



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

NUEVOS TENSIOACTIVOS DE BAJO IMPACTO MEDIO AMBIENTAL APLICADOS A FORMULACIONES DE GLIFOSATO

New tensioactives of low impact in the environment for application in glyphosate
formulations

Mariano J L Castro ^{a*}, Carlos Ojeda ^a, Alicia Fernández Cirelli ^a

^a Instituto Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA), Facultad de Ciencias
Veterinarias, Universidad de Buenos Aires, Av. Chorroarín 280, Ciudad de Buenos Aires,
Argentina. ceta@fvet.uba.ar

* Autor para correspondencia: +54 11 4238 0398. gemin21@chemist.com

Palabras clave: soja, toxicidad, herbicida, alimentos, sustentabilidad

Keywords: soy, toxicity, herbicide, food, sustainability

Título abreviado: Nuevas formulaciones con glifosato

ABSTRACT

The United Nations has projected that by 2050, the planet will be inhabited ten billion people. Provide food for the future population with a diet adequate in quantity and quality is a challenge. Agricultural production and specifically the agrochemicals can contribute to this. One of the most widely used agrochemical is glyphosate. This can not fulfill its function without the aid of surfactants. Ethoxylated fatty amines are one of them and have been used in formulations since the seventies of last century. In the past two decades the knowledge of its negative impact on the environment increased dramatically. The aim of our study was to evaluate replacement surfactants that are biodegradable and friendly to the environment, such as fatty amine oxides and betaines. Characteristics were evaluated for this purpose by testing wetting and surface tension curves. The results of these tests led to its greater efficiency and a synergistic effect in mixtures of both surfactants evaluated. The new surfactants studied have a toxicity profile that approaches the inert substance and also the finding of synergy between them, allows using lower amounts and thus make more rational use of these adjuvants. Today the challenge is to return to a revolution, where the chemicals used are completely biodegradable and non-polluting and in turn help to realize the ultimate goal pursued by all human activity in the field of social significance, which is to ensure the quality of life of every human being.

RESUMEN

Las Naciones Unidas han proyectado que para cerca del año 2050, el planeta estará habitado diez mil millones de personas. Abastecer de alimentos a esa futura población con una dieta adecuada en cantidad y calidad es un desafío. La producción agropecuaria y específicamente los agroquímicos pueden contribuir a esto. Uno de los agroquímicos más utilizados es el glifosato. Este no puede cumplir su función sin el auxilio de los tensioactivos. Las aminas grasas etoxiladas son uno de ellos y han sido empleadas en formulaciones desde la década del setenta del siglo pasado. En las pasadas dos décadas el conocimiento de su impacto negativo en el medio ambiente se incrementó drásticamente. El objetivo de nuestro trabajo fue evaluar tensioactivos de reemplazo que sean biodegradables y amigables con el medio ambiente, como los óxidos de aminas grasas y las betaínas. Se evaluaron sus características para tal objetivo por medio de ensayos de humectación y curvas de tensión superficial. Los resultados de estas pruebas determinaron su mayor eficiencia y un efecto sinérgico en mezclas de ambos

tensioactivos evaluados. Los nuevos tensioactivos estudiados tienen un perfil toxicológico que se acerca al de sustancia inerte y además el hallazgo de sinergia entre ambos, permite usar menores cantidades y por lo tanto hacer más racional el uso de estos adyuvantes. Hoy el desafío es volver a una revolución, donde los agroquímicos utilizados sean totalmente biodegradables y no contaminantes y a su vez ayuden a realizar el objetivo final que persigue toda actividad humana de trascendencia en el campo social, la cual es velar por la calidad de vida de cada ser humano.

INTRODUCCIÓN

Está establecido que la población mundial seguirá incrementándose dentro del presente siglo. De acuerdo al crecimiento medio proyectado por las Naciones Unidas para los años cercanos al 2050, el planeta tierra estará habitado en esos tiempos por diez mil millones de personas. Preocupa por lo tanto, cómo elevar la producción global de alimentos de forma de abastecer esa futura población mundial, con una dieta adecuada en cantidad y calidad, de forma de evitar la inanición o las enfermedades generadas directa o indirectamente por la falta de nutrientes esenciales (Kindall & Pimentel, 1994). La ciencia agronómica junto a sus diferentes disciplinas, geología, geoquímica, ecología, biogeografía, bioclimatología, biometeorología, biotecnologías (con la posibilidad de crear nuevas variedades de semillas híbridas a través de la modificación genética) tienen la capacidad de aportar diferentes soluciones al problema de aumentar la producción mundial de alimentos. Los desafíos son: aumentar la comida y energía por medio de la producción agropecuaria; reducir la escasez de agua y falta de tierras cultivables en relación a la creciente demanda; incrementar constantemente las regulaciones y requerimientos para mejorar la salubridad y sustentabilidad; incrementar la utilización de organismos genéticamente modificados y la agricultura de precisión

para permitir un incremento de la productividad y calidad; estabilizar la oferta a pesar de las altas volatilidades de la demanda debidas a intervenciones políticas y financieras; poner en marcha la transformación en commodities de insumos esenciales como agroquímicos y fertilizantes (Heinemann, 2007). Dentro de los agroquímicos más utilizados se encuentra el glifosato. Este es un herbicida de amplio espectro de acción cuyo consumo mundial está en alrededor de 700.000 toneladas al año, distribuido entre los países que siembran soja transgénica resistente a este compuesto, principalmente Argentina, Brasil, Paraguay, Uruguay, Bolivia, Sudáfrica y Estado Unidos (Duke & Powles, 2008). El glifosato, para poder cumplir su función, debe penetrar las hojas cerosas de las malezas, para lo cual debe ser aplicado conjuntamente con agentes tensioactivos que le permitan atravesar esta barrera física. Es decir que el tensioactivo no es el principio activo (glifosato) sino un adyuvante, es decir una sustancia que no realiza la acción herbicida, pero que ayuda a que el herbicida penetre donde produce el daño en la maleza. Estos adyuvantes tienen una relación directa con la eficacia potencial que tiene el glifosato para desmalezar. Por lo tanto la elección del adyuvante correcto y la formulación del mismo, es crucial para el mejor desempeño del agroquímico utilizado (Tadros, 2005). Un agente tensioactivo es una molécula tal, que posee en su estructura dos porciones. Una con muy poca atracción por el agua o hidrofóbica y otra porción que tiene una fuerte atracción por el agua llamada grupo hidrofílico. La porción hidrofóbica es generalmente una larga cadena hidrocarbonada y el grupo hidrofílico puede ser clasificado como iónico (aniónico, catiónico o anfotérico) o no iónico, este último igualmente es altamente polar. Los aniónicos poseen carga negativa, los catiónicos carga positiva y los anfotéricos ambas cargas al mismo tiempo. Los no iónicos, no tienen carga eléctrica, pero si grupos que realizan uniones puente hidrógeno con el agua (Fernández Cirelli *et al.*, 2008). Una de las principales formulaciones comerciales

utilizadas para aplicar el glifosato sobre los cultivos, tiene aminas grasas etoxiladas (ageo) como tensioactivo (Tsui & Chu, 2003). La formula tipo se muestra en la Figura 1.

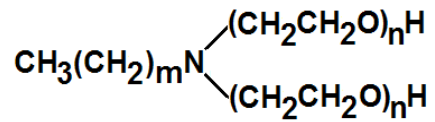


Figura 1. Formula de los tensioactivos tipo ageos.

Figure 1. Formula ageos type of surfactants.

Las aminas grasas etoxiladas, pertenecen al grupo de tensioactivos denominados alquilaminas etoxiladas. Estos han sido empleados en formulaciones agroquímicas desde la década del setenta del siglo pasado. Por muchos años estos compuestos químicos fueron tratados como aditivos biodegradables no tóxicos. Sin embargo en las pasadas dos décadas el descubrimiento de su impacto adverso, especialmente para la biota acuática, se incrementó drásticamente (Krogh *et al.*, 2003). Otra desventaja es el alto riesgo de daño ocular durante su manipulación y su alto contenido en 1,4 dioxano (hasta 25000 ppm) debido al uso de óxidos de etileno durante su fabricación. El desarrollo de nuevas formulaciones es un desafío. En esa búsqueda de reemplazar los ageo por otros tensioactivos biodegradables y amigables con el medio ambiente, en la actualidad se está trabajando con óxidos de aminas grasas (oag) y las betaínas (bta) (The danish environmental protection agency, 2001; García & Campos, 2007). Las Figuras 2 y 3 muestran la formula química de estos tensioactivos respectivamente.

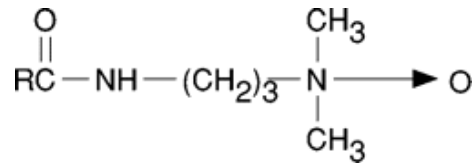


Figura 2. Formula de los tensioactivos tipo oag.

Figure 2. Formula oag type of surfactants.

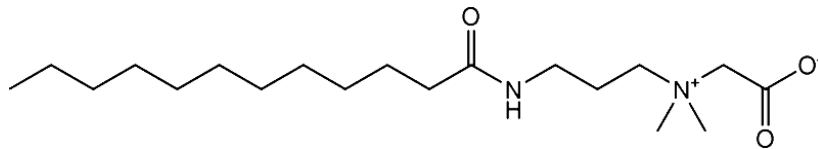


Figura 3. Formula de los tensioactivos tipo bta.

Figure 3. Formula bta type of surfactants.

Los objetivos de este trabajo fueron dos. Por un lado evaluar mediante pruebas de humectación y curvas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo, todas ellas realizadas en nuestro laboratorio, la efectividad de los tensioactivos oag y bta como reemplazantes del tensioactivo ageo. Por otro y utilizando las mismas pruebas, verificar si se pueden lograr efectos sinérgicos en mezclas de los tensioactivos en estudio (oag y bta).

METODOLOGÍA

Se ensayaron distintas formulaciones. Las mismas fueron realizadas utilizando glifosato como sal de mono isopropilamina (mipa) a una concentración de uso comercial estándar (360 gr de glifosato como ácido.lit⁻¹). Los tensioactivos probados fueron ageo, oag y bta a distintas concentraciones. Los experimentos incluyeron

ensayos de humectación utilizando la metodología habitual para este tipo de ensayo (ensayo Draves norma IRAM 25582, 1957). Las curvas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración, se realizaron en un tensiómetro diseñado en nuestro centro de investigación (Castro *et al.*, 2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra las diferentes toxicidades que presentan las ageo (Ginkel *et al.*, 1993); oag (García & Campos, 2007) y bta (The danish environmental protection agency, 2001).

Ensayo	ageo	oag	bta
Biodegradabilidad (%)	< 60	> 90	> 75
Toxicidad en peces LC50 (mg.l ⁻¹) OECD 203,96 h	0.42	6	> 10
Toxicidad aguda en daphnia (inmovilización) EC50 (mg.l ⁻¹) OECD 202 h	0.46	45	21,7
Toxicidad agua en ratas (oral) LD50 (mg.Kg ⁻¹)	> 200-2000	> 2000	> 4900
Irritación en ojo (conejos)	riesgo de serio daño ocular	irritante	moderadamente irritante
Irritación en piel (conejos)	irritante	irritante	moderadamente irritante

Fuente: Ginkel *et al.* (1993); García & Campos (2007); Danish EPA (2001)

Tabla 1. Comparación de las diferentes toxicidades entre los tensioactivos ageo, oag y bta.

Table 1. Comparison of different toxicities between the surfactants ageo, oag and bta.

Las siguientes dos figuras, muestran las curvas de humectación (Figura 4) y de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo estudiado (Figura 5) de distintas formulaciones de tensioactivos (oag y bta) en combinación con la sal de mipa del glifosato. Todas fueron realizadas en nuestro laboratorio.

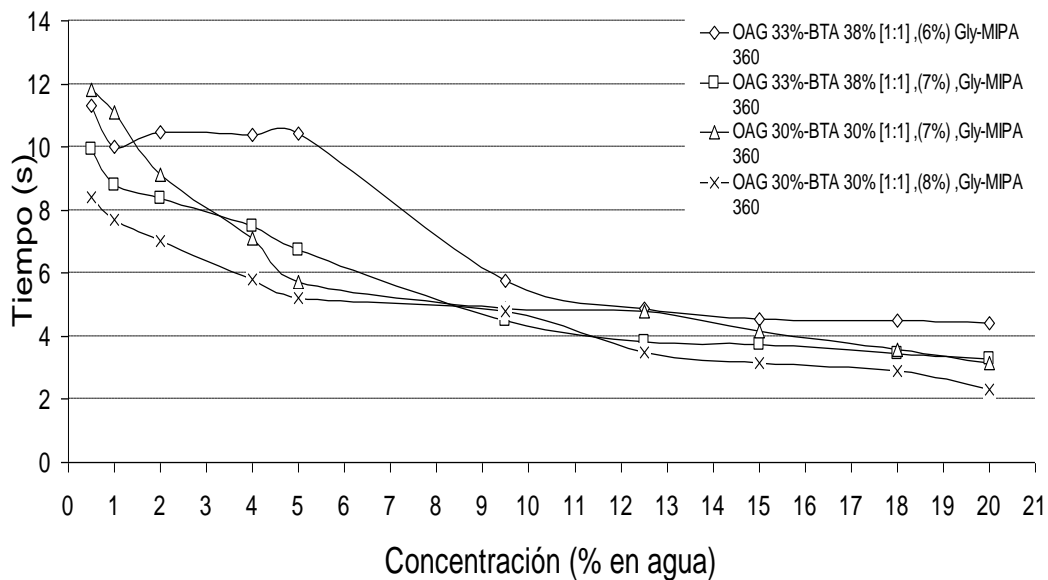


Figura 4. Curvas de humectación realizadas en nuestro laboratorio para distintas concentraciones de los tensioactivos oag y bta y de la sal de mipa del glifosato

Figure 4. Wetting curves made in our laboratory for different concentrations of surfactants bta and oag and mipa salt of glyphosate.

La ageo utilizada en distintas diluciones, no permitió obtener valores de humectación representativos a menos que se utilice formulaciones de este compuesto con tensioactivos no iónicos (ej. alquil fenol etoxilado).

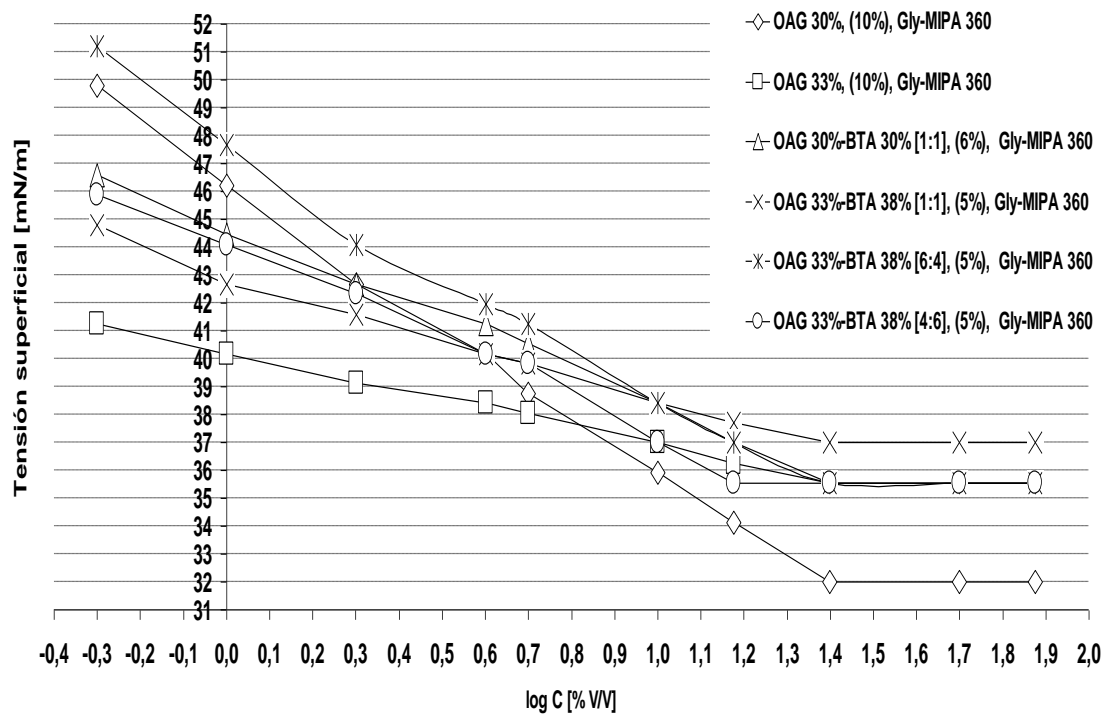


Figura 5. Curvas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de las distintas formulaciones de tensioactivos y de sal de mipa del glifosato.

Figure 5. Surface tension curves as a function of the logarithm of the concentration of the various formulations of surfactants and mipa salt of glyphosate.

Los resultados obtenidos en las curvas de humectación demuestran que el poder humectante de oag y bta fueron muy superiores a los de ageo. El dato de ageo no se muestra, pues como se mencionó más arriba, los valores obtenidos en los ensayos no resultaron representativos. Los resultados de las curvas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo, revelaron un mejor desempeño de los tensioactivos oag y bta en comparación con el tensioactivo ageo (dato no graficado).

Los datos permiten afirmar que hay un efecto sinérgico al mezclar los tensioactivos oag y bta. Virtualmente cada producto pesticida contiene otros ingredientes aparte de aquellos identificados como activos (los que matan) que son mal llamados inertes. El

glifosato es el principio activo en los herbicidas utilizados contra las malezas de hoja ancha. Pero sólo puede ejercer su efecto al estar acompañado de tensioactivos que lo ayudan a atravesar la cutícula serosa de las hojas blanco ya que es un herbicida de los llamados sistémicos. Esos tensioactivos son el componente supuestamente inerte de la formulación agroquímica. Sin embargo las formulaciones comerciales de glifosato (que contienen tensioactivos) son más tóxicas que el glifosato por si solo. La cantidad de Roundup requerida para matar ratas es un tercio de la cantidad que se requeriría si se usara solamente el compuesto puro de glifosato (Martinez & Brown, 1991). Similares resultados han sido obtenidos cuando se usa la división celular como blanco, donde se ha corroborado sinergia cuando se mezclan glifosato y los componentes de la formula del Roundup (Marc *et al.*, 2002). El uso de estos herbicidas cuyas formulaciones no pueden prescindir de adyuvantes como los tensioactivos, son hoy en día de uso obligado para mantener la producción de alimentos a niveles que permitan satisfacer los requerimientos de la población mundial. El aumento de la misma conlleva el desafío de utilizar agroquímicos no tóxicos, pero que a la vez permitan cosechas sanas que no se vean atacadas por malezas, insectos, hongos o cualquier otro tipo de plagas que repercuten en la cantidad y calidad del alimento obtenido.

CONCLUSIONES

Nuestro trabajo de investigación fue un aporte más para sustituir adyuvantes contaminantes para el medio ambiente por otros que permitan una verdadera agricultura sustentable. Los tensioactivos estudiados (oag y bta) tienen un perfil toxicológico que se acerca al de sustancia inerte y además son más eficientes que el tensioactivo al que se desea reemplazar de las formulaciones agroquímicas en uso (ageo). Además el hallazgo

de sinergia entre ambos, permite usar menores cantidades y por lo tanto hacer más racional el uso de estos adyuvantes.

La calidad de vida para cualquier habitante de este planeta incluye de forma totalmente inevitable una alimentación en cantidad y calidad adecuadas. La carrera no empezó hoy, siglos pasados han sido testigos de hambrunas por falta de conocimientos tecnológicos para lidiar con la impredecible naturaleza. El paso del tiempo ha llevado a la adquisición de conocimientos y tecnologías, pero en este equilibrio entre la explotación del recurso y el cuidado del medio ambiente la balanza se ha inclinado hacia la pérdida de diversidad de especies por extinción de las mismas, la desertización de suelos y la extracción irracional de sus nutrientes. La llamada revolución verde que permitió en la década del 60 del siglo pasado ampliar la oferta de alimentos, basó su desarrollo en la química. Hoy el desafío es volver a una revolución donde los agroquímicos utilizados sean totalmente biodegradables y no contaminantes y a su vez ayuden a realizar el objetivo final que persigue toda actividad humana de trascendencia en el campo social, la cual es velar por la calidad de vida de cada ser humano.

AGRADECIMIENTOS

Alicia Fernández Cirelli y Mariano Castro agradecen al CONICET. Agradecemos a Indioquímica S.A. por la provisión de los tensioactivos ensayados y de glifosato técnico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Castro MJL, Ritacco H, Kovensky J & Fernández Cirelli A. 2001. A simplified method for the determination of critical micelle concentration. *Journal Chemical Education*, 78: 347-348
- Danish EPA (The Danish Environmental Protection Agency). 2001. *Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products environmental project no. 615*. EPA, Copenhagen: 240 p
- Duke SO & Powles SB. 2008. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pesticides Management Science*, 64: 319-325
- Fernández Cirelli A, Ojeda C, Castro MJL & Salgot M. 2008. Surfactants in sludge-amended agricultural soils. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 6: 135-148
- Garcia MT & Campos E. 2007. Biodegradability and ecotoxicity of amine oxide based surfactants. *Chemosphere*, 69: 1574-1578
- Ginkel CG, Stroo CA & Kroonnet AGM. 1993. Biodegradability of ethoxylated fatty amines: detoxification through a central fission of these surfactants. *Science of the Total Environment*, 134: 689-697
- Heinemann A. 2007. Megatrends in Agriculture. P 19–20 En: ISAA Society (ed) *Proceedings of the 8th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*. Freising, Germany:
- IRAM (Instituto Argentino de Normalización y Certificación). 1957. Agentes tensioactivos. Método de determinación del poder humectante. Ensayo Draves, norma 25582. IRAM, Ciudad Autónoma de Buenos Aires: 7 p

- Marc J, Mulner-Lorillon O, Boulben S, Hureau D, Durand G & Belle R. 2002. Pesticide Roundup provokes cell division dysfunction at the level of CDK1/cyclin B activation. *Chemical Research in Toxicology*, 15: 326–331
- Martinez TT & Brown K. 1991. Oral and pulmonary toxicology of the surfactant used in Roundup herbicide. *Proceedings of the Western Pharmacology Society*, 34: 43–46
- Kindall HW & Pimentel D. 1994. Constraints on the expansion of the global food supply. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 23: 198-205
- Krogh KA, Halling-Sørensen B, Mogensen BB & Vejrup KV. 2003. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. *Chemosphere*, 50: 871–901
- Tadros TF. 2005. Applications of surfactants in agrochemicals. P 503-505 En: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed), *Applied surfactants: Principles and application*. Weinheim, Federal Republic of Germany
- Tsui MTK & Chu LM. 2003. Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors. *Chemosphere*, 52: 1189–1197