

Surfactantes en formulaciones agroquímicas: Un nuevo surfactante que aumenta la penetración de los pesticidas

Kathryn M. Knight, Trevor G. Blease y Raquel Mirabent* (Croda Ibérica, Crop Care, Barcelona. *raquel.mirabent@croda.com)

La necesidad de formulaciones agroquímicas para una alta absorción de activos.

En el desarrollo de principios activos eficaces para la protección de cultivos se emplea tiempo y dinero considerable, sin embargo una sustancia activa no tiene ningún beneficio comercial por sí misma sin la formulación correcta, incluso el mejor de los principios activos no vale nada sin una buena formulación.

Por ejemplo, la mayoría de los principios activos agroquímicos no son ni solubles ni dispersables en agua, sin embargo, la aplicación por pulverización a partir de una dilución acuosa es el método de aplicación más común. Así, el activo debe ser formulado de tal manera que pueda ser fácilmente dispersado en agua y que la dispersión sea suficientemente estable a lo largo de la escala de tiempo de aplicación (por ejemplo, 24 horas).

Además muchos ingredientes activos agroquímicos tienen altos puntos de fusión y son sólidos en polvo. Para una mayor facilidad de manejo y por razones de seguridad se prefiere manejar productos en forma líquida concentrada o con una morfología distinta al polvo, en este caso una buena formulación también será clave.

Existe una gran variedad de formulaciones sólidas y líquidas (acuosas y no acuosas), en función de las propiedades físicas de la sustancia activa (punto de fusión, solubilidad acuosa y no acuosa, estabilidad química, etc) y su modo de acción biológica. Por otra parte, la aplicación simultánea de una combinación de ingredientes activos es muy común hoy en día, lo que complica aún más el reto de obtener una buena formulación.

La necesidad de surfactantes en formulaciones agroquímicas

Los surfactantes, es decir, agentes activos en la superficie, cumplen diversas funciones en la formulación de agroquímicos.

En primer lugar, son fundamentales para garantizar la estabilidad de la formulación durante su almacenamiento (el estándar típico de la industria es de 2 años). Por ejemplo una formulación concentrada de un producto agroquímico no soluble en agua requiere un estabilizador de la emulsión (si el activo está en una fase líquida) o un estabilizador de la dispersión (si el activo es un sólido). Algunas fórmulas tienen ambas fases líquidas y sólidas en el agua y por lo tanto requieren ambos tipos de estabilizadores.

Hay una tendencia en la industria de desarrollar formulaciones con concentraciones de activos cada vez más elevadas con la finalidad de minimizar los

costes de almacenamiento y transporte. Este hecho refuerza el desafío de obtener fórmulas complejas estables.

Cuando el activo es una sal soluble en agua, tenemos un ambiente con una alta concentración de electrolitos que será particularmente problemático para la mayoría de surfactantes. La cristalización del activo también podrá ser de importancia ya que las concentraciones se llevan al límite de saturación con lo que la estabilidad durante el almacenamiento se podrá ver afectada y además la boquilla del espray se podrá bloquear. Algunos surfactantes pueden resolver este problema ya que son inhibidores del crecimiento de cristales para ciertos activos en particular.

En segundo lugar, los surfactantes son críticos para garantizar una buena dispersabilidad de la formulación. Todos los concentrados de la formulación, ya sean sólidos o líquidos deben dispersarse fácilmente en agua mediante la velocidad de agitación que está disponible en el campo (por ejemplo, un tanque con agitación lenta). Para los sólidos, los gránulos están reemplazando rápidamente a las formulaciones en polvo debido a la preocupación por la seguridad de tener un polvo en suspensión. Los gránulos son más difíciles de dispersar, especialmente en las aguas duras que se pueden encontrar en algunas zonas agrícolas.

El pesticida (ingrediente activo) es el ingrediente más importante de la formulación, pero no es el único. Por ejemplo, se pueden incluir aceites en la fórmula (Built-in) para mejorar la eficacia del activo, que también tendrán que ser estabilizados en la formulación. Además, la fórmula debe ser compatible con otros productos agroquímicos como los fertilizantes que podrían ser mezclados en el tanque.

Hay muchas clases de surfactantes, cada uno adaptado según las estrictas exigencias de cada tipo de formulación agroquímica. Los surfactantes especiales de alto rendimiento son cada vez más demandados. En particular, los surfactantes poliméricos, como por ejemplo los surfactantes de la gama **Atlox™ de Croda** han demostrado ser indispensables debido a:

- Su multi-anclado en la superficie designada, minimizando la desorción
- Su tamaño, por impedimento estérico, forman una barrera protectora alrededor del líquido o sólido dispersado que impide que entren en contacto con otros líquidos o sólidos de alrededor, hecho que evita la rotura de la formulación.

Los surfactantes poliméricos nos permiten tener un rango muy amplio de fórmulas estables, permitiendo el rápido desarrollo i/o modificación de fórmulas efectivas y de bajo coste.

Una ventaja adicional de los surfactantes poliméricos es que en general,

tienen un mejor perfil toxicológico que los surfactantes de bajo peso molecular, con lo que facilitan el registro de la formulación.

Surfactantes como Adyuvantes

Si las 2 razones mencionadas con anterioridad no fueran suficientes para considerar el uso de surfactantes, hay una tercera razón no menos importante:

Los surfactantes pueden mejorar el rendimiento biológico del activo, lo que llamamos "El efecto Adyuvante". En otras palabras, dos formulaciones que sólo difieren en el sistema surfactante elegido, pueden tener una estabilidad de formulación y una dispersabilidad equivalentes, pero pueden tener diferencias drásticas en cuanto al control de plagas.

Este resultado tan sorprendente, se puede explicar considerando lo que ocurre con la formulación desde que se dispersa en el tanque hasta que llega a su objetivo en el cultivo del campo.

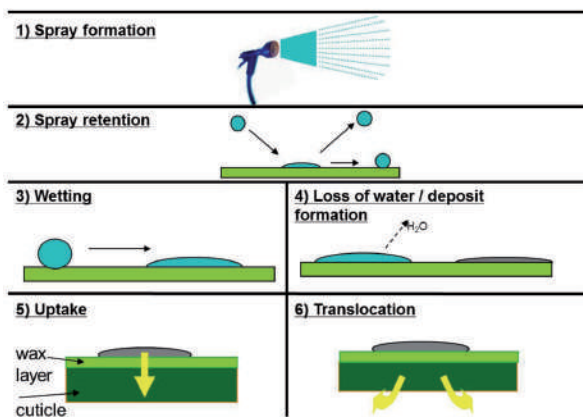


Figura 1. El proceso Adyuvante.

La primera etapa es la formación del spray de pulverización, obviamente, esto crea una gran área superficial, con lo que sería de esperar que los surfactantes influyan en ésta. Los surfactantes reducen la energía de la superficie y por lo tanto permiten la formación de gotitas más pequeñas. La formación de un spray es un proceso muy dinámico, por lo tanto, la velocidad con la que el surfactante alcanza la superficie es crítica.

¿Cuáles son las consecuencias del tamaño de la gota?

Una consecuencia obvia de gotas demasiado pequeñas es la "deriva del spray", con lo que en presencia de viento lateral perderemos parte de la formulación. Si lo que se fumiga es un pesticida vamos a tener un impacto ambiental no deseado. Hay muchos estudios respecto a este tema que involucran surfactantes, polímeros de alto peso molecular y el diseño de boquillas de pulverización. Desde el punto de vista de disminuir la deriva del spray, es deseable obtener gotas lo más grandes posibles, sin embargo, se tiene que llegar a un compromiso de tamaño de gota ya que si nos fijamos en el próximo paso del proceso, es cuando la gota choca con la superficie de la hoja y necesitaremos gotas de menor tamaño para que el proceso sea efectivo.

La energía cinética de la gota que está cayendo tiene que ser absorbida en unos pocos milisegundos, de lo contrario, la gota rebotará. Como es de esperar, las gotas más pequeñas y con una energía cinética menor tienen una mayor

"retención del spray" que las gotas de mayor tamaño. Los surfactantes juegan un papel crucial ya que amortiguan el impacto de la gota con la hoja haciendo que la gota sea más elástica.

El siguiente paso consiste en que las gotas retenidas se extiendan para mojar la superficie de la hoja. Cada cultivo tiene una superficie de hoja particular que será más fácil o difícil de humectar, por ejemplo, los cereales están cubiertos de pelos finos o de pequeños cristales de cera, por lo que se deberá de encontrar el surfactante idóneo para ayudar el proceso de humectación.

El agua se evaporará rápidamente de la fina capa de formulación que se ha extendido por la hoja y aumentará la concentración del ingrediente activo, sin embargo, es preferible que el activo no cristalice para la etapa siguiente de absorción (ver más abajo). Los surfactantes son muy poco volátiles, y son el componente principal del depósito que se ha secado en la hoja. La evaluación de los depósitos formados en las hojas demuestra que la elección del surfactante puede afectar la microestructura del depósito de forma dramática.

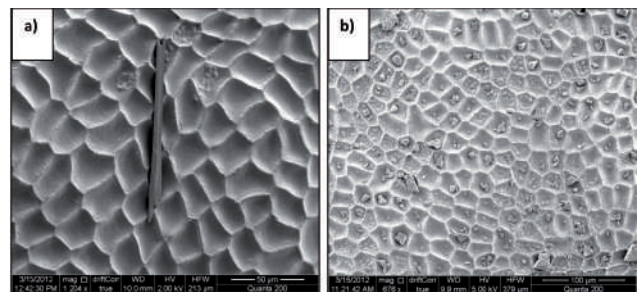


Figura 2. Imágenes de microscopía de depósitos formados a partir de una fórmula de "Imidacloprid" usando distintos surfactantes: a) Un surfactante adyuvante de bajo peso molecular. b) El nuevo surfactante adyuvante de Croda Atplus™ UEP-100, de alto peso molecular (éster de polialcoxilato).

Según la forma del surfactante y las combinaciones de distintos surfactantes, influenciarán la cristalización del activo. Si cuando se forma el depósito se queda agua atrapada en el surfactante, la probabilidad que el activo forme cristales será mayor (fotografía a)), en cambio hay surfactantes que cuando se forma el depósito crean una capa viscosa que no permite que el activo cristalice y de esta manera queda mucho más repartido en las cutículas, facilitando su penetración (fotografía b)). Este tipo de surfactantes también mejoran la resistencia de la formulación frente a la lluvia.

La penúltima etapa del proceso, es la más crítica, pero la más difícil de investigar. Las plantas tienen una capa exterior repelente al agua, la cutícula, a menudo recubierta de diminutos cristales de cera que protegen a la planta frente a la pérdida de agua. Aproximadamente tiene 1 µm de espesor, y es una barrera poderosa contra la penetración (absorción) de agroquímicos.

Se pueden diseñar surfactantes para mejorar la penetración y por lo tanto aumentar la eficiencia, tanto comercial como medioambiental de todo el proceso de aplicación. El mecanismo para aumentar la penetración se ha estudiado detalladamente. Los activos solubles en agua, incluyendo herbicidas como el glifosato, penetran mediante un camino distinto a los activos solubles en aceite, y sin embargo, ambos pueden aumentar el % de penetración si usamos el adyuvante apropiado. Algunos adyuvantes penetran en la cutícula, lo que ayuda a plastificar las estructuras de cera y será más fácil transportar el activo a través de la cutícula. No obstante, otros adyuvantes igualmente efectivos son demasiado grandes para penetrar a través de la cutícula, su mecanismo de acción es "em-

pujar” el activo fuera del depósito ya que hay una diferencia de solubilidad del activo entre el depósito y la cutícula. Además de la cantidad absoluta de activo que ha penetrado, también se debe considerar la velocidad de penetración. Una velocidad demasiado rápida puede destruir el tejido de la planta (fitotoxicidad) y así inhibir la posterior translocación. Para la protección de cultivos de larga duración puede ser necesaria una liberación más lenta del activo en la planta, pero se debe tener en cuenta que un ritmo demasiado lento puede provocar la pérdida del ingrediente activo debido a la lluvia o a la degradación por la luz solar.

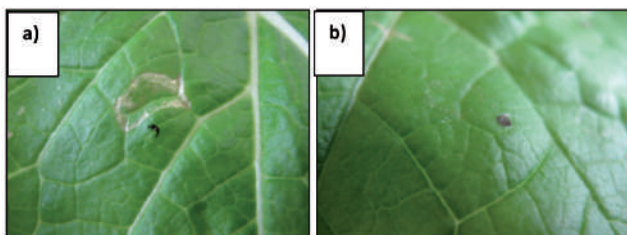


Figura 3. Comparación de la fitotoxicidad de los depósitos a partir de una gota 7 días después del tratamiento: a) contiene un tensioactivo de bajo peso molecular. b) El nuevo surfactante adyuvante de Croda Aplus™ UEP-100, de alto peso molecular (éster de polialcoxilato).

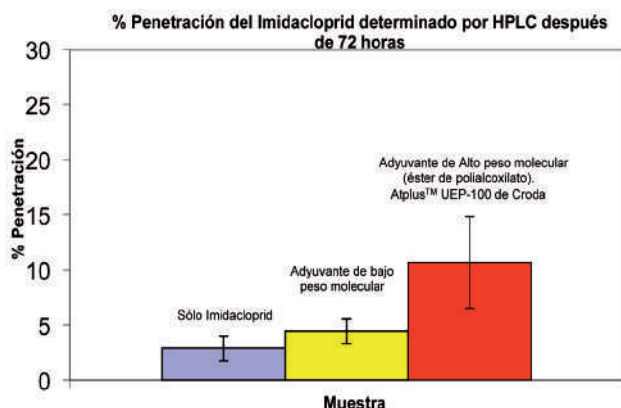


Figura 4. Penetración del insecticida Imidacloprid para adyuvantes de alto y bajo peso molecular. (Las barras de error indican +/- una desviación estándar (n= 5 - 18, n = número de repeticiones).

El siguiente gráfico muestra el % de penetración a través de una cutícula aislada a la que se le ha aplicado un insecticida sistémico (se tiene que distri-

buir ampliamente por la savia de la planta) usando varias formulaciones: Sin adyuvante, un adyuvante de bajo peso molecular y **el nuevo adyuvante de Croda, Aplus™ UEP-100**, que aumenta la penetración del activo en la planta de forma significativa.

La etapa final del proceso es la translocación (transporte de la sustancia activa desde el sitio de absorción hasta el interior de la planta). Esta etapa no se ve afectada por la composición de la formulación y por lo tanto no afecta a la elección del surfactante.

Conclusión

Los surfactantes son ingredientes multifuncionales en formulaciones agroquímicas. Para seleccionar el surfactante adecuado se deben de estudiar las interacciones complejas entre los distintos ingredientes de la formulación para conseguir el mejor rendimiento biológico.

Para obtener más información sobre la gama de productos que Croda le puede ofrecer, puede visitar nuestra página web www.croda.com/cropcare o contactar con Raquel Mirabent (raquel.mirabent@croda.com)