



CHARLA:

CONCEPTOS PARA EL
CORRECTO
EMPLEO DE PLAGUICIDAS

Ing. Agr. Marcelo de la Vega
Ing. Agr. Osvaldo Figueroa

Tanto el comportamiento del plaguicida en el ambiente y la absorción por el organismo biológico objetivo de la aplicación del mismo, dependen no solo de condiciones externas como ser luz, temperatura, lluvia, composición del suelo, materia orgánica, etc. sino también de las características físico químicas del producto, que determinaran su distribución en la planta, suelo, agua, atmósfera y el resto de los componentes vivos del ambiente.

Las principales constantes físicas que permiten reconocer una droga determinada, conocer las vías de degradación y el comportamiento del plaguicida son: punto de fusión, grado de solubilidad en diversos solventes, punto de ebullición, tensión de vapor, constante de la ley de Henry, constante de ionización, coeficiente de partición, coeficiente de distribución del plaguicida en el suelo y materia orgánica y estabilidad de la droga en medio ácido, neutro o alcalino.

Presión de vapor. La podemos definir como la presión a la que a cada temperatura la fase líquida y vapor se encuentran en equilibrio dinámico o bien como la presión del estado de vapor en equilibrio con su fase líquida o gaseosa. Mientras mas alta es la temperatura, la presión del vapor es mayor, porque al elevarse la temperatura, la cantidad de moléculas que tienen la energía suficiente para escapar del líquido aumenta. Su conocimiento es importante para determinar la posibilidad del producto de sufrir una transformación de su estado pudiendo pasar a la atmósfera. Junto a la solubilidad del producto en agua permiten el cálculo de la constante de la ley de Henry que determinará realmente la capacidad del producto de volatilizarse. Un producto que presente mayor volatilidad tendrá a su vez menor residualidad. También es importante para productos con actividad insecticida la penetración al estado de vapor por la vía de inhalación, que constituye la puerta de entrada más rápida del producto al cuerpo del insecto.

La presión de vapor se mide en Pascal (Pa) o en mm Hg, presentando valores muy bajos, menores de 1 mm Hg. Podemos decir que productos con valores mayores de 10 mm Hg son productos con tendencia a volatilizarse, aunque para mayor seguridad debería tenerse en cuenta la solubilidad en agua.

-4

Como equivalencia podemos decir que un mm Hg es aproximadamente 133 Pa

Acido 2,4-D		Posibilidad de deriva	
Formulación	Presión de vapor (mm Hg)	Por viento	Por volatilización
Éster	$2,3 \times 10^{-3}$	5%	19%
Sal amina	$5,5 \times 10^{-7}$	5%	0%

Solubilidad en agua. Se refiere a la cantidad de soluto por volumen en la fase acuosa. Se expresa en mg del producto por litro de agua, es decir en partes por millón (ppm) Su determinación es importante para saber como formularemos el plaguicida y también su comportamiento una vez aplicado. Un producto mas soluble en agua presentará una mayor lixiviación en el suelo, menor capacidad de absorción y adsorción de una molécula y también menor capacidad de volatilizarse. En el ejemplo citado en el párrafo anterior el 2,4-D sal amina, que es soluble en agua presenta menor volatilización que el éster.

Constante de la ley de Henry. Está dado por la razón entre la presión de vapor y la solubilidad en agua y explica la volatilidad de una sustancia. Representa la relación existente entre una población de moléculas entre dos fases, determinando la compatibilidad relativa del compuesto hasta el equilibrio entre la fase de vapor y la de solución.

Las unidades en que se mide son $\text{m}^3 \text{Pa}/\text{mol}$ y cuanto mayor es este valor mayor será la probabilidad de pasar a la fase gaseosa siendo menor la solubilidad del gas en el agua.

Podemos tomar como un valor de referencia 10^{-5} , es decir todo valor mayor a este serán productos mas volátiles.

Este valor y no la presión de vapor por si sola es un valor indicativo de la volatilidad del compuesto, lo podemos ver en productos como el Trifloxystrobin, fungicida del grupo de las estrobirulinas, el mismo presenta una presión de vapor de $3,4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, valor lo suficientemente bajo para ser considerado un producto no volátil, sin embargo, y debido a su muy baja solubilidad en agua (0,61 ppm) presenta un valor de constante de Henry de $2,3 \times 10^{-3}$ lo que representa un producto volátil.

Potencial de lixiviación. En numerosas ocasiones el plaguicida llega al suelo, ya sea por que es su destino de aplicación por ejemplo en los casos de herbicidas aplicados en presiembra o preemergencia como los productos utilizados en tratamientos de hongos o insectos de suelo o debido a que aplicaciones foliares pueden caer entre el follaje o escurrir de la hojas. Estos productos plaguicidas presuponen un riesgo para la calidad de los acuíferos subterráneos en las zonas agrícolas. Gustafson en 1989 calculó un indicador de contaminación potencial basados en la vida media (persistencia del plaguicida) y la adsorción y solubilidad del producto (movilidad).

El indicador calculado por Gustafson se denomina índice de GUS (puntuación de ubicuidad en aguas subterráneas), que se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$\text{GUS} = \log T_{1/2} - (4 - \log K_{oc})$$

$T_{1/2}$ es la vida media de la sustancia en el suelo en días y K_{oc} es el coeficiente de partición de la sustancia entre el carbono orgánico del suelo y el agua que luego veremos mas detalladamente.

Empíricamente se han determinado umbrales para el índice de GUS que clasificaría a los plaguicidas en:

GUS > 2.8	Lixiviable
GUS 2.8 - 1.8	Intermedio
GUS < 1.8	No lixiviable

Constante de ionización. Como vimos anteriormente, los compuestos plaguicidas son objeto de partición ambiental, por lo que esta constante también puede llamarse coeficiente de partición iónica.

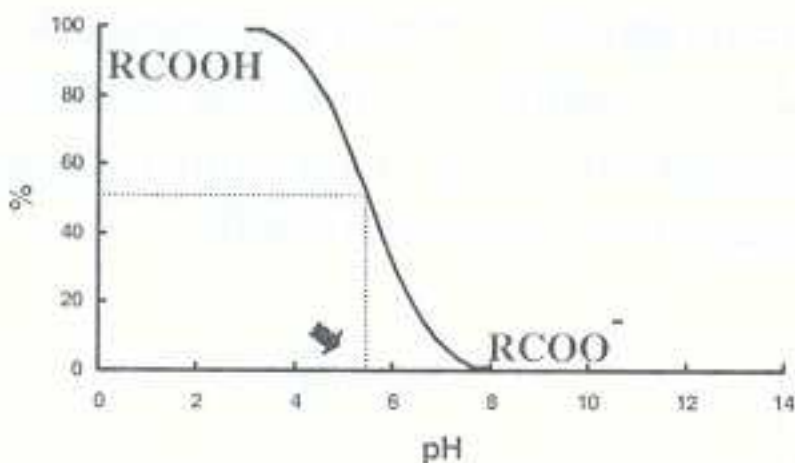
Para el mejor entendimiento de estos conceptos veremos los conceptos de ácido y bases de Arrhenius, Bronsted - Lowry y Lewis

Arrhenius investigó las propiedades conductoras de las disoluciones electrolíticas y en su teoría de la disociación electrolítica definió los ácidos como sustancias químicas que contenían hidrógeno, y que disueltas en agua producían una concentración de iones hidrógeno o protones, mayor que la existente en el agua pura y una base como una sustancia que disuelta en agua producía un exceso de iones oxidrilos. Esto es así en soluciones acuosas, sin embargo si se trabaja con otros disolventes hay compuestos que actúan como bases sin la presencia de oxidrilos, por ello Bronsted - Lowry dicen que un ácido es un donador de protones, pues dona un ión hidrógeno y una base es un receptor de protones. Para Lewis un ácido es una sustancia capaz de aceptar un par electrónico y una base es una sustancia capaz de donar un par electrónico. La constante de ionización puede ser referida a un ácido (K_a) o a una base (K_b). Si a esos valores le sacamos el logaritmo tendremos el pK_a y pK_b . El pK_a será la constante de disociación ácida del compuesto donde:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Como podemos ver en la fórmula, a un pK_a definido de un compuesto a mayor pH mayor será la ionización del compuesto. Si el pH es igual al pK_a el 50% del compuesto estará disociado y el 50% como molécula.

Así surge la teoría de armadilla iónica, donde si el pK_a de un plaguicida es 5, en la parte externa de la célula se encontrará la mitad del compuesto como molécula que podrá atravesar el membrana celular. Al encontrar en el interior un pH mayor (7) se disociará por completo no pudiendo atravesar nuevamente la membrana celular por lo que la única vía de transporte será el floema.



Coefficiente de partición. Es la característica físico - química que refleja como una molécula tiende a moverse en determinadas sustancias. Es un indicador de la hidrofobicidad del producto. Este coeficiente indica la relación de partición de una sustancia entre dos medios no miscibles, mostrando su capacidad de moverse tanto en un medio hídrico (polar) como en un medio lipofílico (apolar). Se mide con el K_{ow} , llamado coeficiente octanol - agua, y dependiendo de su valor será su afinidad para algunos de los medios. Este coeficiente puede tomar valores muy altos como el caso de

la Lambdacyhalotrina con 10.000.000 hasta valores muy bajos como 0,003 por lo que se considera el logaritmo de Kow. Los valores altos de log de Kow indicaran una afinidad por el medio apolar, así los piretroides podrán ingresar por la cutícula del insecto, como así también en la planta. El producto tiende a penetrar en esta última por difusión y si observamos el flujo difusivo, conocido como primera ley de Fick donde el flujo difusivo:

$$FD = \frac{C_o P T (C_e - C_i)}{R V E L}$$

Co: Constantes

P: Coeficiente de partición

T: Temperatura

Ce: Concentración en el exterior

Ci: Concentración en el interior

R: Radio de la molécula

V: Viscosidad del producto

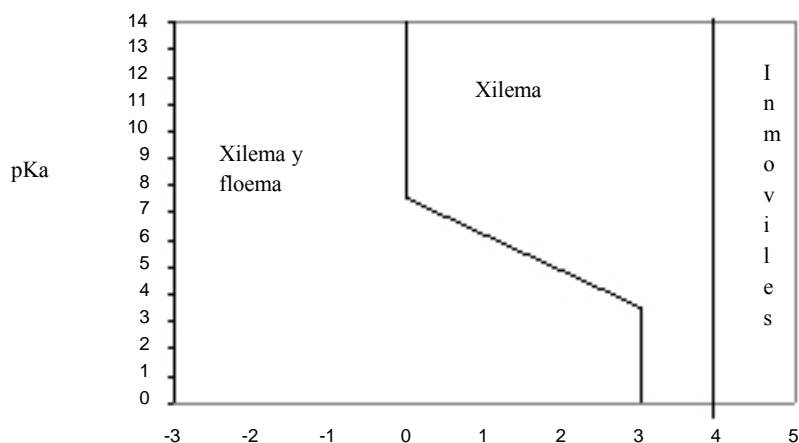
E: Espesor de la cutícula

L: Tortuosidad del camino

Aquí observamos que cuando mayor sea el coeficiente de partición mayor será la difusión del producto.

Además en la planta serán fuertemente retenidos por los lípidos por lo que no podrá trastocarse siendo entonces un producto de contacto.

Si graficamos el coeficiente de partición en función de la constante de ionización de los productos veremos:



Efecto de pKa y Kow en el movimiento de plaguicidas. Adaptado de Weed Sci 38:315

Como vemos en la gráfica anterior los productos que posean un log kow mayor a 4 serán productos de contacto, aquellos con un valor menor podrán solo traslocarse por xilema ya que aún son demasiado lipofílicos y en el floema serían retenidos por el material lipídico del mismo. En estos valores con un pKa bajo penetrarán la membrana celular y al ionizarse en el interior de la célula no podrán atravesar nuevamente la

membrana siendo únicamente traslocables por floema. Con valores menores podrán ser conducidos tanto por xilema como floema.

Coefficiente de distribución del plaguicida en el suelo y la materia orgánica. Dentro de la partición ambiental es muy importante en como se distribuye el plaguicida entre la fase acuosa del suelo y la fase sólida del mismo. Así el K_d es la adsorción por parte de las arcillas y el K_{oc} por la materia orgánica. Este coeficiente describe el comportamiento y movimiento potencial del plaguicida en las aguas subterráneas, sedimento y suelo. Recordemos lo visto previamente, este índice interviene en la fórmula del potencial de lixiviación, cuando mayor sea su valor menor será su ubicuidad en aguas subterráneas.

Según sea la fuerza de adsorción, podemos clasificar a los productos en:

Muy fuerte	> 5000
Fuerte	600 - 4999
Moderado	100 - 599
Débil	< 99

Estabilidad. Es otra constante físico - química de importancia para conocer el comportamiento en distintos medios. Los insecticidas derivados del ácido fosfórico por ejemplo son muy susceptibles a la hidrólisis alcalina. El fungicida Captan a un pH de 9 tiene una vida media de 12 minutos, a pH 7 de 8 horas y a pH 5 de 37 horas.

Punto de fusión y ebullición. La primera de estas propiedades nos dará una idea de la pureza del ingrediente activo, sustancias que presenten un punto de fusión único nos indicará que se trata de un producto puro. Cuando el producto pasa de su fase líquida a sólida en un rango de temperaturas (punto de fusión pastoso) significa que posee impurezas o bien distintos isómeros.

El punto de ebullición nos da una idea de la estabilidad térmica del ingrediente activo