

## Adyuvantes para Fungicidas

Raquel Mirabent (Croda Ibérica. E-mail: raquel.mirabent@croda.com)

### INTRODUCCIÓN

Los adyuvantes juegan un papel esencial en aumentar la eficacia de los productos agroquímicos. Gran parte de los trabajos de investigación se han centrado en el papel de los adyuvantes para mejorar la eficacia biológica de los herbicidas, en particular el glifosato y compuestos relacionados. La labor de los adyuvantes en las formulaciones de herbicidas es relativamente fácil de comprender ya que para tener un efecto, los herbicidas siempre deberán penetrar en las malas hierbas. Los factores fisicoquímicos (como la adhesión en *espray*, retención en *espray*, humectación y difusión) y factores sistémicos (tales como el efecto del adyuvante en la absorción del ingrediente activo) determinan la eficacia de un herbicida<sup>1,2</sup>.

Con los fungicidas, la situación es más complicada. El fungicida puede ser activo contra las esporas de los hongos en la superficie de la hoja, y también activo dentro de las células de las hojas. En algunos casos, el efecto sobre las esporas de los hongos también juega un papel importante. El uso de un adyuvante introduce otro factor en la interacción entre el hongo, el fungicida y la planta huésped.

Diversos trabajos de investigación han demostrado que los adyuvantes influyen en la actividad fungicida a través de mecanismos tales como la adhesión de las gotas, retención, formación de depósitos, la absorción y translocación. Este documento contiene una introducción sobre la eficacia de los adyuvantes que ofrece Croda para favorecer estos mecanismos y aumentar la eficacia de los fungicidas.

Los dos tipos de actividad fungicida son:

- Contacto (protector) resultante de los residuos fungicidas en la superficie de la hoja.
- Sistémico, resultante de la penetración del fungicida dentro de la superficie de la hoja. La mayoría de los fungicidas sistémicos también ofrecen algún tipo de acción protectora.

Es esencial tener en cuenta los siguientes factores, tanto para los fungicidas de contacto (protector) como para los fungicidas sistémicos.

- Tipo de formulación.
- Propiedades de la disolución a *espray*: Tensión superficial en equilibrio y dinámica, elasticidad de la superficie y el tamaño de la gota.
- La adhesión y retención en *espray* puede influir en la tensión superficial dinámica y la elasticidad de la superficie, así como en el tamaño y la velocidad de las gotas pulverizadas.
- Humectación y difusión.
- Formación de depósitos y de su persistencia.

| Adyuvante (1g/L)    | Descripción Química                     | Valor <sup>7</sup> DUE <sup>*</sup> |           |
|---------------------|---|-------------------------------------|-----------|
|                     |   | Trigo                               | Guisantes |
| Water               | -                                       | 5.25                                | 4.56      |
| Atplus™ 245         | Alcohol alkoxyolate                     | 6.31                                | 6.59      |
| Synperonic™ T/304   | Alkoxyolated ethylene diamine           | 5.73                                | 5.87      |
| Tween™ 20           | POE (20) sorbitan monolaurate           | 6.17                                | 6.30      |
| Atlas™ G3780A       | POE (20) fatty amine ethoxylate         | 6.21                                | 6.35      |
| Brij™ CS17          | POE linear alkyl ether                  | 5.99                                | 6.06      |
| Synperonic 91/6     | POE (6) synthetic primary C9-11 alcohol | 6.08                                | 6.59      |
| Acetone-Water (1:1) | -                                       | 6.31                                | 6.74      |
| LSD** (p=0.05)      | -                                       | 0.12                                | 0.17      |

DUE: Datos expresados como depósito por unidad de emisión: ng fluoresceína/g follaje seco wt/g fluoresceína aplicada/ha, fueron sujetos a análisis de varianza tras transformación Log.

\*\*LSD: Lowest significant difference (diferencia significativa menor)

Tabla1: Efecto de los adyuvantes (1g/L) en la retención en *espray*. Acetona-agua (1:1) se utiliza como referencia ya que proporciona una retención en *spray* máxima.

**Tabla 1. Efecto de los adyuvantes (1g/L) en la retención en *espray*. Acetona-agua (1:1) se utiliza como referencia ya que proporciona una retención en *spray* máxima.**

Cuando se formule un fungicida sistémico, también se deberán examinar factores como la penetración del ingrediente activo dentro de la hoja y su translocación en la planta

Es importante destacar en este trabajo de investigación, el efecto del adyuvante en la penetración del ingrediente activo dentro de las células del hongo ya que el adyuvante, puede tener actividad fungicida intrínseca y puede mejorar el transporte del ingrediente activo hasta su lugar de acción (el receptor).

### Tipos de formulaciones y adyuvantes

En Norteamérica se prefieren los adyuvantes de mezcla en tanque, mientras que en Europa hay una tendencia en hacer formulaciones con los adyuvantes incorporados.

Para este tipo de formulaciones tenemos que considerar la compatibilidad y el efecto del adyuvante con la estabilidad física de la formulación. Croda lleva muchos años asesorando a formuladores para ayudarles a obtener el equilibrio óptimo entre la fórmula y la eficacia del adyuvante.

## Retención en espray

Los trabajos de investigación de Croda demuestran que el valor de la tensión superficial efectiva<sup>4</sup> se puede usar para predecir la adhesión y retención de las gotas. La tensión superficial efectiva es la predicción de la tensión superficial de una gota pulverizada al cabo de 2-3 ms tras el impacto. El cálculo está basado en datos experimentales de dinámica interfacial y medidas reológicas interfaciales. Se piensa que este es un parámetro relevante que afecta la retención en espray.

El gráfico de la Figura 1 muestra la retención en espray versus la tensión superficial efectiva para distintos adyuvantes de Croda en guisantes.

La Tabla 1 muestra los efectos de los adyuvantes en la retención en espray para dos tipos de hojas (trigo y guisantes). El carácter hidrófobo de una hoja determina la elección del adyuvante.

## Humectación y Esparcimiento (Spreading)

La humectación y esparcimiento influyen en la cobertura y distribución final de los agroquímicos. En muchos herbicidas sistémicos esto podría ser un factor importante, particularmente si la resistencia al lavado por lluvia es un problema. Sin embargo, la situación es más compleja con los fungicidas, ya que los adyuvantes que mejoran la humectación y el esparcimiento no son los más efectivos, especialmente cuando se trata de fungicidas sistémicos.

La Figura 2 muestra los adyuvantes de Croda que fueron evaluados según el ángulo de contacto para determinar su capacidad de esparcimiento. La Figura 3 muestra una fotografía de una gota con y sin adyuvante donde se puede apreciar un incremento en el esparcimiento de la gota.

## Interacción entre los productos agroquímicos, adyuvantes y especies objetivo

Para seleccionar los adyuvantes útiles en fungicidas, es importante considerar las interacciones específicas que pueden tener lugar entre el adyuvante, el producto agroquímicos, y las especies objetivo.

Normalmente tenemos un mecanismo que activará la absorción del producto químico en la planta. Esto es particularmente importante para los fungicidas sistémicos. Podemos identificar varios factores que influirán en el proceso de activación de la absorción<sup>5</sup>, por ejemplo, mejorar la formación de la gota y la deposición del fungicida sobre la

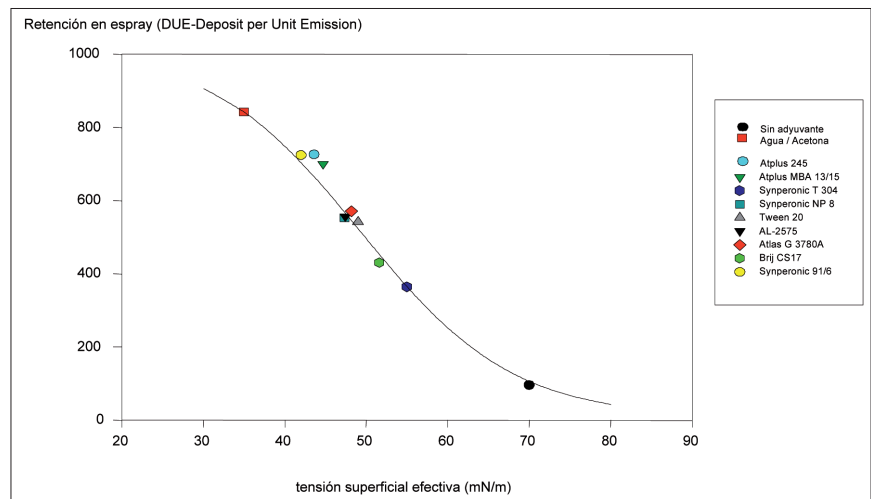


Figura 1. Retención en espray en guisantes versus la tensión superficial efectiva (concentración del adyuvante = 1 g/l). Este gráfico muestra que una tensión superficial efectiva baja implicará un incremento en la retención en espray. Los adyuvantes de Croda pueden ayudar a modificar la retención en espray de una formulación.

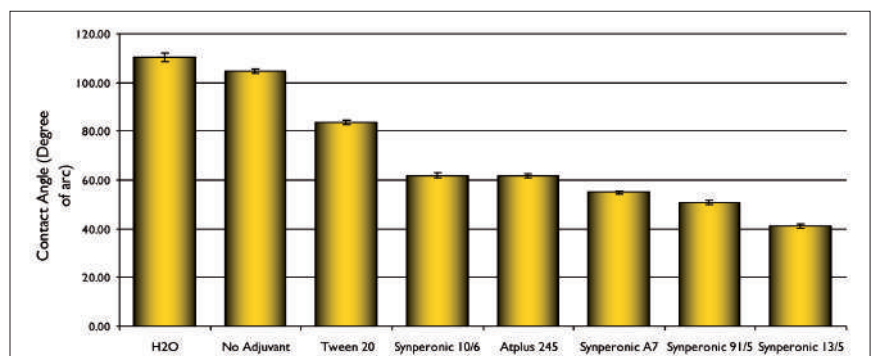


Figura 2. muestra la medición de los ángulos de contacto de la formulación de Quadris® modificada con adyuvantes de Croda. Las mediciones fueron realizadas con el sistema de ángulo de contacto OCA20- Dataphysics. El tamaño de gota era de 10 µl excepto para el agua (20 µl). Las instantáneas de gotas sésiles se tomaron al cabo de 20 segundos.

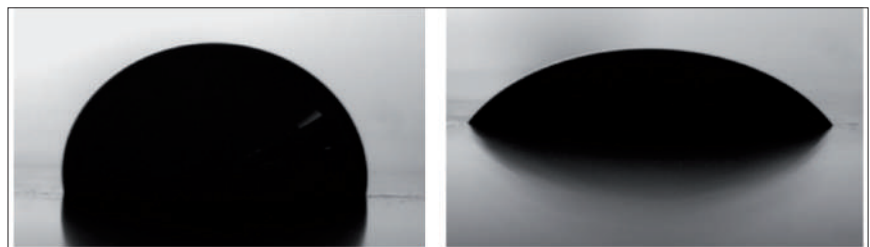


Figura 3. Fotografía de una gota usando el sistema de ángulo de contacto OCA2 -Dataphysics. La gota de la izquierda es la formulación de Quadris® sin adyuvante y la gota de la derecha es la formulación de Quadris® con Syneronic 91/6. El sustrato hidrófobo aplicado era Parafilm®. La concentración de Quadris® era del 0.50% y la concentración del surfactante fue de 0.05%.

superficie de la hoja, en la cutícula y en los tejidos subyacentes al lugar de la aplicación.

Aunque en general se acepta que los adyuvan-

tes pueden mejorar la absorción de los fungicidas en la hoja, no se entiende el papel que desarrollan en ayudar a transportar los compuestos sistémicos

|                    | Descripción Química    | Tasa de absorción/<br>(%radioactividad aplicada)* |      |
|--------------------|------------------------|---|------|
|                    |                        | 5h  | 24h  |
| Sin adyuvante      | -                      | 0.0   | 2.9  |
| Synperonic NCA 850 | Alcohol alkoxyolate    | 6.4   | 20.1 |
| Atplus 245         | Alcohol alkoxyolate    | 5.0   | 25.8 |
| Brij CS17          | POE linear alkyl ether | 10.4  | 54.2 |
| LSD ( $p = 0.05$ ) | -                      | 5.6   | 5.6  |

\*Determinado por stripping de un film de acetato de celulosa y LSC según Silcox y Holloway<sup>6</sup> Tabla 2: Efecto de los adyuvantes de Croda en la absorción de propiconazole en trigo. En general para los fungicidas se desea una absorción rápida.

**Tabla 2. Efecto del adyuvante en la tasa de absorción de un ingrediente activo (propiconazole).**

dentro de la planta. Muchos de los adyuvantes que mejoran la absorción de los fungicidas pueden tener efectos secundarios de fitotoxicidad, causados por la cantidad de residuos fitotóxicos localizados.

Esto puede implicar una alteración de los procesos esenciales de la planta, pudiendo restringir la translocación de los fungicidas en el xilema de la planta, como consecuencia tendremos una baja fungitoxicidad.

Se deberá de optimizar la composición del surfactante para conseguir la máxima absorción y mínima fitotoxicidad. La interacción entre el ingrediente activo y el surfactante puede ser muy relevante y se tendrá que tener en cuenta. Por ejemplo, si el ingrediente activo se solubiliza a través de las micelas del surfactante y esto implica que el fungicida se absorba rápidamente, podríamos tener una dosis demasiado elevada que causaría fitotoxicidad.

A esto último también se debe considerar la estructura cristalina que forma el surfactante cuando se deposita en las hojas. Los surfactantes que producen cristales líquidos en forma de fases cúbicas pueden reducir la absorción y en consecuencia, reducir el efecto fitotóxico.

Otro elemento a tener en cuenta es el propio surfactante ya que puede penetrar más rápidamente e incidir en la pared celular de la cutícula, provocando también fitotoxicidad. La concentración del surfactante depositado se deberá de reducir para minimizar la fitotoxicidad. En la Tabla 2 se muestra el efecto del adyuvante en la tasa de absorción de un ingrediente activo (propiconazole).

## Penetración y translocación del ingrediente activo en las células del hongo

Un fungicida tiene que penetrar en la célula del hongo para llegar a su lugar de acción. Las propiedades

de repartición del ingrediente activo y del surfactante, además de la interacción específica con el receptor, son factores importantes. Aunque estos procesos están generalmente controlados por mecanismos, como la tasa de penetración a través de las hojas y las membranas de las plantas, se pueden apreciar algunas diferencias sutiles<sup>1,2</sup>.

En primer lugar, existe una diversidad más grande de hongos en comparación con la variedad de plantas. Es de esperar que esto implique muchas variables de penetración con una misma combinación de fungicida/surfactante. De forma experimental es más complicado medir la tasa de penetración en la pared celular del hongo en comparación con la tasa de penetración de la cutícula de la planta.

En segundo lugar, un hongo puede tener diferentes formas durante su ciclo de vida (esporas, zoosporas, micelio, hifas, esporangios, etc...), y éstas pueden tener diferentes sistemas de membrana barrera. Por consiguiente, el momento de aplicación es muy importante ya que el fungicida tiene que estar disponible en el preciso momento del ciclo de vida del hongo.

Un tercer problema es la disponibilidad del ingrediente activo ya que en particular, en los fungicidas sistémicos estará a una concentración relativamente baja en la planta. Lo mismo le ocurre al adyuvante, tras la redistribución en la planta estará muy diluido. A veces la solubilización del ingrediente activo en las micelas (durante la evaporación de las gotas esprayadas) puede reducir la eficacia biológica, ya que las moléculas quedan atrapadas en las micelas.

## Adyuvantes recomendados

Para mejorar la retención del espray y el esparcimiento (spreading), Croda recomienda surfactants pequeños y dinámicos como alcoholes alcoxilados

(Atplus 245), Alquilpoliglucósidos (AL-2575) y alcoholes etoxilados como Synperonic 91/5. Para formar depósitos se necesitan surfactantes de mayor peso molecular como por ejemplo los ésteres de sorbitan etoxilados (Tween 20). El Tween 20 se recomienda para aumentar la penetración en Azoxystrobin. Synperonic A7 tiene una eficacia demostrada en aumentar la penetración en triazoles como por ejemplo el propiconazole.

## Referencias literarias

1. **S REEKMANS**, 'Novel surfactants and adjuvants for agrochemicals' in: Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Ed DA Knowles, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1998, pp 179-226
2. **PJ HOLLOWAY**, 'Improving agrochemical performance: possible mechanisms for adjuvancy' in: Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Ed DA Knowles, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1998, pp 232-260
3. **W STEURBAUT**, Pesticide Science 1993, 38, pp 85-91
4. **SJ DAVIES**, ICI Technology, Wilton UK, unpublished results
5. **J HOLLOWAY, D STOCK**, Industrial Applications of Surfactants II, Ed DR Karsa, Special Publication, 77, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, pp 303-307
6. **SILCOX & HOLLOWAY** 1986, Aspect of Applied Biology, 11, pp 13-17