de las formulaciones de plaguicidas en los sustratos seleccionados. El área de superficie específica total (S_w) se medirá por el método de adsorción de agua a temperatura ambiente. El área de superficie externa (SN_2) se determinará por el método BET.

Determinación de respuesta a diferentes formulaciones de plaguicidas en diferentes poblaciones de *Chenopodium album*

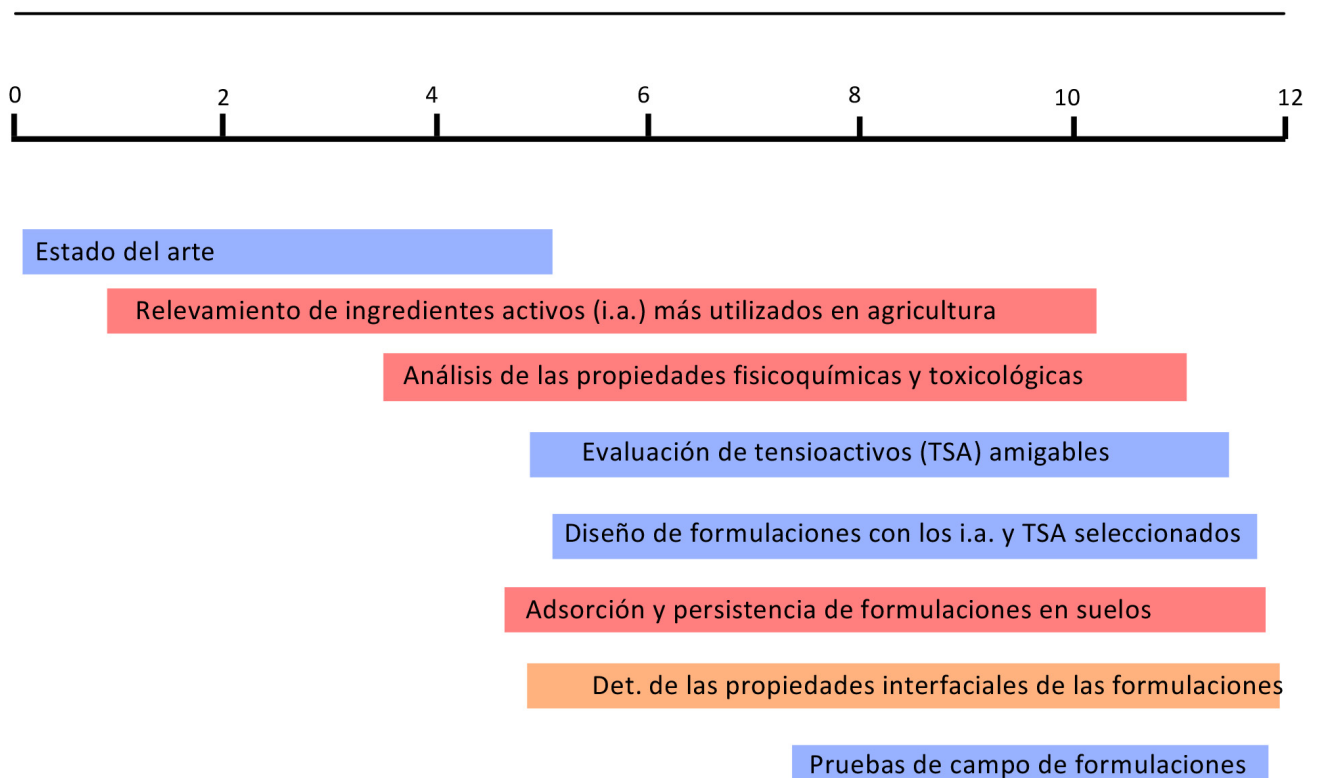
Se cosecharán semillas de individuos de *C. album* en diferentes lotes (poblaciones) de producción de soja del área Alberti. Con dichas semillas, se generarán plántulas que serán tratadas con un gradiente de dosis de diferentes formulaciones, por ejemplo de glifosato. Se prevé desarrollar el experimento con un total de cuatro poblaciones.

El diseño experimental para cada población será un factorial de 3 formulaciones del ingrediente activo seleccionado, por ejemplo glifosato, x 6 dosis (0x, 0,25x, 0,5x, 0,75x, 1x 2x) x 4 repeticiones. Cada población corresponde a un sitio productivo diferente y cada unidad experimental será una maceta de 20 x 30 cm, aproximadamente, con dos a tres individuos.

Las plántulas se generarán a partir de semillas pregerminadas en laboratorio que serán transplantadas a las correspondientes macetas. La aplicación se realizará con mochila accionada a gas carbónico en un estado de crecimiento de 50 a 60 cm de altura de la maleza de acuerdo con las recomendaciones de uso. Se efectuarán mediciones de control visual (20, 40, 60 DDA), supervivencia y biomasa (40 y 60 DDA) y fecundidad.

El mismo diseño experimental se propone para otras especies que evidencien respuesta variable a las diferentes formulaciones tales como *Conyza bonariensis*, *Viola arvensis*, etcétera.

Cronograma de Actividades



Sostenibilidad

La obtención de este premio permitirá desarrollar en el Instituto de Producción Animal una nueva línea de investigación de protección vegetal, que posibilitará mejorar la calidad e inocuidad alimentaria reforzando el compromiso que tiene este instituto en los temas relacionados con la protección del ambiente.

Las formulaciones innovadoras de plaguicidas y coadyuvantes desarrolladas se podrán aplicar a varios sistemas de ingredientes activos de agroquímicos y permitirán, según las características del ingrediente activo, disminuir la categoría de toxicidad del plaguicida estudiado. Estos resultados serán transferibles a los sistemas productivos de manera inmediata, cumpliendo así con los lineamientos definidos en el Plan Estratégico Agroalimentario y Agroindustrial y el Plan Estratégico Industrial Argentina 2020.

Por último, es necesario destacar los recursos humanos y la infraestructura con que cuenta el Instituto de Producción Animal, lo que asegura la continuidad del proyecto una vez iniciado.

Bibliografía

- Castro, M. J.; Ojeda, C. y A. Fernández Cirelli (2013a), “Surfactants in Agriculture”, en Lichtfouse, Eric; Schwarzbauer, Jan y Springer Didier Robert, *Environmental Chemistry for a Sustainable World Volume 3: Green Materials for Energy, Products and Pollutant Management* [en línea]. Disponible en: <www.fvet.uba.ar/centros/ceta_publicaciones.php>.
- Castro, M. J.; Ojeda, C. y A. Fernández Cirelli (2013b), “Advances in Surfactants for Agrochemicals” [en línea]. Disponible en: <www.fvet.uba.ar/centros/ceta_publicaciones.php>.
- Green, J. M. y G. B. Beestman (2007), “Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology”, *Crop Protection* N.º 26, pp. 320-327 [en línea]. Disponible en: <www.top25.sciencedirect.com/subject>.
- Pimentel, D. (1995), “Amounts of pesticides reaching the target pests: environmental impacts and ethics”, *Journal of Agriculture Environ Volume* 8, pp. 17-29 [en línea]. Disponible en: <www.wtv-zone.com/infchoice/drift.html>.