



Facultad de Ciencias Agrarias



Universidad Nacional del Nordeste

Trabajo Final de Graduación
Modalidad Tesina

Tema:

**“Estudio de la volatilidad de distintas formulaciones de
herbicidas hormonales”**

Pasante: CINAT Osvaldo, Omar

Director: Ing. Agr. José Ramón Tarragó

2018

Estudio de la volatilidad de distintas formulaciones de herbicidas hormonales

Resumen

La volatilidad es el pasaje del estado líquido a gaseoso y en los agroquímicos conlleva un riesgo por los daños ambientales y económicos que puede producir. El conocimiento del grado de volatilidad de los diferentes herbicidas hormonales y sus formulados a partir de diferentes superficies permitiría tomar una decisión al momento de elegirlos. El objetivo del presente trabajo fue conocer la volatilidad de distintas formulaciones de herbicidas reguladores del crecimiento utilizando tomate (*Solanum lycopersicum* L.) como planta indicadora. Los ensayos se realizaron en cajas de polietileno transparente de 100 µm de espesor colocando en su interior una maceta con tres plantas de tomate. Los productos ensayados fueron 2,4-D en sus formulaciones sal amina, sal glicosamina, éster, ácido (nanotecnología) y Dicamba en su forma ácida y salina en distintas superficies siendo estas: 1) papel de filtro; 2) suelo; ó 3) en forma libre siempre con un volumen de 3 ml de solución. Los resultados se evaluaron mediante una escala visual a partir del inicio del experimento y cada 3 días hasta el día 12. Al final del experimento se tomó el peso seco particionado en tallos y hojas, calculándose la relación tallo/hoja. El calentamiento en el interior de las cajas duró alrededor de 30 minutos y las temperaturas alcanzadas variaron entre 44°C y 58°C. La formulación éster del 2,4-D fue la que mayor volatilidad presentó en las tres superficies ensayadas con valores entre 25 a 35 % de afectación y disminución en el peso seco remanente. Mientras que las formulaciones sal amina y ácida del 2,4-D mostraron baja volatilidad (1,66 y 5 % de afectación respectivamente) únicamente desde el suelo. El dicamba en formulación salina mostro algún grado de volatilidad (20,8 % afectación) únicamente desde la superficie libre. Las formulaciones salinas y la nanotecnología (forma ácida) presentaron baja volatilidad lo que estaría asociado a una presión de vapor inferior a 1×10^{-10} .

Palabras claves: 2,4-D; Nano-tecnología; Dicamba.

Antecedentes

Se denominan herbicidas hormonales o reguladores de crecimiento a compuestos orgánicos de origen natural o sintético, que estando presente en pequeñas concentraciones puede causar modificaciones en el crecimiento y/o desarrollo de las plantas, pudiéndose clasificar en tres grupos según el ácido del cual derivan 1) ácidos fenólicos; 2) benzoicos y 3) picolínicos (Arregui y Puricelli 2016).

Los herbicidas hormonales controlan selectivamente a malezas latifoliadas, también llamadas de hoja ancha, anuales y perennes. Entre ellos, los fenólicos controlan mejor especies de familias Brassicáceas mientras que los picolínicos tienen mejor comportamiento frente a Polygonáceas (Kogan y Perez 2003).

Los herbicidas fenólicos pueden formularse bajo la forma de sales y de ésteres con algunas diferencias en la eficacia y otros aspectos relacionados a las mismas (García Torres Luis y Fernández-Quintanilla 1991). Desde el punto de vista de la eficiencia, las formulaciones éster suelen brindar mejor control de malezas que las formulaciones salinas, debido a que penetran más fácilmente por la cutícula al ser compuestos poco polares, y las aguas con elevado contenido de sales no las afectan. Si bien lo mencionado anteriormente es una ventaja, este tipo de formulaciones presenta mayor volatilidad que las formulaciones salinas y, por lo tanto, son más susceptibles a la deriva por volatilidad (Puricelli y March 2014).

La volatilidad es el proceso por el cual una sustancia (en este caso un herbicida) cambia su estado, pudiendo pasar de líquido o sólido a gaseoso y moverse en fase de vapor hacia otro sitio alejado del blanco u objetivo de la aplicación (Bedmar y Gianelli 2014). Entre los factores que determinan la capacidad de volatilización de un agroquímico se encuentran los dependientes del ambiente y los que dependen de la formulación. Entre los factores ambientales que condicionan una mayor

tasa de volatilidad están la temperatura y la humedad, por lo que a mayor temperatura y menor humedad mayor será la magnitud de la volatilidad de un determinado agroquímico si es que la posee (Bedmar y Gianelli 2014).

El tipo de formulación sin duda es fundamental a la hora de conferirle mayor, menor o nula volatilidad a un determinado agroquímico. En este sentido las formulaciones ésteres del ácido 2,4-D tendrán mayor volatilidad cuanto más corta sea la cadena de alcohol utilizado para su formación. Por lo contrario las formulaciones salinas o los ácidos formulados por nanotecnología presentarán escasa o nula volatilidad (Tarragó et al 2005; Herold et al 2006). La presión de vapor es una medida que determina la capacidad de volatilización de un agroquímico considerándose que los productos que poseen una presión de vapor a 25 °C mayor a 1×10^{-3} son los que tiene mayor propensión a la volatilidad (Bedmar y Glanelli 2014).

La interacción con la superficie en la cual entra en contacto el herbicida (aguas superficiales, suelo, superficie de plantas y atmosfera) tendrá un efecto en la volatilidad (Bedos, et al 2002). En este sentido la volatilidad desde el suelo, se incrementará conforme aumenta el contenido de arena respecto a las arcillas o partículas finas, mientras que otros factores, como el pH o la densidad aparente del suelo pueden afectar indirectamente la volatilidad de los pesticidas del suelo. En cambio la volatilización de los plaguicidas de las superficies de las plantas es de mayor magnitud a la que ocurre desde la superficie del suelo y puede producirse muy rápidamente después de la aplicación (Taylor y Spencer 1990; Bedos, et al 2002).

Las consecuencias de la volatilidad de los herbicidas son hechos de gravedad por los daños ambientales y económicos que son capaces de producir. El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es un herbicida hormonal, fenóxi derivado, que fue introducido en el año 1954 como el primer herbicida sistémico y selectivo para el control de malezas de hoja

ancha (Dicotiledóneas) en cultivos de cereales, siendo ampliamente usado en la actualidad (Ware 2004). Estos herbicidas pueden formularse bajo las fórmulas de sales y ésteres. Las formulaciones salinas presentan baja o nula volatilidad mientras que los ésteres la presentan en diferentes magnitudes (Taylor y Spencer 1990; Leguizamón 2004; Tarragó, et al 2005). Otros tipos de herbicidas de acción hormonal como el dicamba y triclopir también pueden presentar volatilidad, siendo ésta distinta según la formulación utilizada (Bauerle, et al 2015). En los últimos años se ha introducido al mercado un nuevo tipo de formulación en la cual el 2,4D y el Dicamba se formulan mediante nanotecnología en su forma ácida, la cual tendría baja volatilidad (Herold et al 2016)

La comprensión del grado de volatilidad de los herbicidas hormonales en sus distintos formulados y a partir de diferentes superficies permitiría tomar una decisión de uso atendiendo a esta propiedad del formulado y no únicamente su eficacia y costo.

Objetivos:

Objetivo general:

- Conocer la volatilidad de distintas formulaciones de herbicidas reguladores del crecimiento (hormonales) utilizando tomate (*S. lycopersicum*) como planta indicadora.

Objetivo específico:

- Evaluar las diferencias de volatilidad en distintas superficies.

Materiales y métodos

Para los ensayos se utilizaron plantas de tomate (*S. lycopersicum*), las que se sembraron en macetas y crecieron en condiciones de invernadero hasta el inicio del experimento. Las diferencias de volatilidad entre los ingredientes activos y formulaciones ensayadas se analizaron siguiendo

una modificación del método original de Marth Paul (1949), en cajas de polietileno transparente de 100 µm de espesor, cuyas dimensiones fueron 30 cm de ancho por 48 cm de largo y 40 cm de alto (0,544 m³), utilizándose 7 cajas (una por cada tratamiento).

Dentro de cada caja se colocó una maceta con tres plantas de tomate, las cuales presentaban entre 5 y 8 hojas totalmente expandidas. Las distintas formulaciones de los herbicidas ensayados se pusieron en una placa de Petri en el interior de la caja y junto a la maceta que contenía las plantas de tomate.

La volatilidad de los productos ensayados se evaluó en distintas superficies siendo estas; 1) papel de filtro; 2) suelo; ó 3) en forma libre siempre con un volumen 3 ml de solución. Los productos ensayados fueron evaluados separadamente en cada una de las superficies detalladas anteriormente (Tabla N°1; Figura N°1).

Tabla N°1. Tratamientos con diferentes formulaciones del herbicida 2,4-D.
*Presión de vapor a 25°C expresada en Pascales. **Para el cálculo de la dosis se consideró un volumen de aplicación por hectárea de 80 litros.

Trat N°	Nombre Comercial Principio activo	*Presion De Vapor	Equiv. ácido	**Dosis/8 0 litros	Papel	Suelo	Libre
1	Agua	-	-	-	X	X	X
2	2,4-D Ester (7%)	9,24*10 ⁻⁵	78	600 ml	X	X	X
3	2,4-D Sal Amina (60%)	5,33*10 ⁻⁷	50	900 ml	X	X	X
4	2,4-D Sal glicolamina		-	500 ml	X	X	X
5	Dicamba Sal amina (57,71%)	3,374*10 ⁻⁵	48	300 ml	X	X	X
6	2,4-D Ácido dicloro fenoxiacético (30%)	2,27*10 ⁻⁷	-	750 ml	X	X	X
7	Dicamba ácido (50%)	9,0*10 ⁻⁶	-	300 ml	X	X	X

Una vez puestas las soluciones en las placas de Petri se colocaron estas en el interior de las cajas con las plantas y permanecieron en el interior de la misma hasta que la temperatura se elevó aproximadamente a 60°C. Posteriormente se llevaron las plantas al invernadero donde se evaluó el grado de afectación según una escala visual del 1 al 5, a los 1, 3, 6, 9 y 12 días de iniciado el tratamiento. La temperatura en el interior de las cajas se registró y almacenó mediante la utilización de sensores de temperaturas acoplados a un datalogger (Decagon Device). Para la evaluación de los resultados se utilizó una escala visual del 1 al 5 según grado de afectación (Ver tabla N° 2). A los 15 días de iniciado el ensayo se tomó el peso seco remanente de las plantas correspondiente a cada tratamiento y cada superficie de evaporación, separándose en tallos y hojas para calcular la relación tallo/hoja.

Tabla N°2. Escala según grado de afectación

Grado de afección	Característica del Grado
G1	Planta sana sin síntomas
G2	Plantas con síntomas leves. Hasta un 25 % de la planta afectada
G3	Síntomas graves, tallos deformados y cloróticos en un 50 %
G4	Deformación y clorosis de tallos sin brotación. Muerte retardada y planta afectada en un 75%
G5	Muerte de la planta, 100 % de la planta afectada

Diseño estadístico y análisis de los datos

El diseño del ensayo fue en bloques al azar con tres repeticiones independientes para cada principio activo o formulación y superficie. Las

medias fueron separadas mediante análisis de la varianza (test de Duncan $\alpha = 0,05$) utilizando el software Infostat versión 2015.

Resultados y discusión

En la figura 2 se pueden observar las temperaturas durante el ensayo, y los resultados obtenidos en la evaluación de la volatilidad de los herbicidas y/o formulaciones desde el papel. El calentamiento desde la superficie del papel fue desde los 46°C hasta los 58°C y esto se produjo a los 48 minutos de iniciado el calentamiento de la caja con las plantas en el interior (Figura 2 A-C). La formulación éster del 2,4-D fue el único tratamiento que produjo algún grado de afectación (Figura N°2 D; 3). El grado de afectación observado en este tratamiento (2,4-D Éster) fue de 30% a los 3 días y de 40 % a los 6 días (Figura N°2 D). La evidencia inicial, observada a los 3 días, del efecto producido por el herbicida hormonal volatilizado fue la aparición de epinastia (inclinación hacia abajo de las hojas y tallo) sin perder su coloración verde característica, mientras que las otras formulaciones ensayadas no presentaron síntomas de afectación alguna en la superficie de papel (Figura N°3).

La materia seca residual en gramos por planta, en los distintos tratamientos presentó algunas variaciones. Los tratamientos con 2,4-D en sus formas éster y sal glicolamina, y el dicamba en sus formas salina y ácida presentaron una disminución de la biomasa final en comparación con los tratamientos control y 2,4-D en su forma ácida, mientras que el tratamiento 2,4-D Sal se diferencia únicamente del tratamiento 2,4-D éster (Figura N°2 E).

La relación Tallo/hoja en los distintos tratamientos solo evidenció diferencias significativas en el tratamiento 2,4-D éster el cual presentó un valor mayor respecto al resto de los tratamientos (Figura N°2 F). Si bien en este tratamiento se produjo una disminución del peso seco, el mismo

incrementó la relación tallo/hoja indicando que la acción del herbicida volatilizado desde la superficie del papel afectó mayormente el crecimiento de las hojas respecto al tallo.

Para el ensayo de volatilidad desde el suelo, el calentamiento de los ensayos fue de los 50 °C hasta los 58°C y esto se produjo a los 30 minutos de iniciado el calentamiento de la caja con las plantas en el interior (Figura N°4 A-C).

Los tratamientos que manifestaron efectos de la volatilidad de los herbicidas ensayados fueron 2,4-D en sus formas éster, ácido y sal amina (Figura N°4 D; 5). El % de afectación fue mayor en la formulación éster (31 %) seguida de la formulación ácida (5 %) y con menor afectación se observó la formulación sal amina (1,66 %), mientras que los otros tratamientos no presentaron grado de afectación alguno (Figura N°4 D; 5).

La biomasa solo se afectó significativamente en el tratamiento correspondiente a la formulación éster, mientras que la relación tallo /hoja no fue modificada (Figura N°4 E-F). Al finalizar la toma de datos, las plantas presentaban síntomas de quemado de hojas como consecuencia de las elevadas temperaturas, la duración de las mismas y los síntomas de afectación como consecuencia de la volatilidad de las distintas formulaciones de 2,4-D (Figura N°5). La mayor volatilidad observada desde el suelo respecto a las otras superficies podría estar asociada a que los ensayos en la superficie del suelo se realizaron con mayores temperaturas en las cámaras de calentamiento, debido a que coincidió con días de mayor radiación y temperatura. El aumento en la volatilización con la humedad del suelo puede ser consecuencia de una disminución en el número de sitios de adsorción disponibles en la matriz del suelo (algunos están ocupados por moléculas de agua polares) o debido a que estos sitios de adsorción no son accesibles, debido a la presencia de una película de agua, y que las moléculas de plaguicidas, que tienen baja

solubilidad en agua, no pueden alcanzarlas. De acuerdo con Nash y Bedos, et al (2002), el contenido de agua del suelo parece tener un mayor impacto en los pesticidas no iónicos con bajas presiones de vapor que en los pesticidas con altas presiones de vapor.

Los ensayos para determinar la volatilidad de los herbicidas en su forma libre se desarrollaron con condiciones de calentamiento desde los 42°C hasta los 56°C y esto se produjo en un tiempo de 34 minutos aproximadamente de iniciado el tratamiento con las plantas en el interior (Figura N°6 A-C). Los tratamientos que presentaron grados de afectación fueron el 2,4-D en su forma éster y dicamba en su forma salina (Figura N°6 D). El grado de afectación observado en la formulación 2,4-D éster a los 3 días de iniciado el tratamiento fue del 15% y del 18% a los 6 días, mientras que dicamba en su forma salina presentó un grado de afectación del 8% a los 3 días, 17% a los 6 días y un 20% a los 9 días de realizado el tratamiento (Figura N°6 D). Si bien el grado de afectación fue observado en dos de los tratamientos (2,4-D éster y dicamba), el único tratamiento en el que se pudo evidenciar una disminución estadísticamente significativa de la biomasa final fue el dicamba en su formulación salina (Figura N°6 E). Además, se pudieron observar diferencias significativas en la relación tallo/hoja en los tratamientos 2,4 D en su formulación éster y el dicamba en su forma ácida y salina, presentando un valor más elevado, lo que nos estaría indicando una disminución en el crecimiento de las hojas (Figura N°6 F). Los resultados en el ensayo desde superficie libre, estarían indicando que habría una mayor propensión a la volatilidad respecto al resto de las superficies, considerando que en este ensayo la temperatura no fue tan elevada como en las otras dos superficies ensayadas. Este resultado podría ser debido a que la interacción desde una superficie libre es mínima y las moléculas pasan a su fase de vapor con mayor facilidad (Bedos, et al 2002).

Considerando las tres superficies ensayadas, el 2,4-D en su formulación éster fue la que tuvo mayor grado de volatilidad, lo que estaría relacionado con su mayor presión de vapor (ver tabla 1) respecto a los otros tipos de formulaciones y herbicidas (Bauerle, et al 2015; Sosnoskie, et al 2015).

Conclusiones

El método utilizado permitió evaluar las diferencias en volatilidad de distintas formulaciones de herbicidas hormonales.

La formulación éster del 2,4-D fue la que mayor volatilidad presentó en las tres superficies ensayadas y estaría relacionada a su elevada presión de vapor. Las formulaciones salinas presentan baja volatilidad, la que se incrementa conforme aumenta la temperatura.

Las formulaciones de baja volatilidad, las que incluyen las formas salinas y ácida, serían las adecuadas para minimizar los riesgos de deriva por volatilización pudiéndose usar en nuestra región en la cual se dan altas temperaturas y la presencia de cultivos sensibles como el algodón y el girasol.

La superficie libre presentaría menor resistencia a la volatilidad, respecto al resto de las superficies, posiblemente por la inexistencia de diferentes interacciones.

Bibliografía

- Arregui, M. C., Puricelli, E. 2016. Mecanismos de acción de plaguicidas. 3ra edición Rosario. Pag. 248
- Bauerle, M.J., Griffin, J.L., Alford, J.L., Curry, A.B., Kenty, M.M. 2015. Field evaluation of auxin herbicide volatility using cotton and tomato as bioassay crops. *Weed Technology* 29:185-197.

- Bedmar, F., Gianelli V. 2014. Comportamientos de los herbicidas en suelo. Osvaldo A. Fernández; Eduardo S. Leguizamón; Horacio A. Acciaresi. Malezas e Invasoras de la Argentina. Editorial de la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, p 379.
- Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso E., Gabrielle Benoît. 2002. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants overview. INRA, EDP Sciences 22:21–33.
- García Torres, L., y Fernández-Quintanilla. 1991. Fundamentos sobre malas hierbas y herbicidas. Ediciones mundi-prensa Madrid. 348 Pg.
- Herold, A E., Beardmore, R A., Parrish, S K. 2006. Herbicide microemulsion forming concentrated microemulsions, and methods. United stated Patent Patent N° US 7094735 B2
- Kogan, M. A., Pérez, A. J. 2003. Herbicidas Fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción. Ediciones Universidad Católica de Chile. Pag. 333
- Leguizamón, E. 2004. Herbicidas características y fundamentos de su actividad. Universidad Nacional de Rosario. Editor Vitta Javier I. 86p.
- Marth Paul, C., y Mitchell, J. 1949. Comparative volatility of various forms of 2,4-D. Botanical Gazette 110: 632-636.
- Nash R.G., Comparative volatilization and dissipation rates of several pesticides from soil, J. Agric. Food Chem. 31(1983) 210–217.
- Puricelli, E., March, D. H. 2014. Formulaciones de productos fitosanitarios para la sanidad vegetal. 1era Edición Editorial Rosario- Pag 112.
- Sosnoskie, L.M., Culpepper, A.S. Braxton, L.B. Richburg, J.S. 2015. Evaluating the volatility of three formulations of 2,4-D when applied in the field. Weed Technology 29: 177-184.

- Tarragó, J. R., Fernández, F., Marinich, M. J., Lilles, L. 2005. Estudio comparativo de la volatilidad de dos formulaciones del herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). Reunión de comunicaciones Científicas y Tecnológicas UNNE
- Taylor, A.W., Spencer W.F. 1990. Volatilization and Vapor Transport Processes, in: Pesticides in the Soil Environment. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA 213–269
- Ware, G., Whitacre, D. 2004. The Pesticide book. 6th ed. Capítulo 11Pg 123-137.

Figura N° 1. Cajas de polietileno observándose los ensayos realizados. A) Papel; B) Suelo; C) Libre.

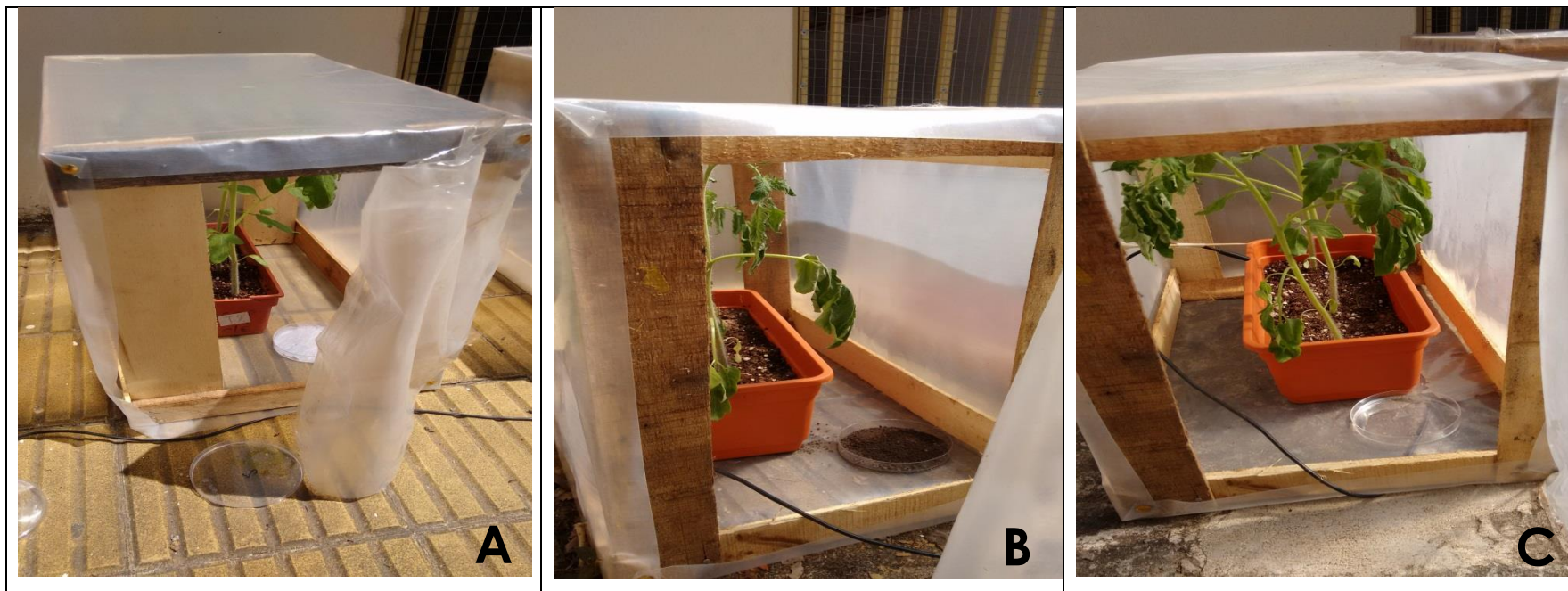


Figura N°2. Volatilidad a partir de superficie papel: A-C; Temperaturas en el interior de la caja en cada una de las repeticiones. D) Respuestas según grado de afectación E) Peso seco remanente F) Relación Tallo/ Hojas. Las barras indican el \pm en error estándar de la media. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas Test de Duncan ($\alpha=0,05$).

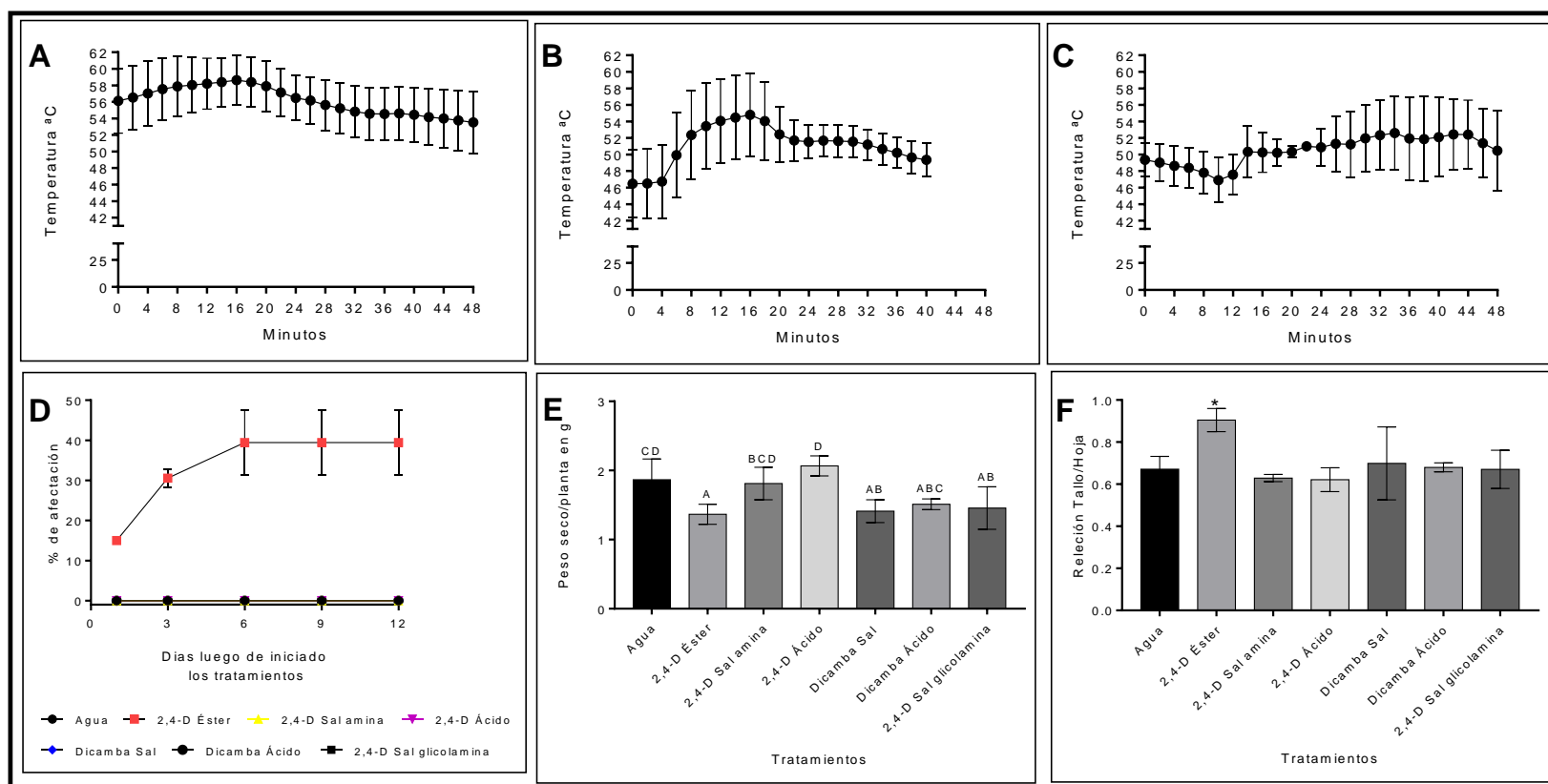


Figura N° 3. Ensayo de volatilidad de herbicidas hormonales y formulaciones en superficie de papel. Estado de las plantas al final de del experimento.



Figura N°4. Volatilidad a partir de superficie suelo: A-C; Temperaturas en el interior de la caja en cada una de las repeticiones. D) Respuestas según grado de afectación E) Peso seco remanente F) Relación Tallo/Hojas. Las barras indican el \pm en error estándar de la media. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas Test de Duncan ($\alpha=0,05$).

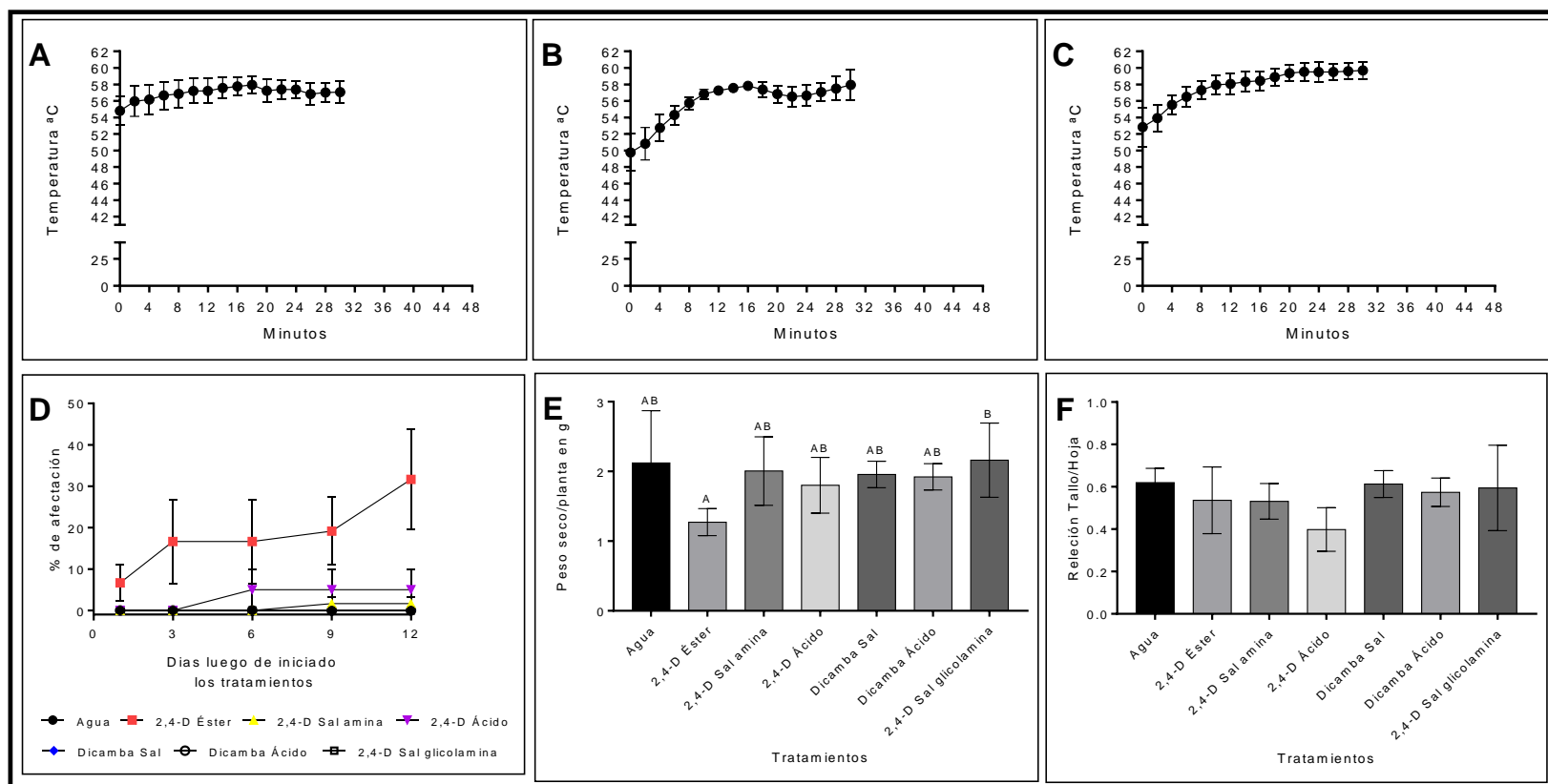


Figura N° 5. Síntomas presentados en los tratamientos realizados en suelo



Figura N°6. Volatilidad a partir de superficie libre: A-C; Temperaturas en el interior de la caja en cada una de las repeticiones. D) Respuestas según grado de afectación E) Peso seco remanente F) Relación Tallo/Hojas. Las barras indican el \pm en error estándar de la media. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas Test de Duncan ($\alpha=0,05$).

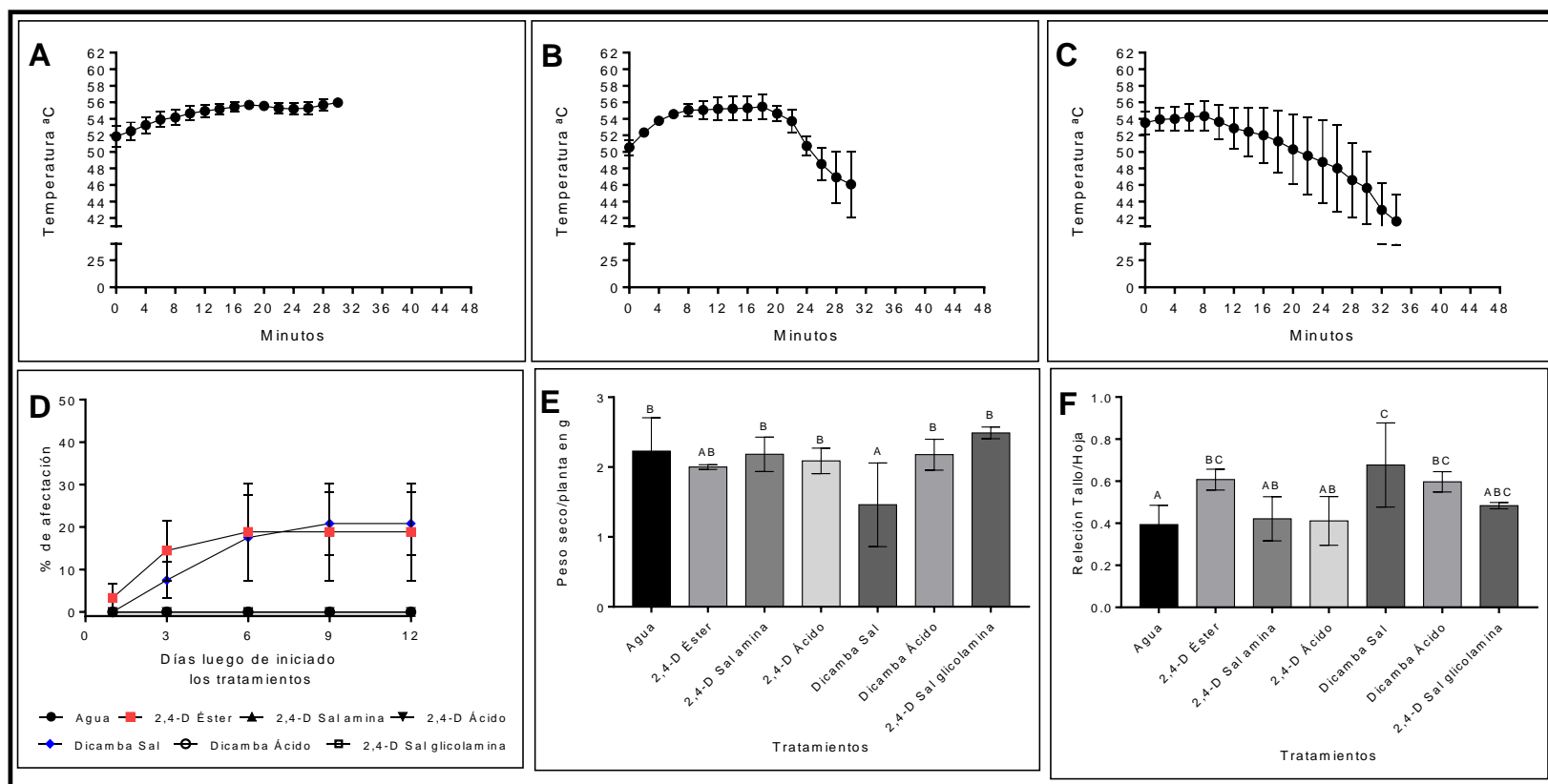


Figura N° 7. síntomas presentados en los tratamientos realizados en superficie libre

