

AÚNAN TRES CARACTERÍSTICAS DE VITAL IMPORTANCIA: MULTIFUNCIONALIDAD, DIFERENCIACIÓN Y RESPETO AL MEDIO AMBIENTE

Los adyuvantes verdes, una nueva aproximación hacia las formulaciones herbicidas flexibles

Julio Menéndez Calle y Fernando Bastida Milián.

Escuela Politécnica Superior. Universidad de Huelva.

Dado que los herbicidas deben superar una serie de barreras hasta su incorporación a los tejidos de las plantas, los adyuvantes surgen como productos capaces de incrementar la capacidad de adherencia, cubrimiento, penetración y translocación, así como incrementar o reducir la toxicidad de las materias activas a través de la interacción con determinados procesos fisiológicos. En la actualidad está apareciendo en el mercado una nueva familia de adyuvantes, conocidos como adyuvantes verdes, entre los que se están probando los aceites vegetales, los alquil polisacáridos y las lecitinas.

Un adyuvante se define como un formulante diseñado para incrementar la actividad u otras propiedades de una mezcla pesticida (Holland, 1996). Los adyuvantes pueden estar ya incluidos en la formulación comercial o bien pueden ser adquiridos independientemente y añadidos al caldo fitosanitario antes de su aplicación. La historia de los adyuvantes agrícolas data de finales del siglo XVIII, cuando aditivos tales como la brea, resinas, harina, melaza o azúcar fueron usados con cal, azufre, cobre y arseniatos para mejorar sus capacidades adhesivas y biológicas mediante la modificación

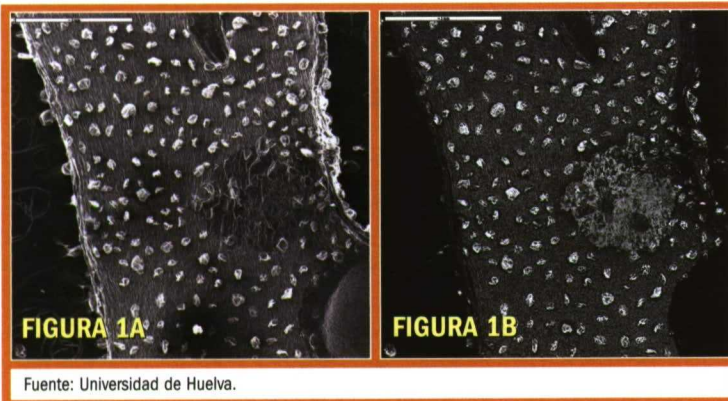
de las características físicas y químicas de la mezcla aplicada. Básicamente, la meta del uso de adyuvantes ha permanecido inalterada desde entonces. Así, el uso de sustancias fitotóxicamente inactivas *per se* para mejorar las características y aplicación de una sustancia activa mediante la modificación de las características físicas y químicas de la solución de tratamiento es una parte fundamental dentro de la investigación en agroquímicos (Green y Beestman, 2007).

Dado que los herbicidas deben superar una serie de barreras hasta su incorporación a los tejidos de las plantas (deben adherirse a las hojas sin rebotar ni escurrirse de éstas, deben abrirse paso a través de los pelos y ceras de la superficie y deben penetrar tanto las paredes como las membranas celulares), los adyuvantes surgen como productos capaces de incrementar la capacidad de adherencia, cubrimiento, penetración y translocación, así como incrementar o reducir la toxicidad de las materias activas a través de la interacción con determinados procesos fisiológicos. Una manera de enfatizar la complejidad de las interacciones físico-químicas y respuestas biológicas existentes entre el sistema adyuvante/herbicida/planta es considerar la eficacia de una formulación como una función de: deposición, retención, ab-



Figura 1.

Microfotografía electrónica mostrando una microgota de una solución de tratamiento de glifosato con un adyuvante a base de ésteres de metílicos de ácidos grasos y lecitinas, aplicada sobre una hoja de *Chenopodium album* (figura 1a) así como la localización de la materia activa (figura 1b, zonas oscuras de la gota).



sorción, translocación y toxicidad de materia activa. Aunque los adyuvantes no pueden cambiar directamente la toxicidad inherente al herbicida, sí pueden alterar significativamente uno o varios de los términos precedentes (Zabkiewicz, 2000) o incluso alterar parámetros que antes no se tenían en cuenta como pueda ser la distribución de la materia activa dentro de la gota de caldo (figura 1).

Una búsqueda de los adyuvantes comerciales disponibles en EE.UU. a principios de los 90 demuestra que la mayoría de ellos eran descritos como agentes mojantes, adherentes, agentes antiespuma o de control de deriva. En un número limitado de ellos, particularmente aceites, se usaba el término penetrante. Los mojantes eran principalmente nonil fenoles etoxilados, los adherentes estaban basados en ácidos grasos, los agentes antiespuma eran siliconas, mientras que la mayoría de los controladores de deriva eran poliacrilamidas (Thompson, 1989). Mucha de la química empleada en los adyuvantes de las pasadas décadas provenía de productos seleccionados entre lo que ya había disponible, más que del diseño específico de productos aplicados en agricultura. Por ejemplo, las características mojantes y adherentes de los nonil fenoles etoxilados y de los alcoholes etoxilados sintéticos eran bien conocidas debido a su uso en la industria de los detergentes, por lo que su disponibilidad era buena y su coste bajo. Todas estas químicas son todavía muy usadas, aunque una nueva serie de circunstancias está llevando al desarrollo de químicas más innovadoras.

Los adyuvantes, el futuro que viene

Los usuarios quieren que los productores pongan «lo mejor de lo mejor» dentro de un mismo producto para asegurar los resultados y la facilidad de uso. Los productores de igual modo quieren asegurar que los mejores adyuvantes son usados en sus productos para asegurar los máximos resultados. La tendencia es pues hacia el uso de adyuvantes multifuncionales (que ejerzan más de un efecto sobre las propiedades del caldo) o bien mezclas de varios adyuvantes que están diseñadas para hacer el manejo y la aplicación más fácil a la vez que mejoran las prestaciones del producto. La investigación en adyuvantes y tecnología de formulación para agroquímicos ha avanzado rápidamente en los últimos años. Parte de este progreso es debido a los crecientes esfuerzos desarrollados por los fabricantes de agroquímicos en renovar determinados productos una vez que la protección de sus patentes expira y las compañías tienen menos materias activas nuevas para reemplazarlos.

Además, la presencia en el mercado de productos agroquímicos genéricos se ha incrementado en los últimos años. Debido a la creciente competencia en el mercado de agroquímicos y los menores márgenes de beneficios, tanto los obtentores de las patentes como los nuevos productores tienen un incentivo para diferenciar sus productos mediante la mejora de la presentación del producto o el incremento de la eficacia en campo (Kirby, 2007). El herbicida glifosato es el mejor ejemplo de esta tendencia, donde las patentes son reclamadas mensualmente y los productores introducen nuevas formulaciones anualmente, ya que el glifosato representa aproximadamente el 10% del mercado mundial de agroquímicos, el 20% del mercado mundial de herbicidas y el 40% del mercado mundial de herbicidas de pos-temergencia (Underwood, 2007).

El mercado de los agroquímicos está pues abrumado con nuevos y mejorados adyuvantes y formulaciones. La situación actual del mercado podría denominarse “la era de las pequeñas diferencias”, en la que formulaciones continuamente mejoradas son esenciales para el éxito (Green y Beestman, 2007). De un modo similar a lo que ocurre en la farmacología, hay una percepción en el consumidor de que mientras los agroquímicos bajo patente son formulaciones optimizadas que no necesitan la adición de adyuvantes en la cuba, los agroquímicos genéricos son productos de menor calidad, sobre todo dependiendo del país de origen de los mismos, que pueden beneficiarse del uso de adyuvantes (Underwood, 2007). Aunque esta afirmación no tiene por qué ser cierta, ya que determinados genéricos pueden ofrecer un nivel de protección similar al del producto original, debido posiblemente a la mimetización de la formulación original (figura 2).

Al ser los adyuvantes productos fitotóxicamente no activos, existe la tendencia a considerarlos como agentes químicamente inertes. Y esto no es así. Los adyuvantes son compuestos química y biológicamente activos que producen marcados efectos sobre las plantas y los animales. Además, algunos adyuvantes son potencialmente móviles en el agua, pueden contaminar tanto las aguas superficiales como las existentes en la capa freática y, en el caso de ser usado cerca de masas de agua, pueden ser potencialmente nocivos para las especies acuáticas (Parr 1982). Si bien la Ficha de Datos de Seguridad de la mayoría de los adyuvantes incluye información sobre la incompatibilidad de éstos con determinados materiales y condiciones de tratamiento, así como ciertos datos toxicológicos, esta información no es tan completa como la que podamos encontrar en las etiquetas de los herbicidas. Esto ha llevado recientemente a que otra de las fuerzas principales que impulsan el desarrollo de nuevas químicas de adyuvantes sea la necesidad de ajustarse a las regulaciones

Los aceites vegetales suelen ser aceites de semillas (soja, colza, algodón) con características similares a los aceites minerales, aunque no son tan efectivos a la hora de aumentar la adherencia, distribución y penetración del herbicida. En cualquiera de sus presentaciones, los aceites vegetales y sus derivados son incomparablemente más biodegradables que sus parientes derivados del petróleo, proporcionando un incremento en la eficacia comparable a estos últimos

medioambientales o incluso anticiparse a ellas. Así, existe una creciente necesidad de que los adyuvantes se ajusten a estándares aceptables de exposición y ecotoxicidad. Hoy en día en Europa, las propiedades de una formulación comercial final deben cumplir con criterios aceptables de toxicidad para su registro y la presencia de un adyuvante puede afectar a ello. Asimismo, Europa tiene un régimen estricto de etiquetado en el que las propiedades no deseadas de una formulación, tales como la ecotoxicidad o la irritabilidad, son mostradas de una manera explícita. Esto lleva a una mayor reticencia a la hora de comercializar una formulación con semejantes características. Un ejemplo de ello es Directiva 2003/53/EC que prohíbe el uso de nonil fenoles etoxilados en nuevas formulaciones de pesticidas (Cox y Drys, 2003).

Adyuvantes verdes

Si bien las tres características antes descritas (multifuncionalidad, diferenciación y respeto al medio ambiente) que todo nuevo adyuvante debe tener puede ser cubierta mediante la mezcla de diferentes productos de los denominados clásicos, en la actualidad están apareciendo en el mercado una nueva familia de adyuvantes que consiguen aunar estas tres propiedades en un mismo producto: los adyuvantes verdes.

Los adyuvantes verdes son un grupo de productos de procedencia química heterogénea pero que comparten las siguientes características:

1. Se producen a partir de materias primas renovables tales como subproductos de la industria agrícola y alimentaria.
2. Son extremadamente biodegradables.
3. Modifican en más de un aspecto (adherencia, extensibilidad, penetración, translocación) las características físicas y biológicas del caldo herbicida.
4. Proporcionan a la formulación comercial un valor añadido en términos de adjetivos tipo verde, *green*, *eco-safe* que los adyuvantes provenientes de la química clásica no pueden permitirse.

De todos los adyuvantes verdes que se están probando en la actualidad, los más desarrollados son, por orden de antigüedad: los aceites vegetales, los alquil polisacáridos y las lecitinas.

Los aceites vegetales

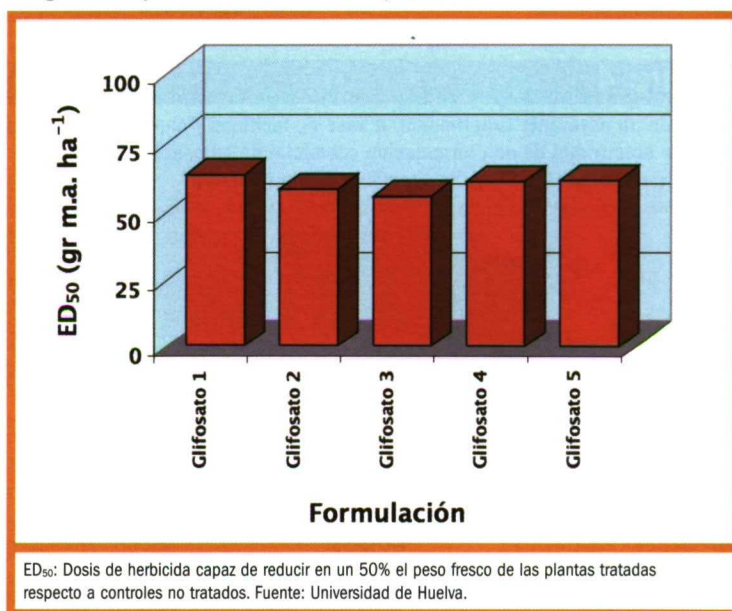
Los aceites pueden incrementar la penetración de herbicidas insolubles en agua en las plantas y son normalmente usados cuando las condiciones atmosféricas son secas y calurosas y/o cuando las cutículas de las hojas son gruesas. Los aceites pueden provenir bien del refinado del petróleo (aceites minerales) o, y este es el caso que nos ocupa, de los aceites vegetales. En ambos casos, los aceites no son solubles en agua y necesitan de un surfactante emulsificador para que distribuya uniformemente las micelas de aceite en el caldo de tratamiento. Estos aceites emulsificables contienen aproximadamente un 80-99% de aceite y un 1-20% de surfactante, y son añadidos al caldo a una concentración del 1%. En general, los aceites solos funcionan peor que los aceites emulsificables. Estos últimos incrementan la absorción del herbicida a través de la cutícula, fluidificándola de alguna manera e incrementando la tasa de difusión del herbicida. Además, incrementan la retención del tratamiento y reduce el tiempo necesario para que éste se vuelva insensible al efecto de la lluvia. La adición de un surfactante al aceite no solo lo emulsifica, sino que también reduce la tensión superficial del caldo y aumenta su mojabilidad.

Los aceites vegetales suelen ser aceites de semillas (soja, colza, algodón) con características similares a los aceites minerales, aunque no son tan efectivos a la hora de aumentar la adherencia, distri-

Las lecitinas son el último grupo en incorporarse a esta familia de adyuvantes verdes y normalmente vienen mezcladas con otros compuestos que incluyen agentes adhesivos, aceites o ésteres vegetales, controladores de pH e incluso APSs. Su repercusión sobre la efectividad de los herbicidas es evidente, aunque su modo de acción aún no está del todo claro

Figura 2.

Grado de control sobre *Lolium rigidum* de diversas formulaciones comerciales de glifosato aplicadas en condiciones óptimas.



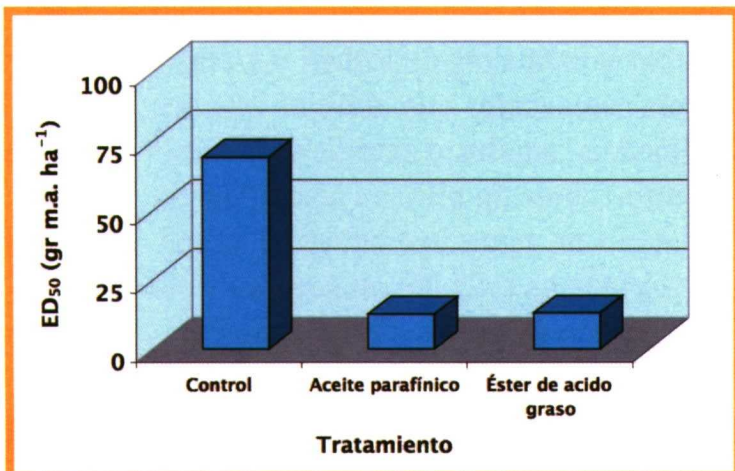
bución y penetración del herbicida. Los aceites vegetales no suelen encontrarse en el mercado como tales, ya que su eficacia es menor que la de los aceites minerales, sino en forma de derivados, tales como los ésteres (normalmente metílicos) de aceites vegetales o como aceites vegetales etoxilados. Los ésteres de aceites vegetales van mezclados con un surfactante para lograr su emulsificación en agua, mientras que los aceites vegetales etoxilados son autoemulsionables y no necesitan ayuda para su incorporación al caldo. En cualquiera de sus presentaciones, los aceites vegetales y sus derivados son incomparablemente más biodegradables que sus parientes derivados del petróleo, proporcionando un incremento en la eficacia comparable a estos últimos (figura 3). En el mercado pueden encontrarse tanto aceites vegetales puros (colza) como ésteres de ácidos grasos. Los aceites vegetales etoxilados (de colza y de soja, con grados de etoxilación que van de 10 a 60) son más novedosos y por ahora suelen venir incorporados directamente en las formulaciones comerciales.

Los alquil polisacáridos

Los alquil polisacáridos (APS) son surfactantes no iónicos con una cadena hidrófoba alquílica de 8-16 carbonos y una parte hidrófila compuesta por algún tipo de glucósido polimerizado. Los APS son so-

Figura 3.

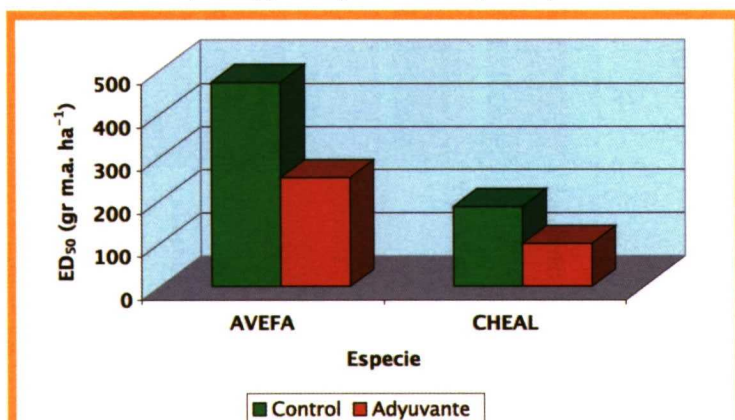
Efecto de diversos aceites minerales y vegetales sobre la efectividad de una formulación comercial de glifosato aplicada sobre *Lolium rigidum*.



ED₅₀: Dosis de herbicida capaz de reducir en un 50% el peso fresco de las plantas tratadas respecto a controles no tratados. Fuente: Universidad de Huelva.

Figura 4.

Efecto de un adyuvante experimental a base de lecitinas y alquil polisacáridos sobre la efectividad de una formulación comercial de glifosato aplicada sobre *Avena fatua* (AVEFA) y *Chenopodium album* (CHEAL).



ED₅₀: Dosis de herbicida capaz de reducir en un 50% el peso fresco de las plantas tratadas respecto a controles no tratados. Fuente: Universidad de Huelva.

lubles en agua, estables en presencia de altas concentraciones de electrolitos (como pueda ser una solución fertilizante) y compatibles con otros surfactantes iónicos, catiónicos y no iónicos (Bergström, 2005). Presentan excelentes propiedades como solventes y como adyuvantes frente a herbicidas solubles en agua, incrementando la deposición y la adherencia de los herbicidas (Hoyle y Holloway, 1996). Los APS están hechos a base de materiales vegetales renovables tales como el salvado y la paja de los cereales y pueden añadirse a formulaciones sólidas como los microgránulos. Además son capaces de formar microemulsiones (emulsiones claras, finas y termodinámicamente estables de pesticidas líquidos o sólidos) en una gran variedad de condiciones físicas y químicas. Tienen un perfil ecotoxicológico muy bueno, ya que son muy poco tóxicos, fácilmente biodegradables y no son irritantes de la piel como otros surfactantes no iónicos. En la actualidad, determinadas empresas europeas y norteamericanas están comenzando a comercializar algunos productos a base de APS mezclados con ésteres metílicos de aceites vegetales o lecitinas (los conocidos como *all-green adjuvants*) con resultados similares a los observados con otros surfactantes (figura 4).

Las lecitinas

Las lecitinas modificadas, también conocidas como fosfatidil colinas, se obtienen de la hidrogenación/hidroxilación de la lecitina de soja (un fosfolípido natural de la soja). Las lecitinas son surfactantes anfotéricos (surfactantes que se comportan como ácidos o bases según el pH de la solución) que pueden usarse como agentes mojantes y penetrantes (Thacker, 2001). La mayor parte del buen comportamiento de las lecitinas como adyuvantes provienen de las propiedades únicas que presentan los fosfolípidos en su interacción con las superficies. Como moléculas, los fosfolípidos contienen elementos hidrófobos e hidrófilos. Mientras la porción hidrofóbica presenta afinidad por las grasas y los aceites, la porción hidrofílica es afín al agua. Esto permite a las lecitinas formar buenas emulsiones tanto con herbicidas liposolubles como hidrosolubles. Están resultando ser buenos biosurfactantes con una buena estabilidad frente al calor y la oxidación. Asimismo, los productos basados en ellas no presentan problemas comunes a otros surfactantes, tales como la reducción del ángulo de salida de las boquillas o la pérdida de su capacidad de reducción de la deriva del caldo cuando circulan a través de la bomba de la máquina de tratamientos. Las lecitinas son el último grupo en incorporarse a esta familia de adyuvantes verdes y normalmente vienen mezcladas con otros compuestos que incluyen agentes adhesivos, aceites o ésteres vegetales, controladores de pH e incluso APSs. Su repercusión sobre la efectividad de los herbicidas es evidente (figura 4), aunque su modo de acción aún no está del todo claro.

Conclusiones

El continuo incremento en los costes de lanzamiento de nuevos herbicidas así como el crecimiento de superficie de cultivos resistentes a herbicidas parece estar empezando a cambiar el panorama en el uso de herbicidas y formulaciones. El menor número de herbicidas en uso va a requerir formulaciones cada vez más sofisticadas para que cada producto pueda encontrar su nicho comercial. Formulaciones que deberán proporcionar mayor eficacia contra malas hierbas de la que prestan los actuales productos, a la vez que son menos agresivas con el medio ambiente. Formulaciones mejoradas que serán necesarias para reducir la deriva, mejorar la retención, aumentar la absorción y translocación y, generalmente, permitir menores dosis de herbicidas por tratamiento o por año (Zabkiewicz, 2000). ■

Bibliografía

- Bergström, K. y Johansson, I.M. 2005. Improved formulations through synergistic combinations based on alkyl glucosides. *Journal of ASTM International* 2(7): 41-50.
- Cox, P. y Drys, G. 2003. Directiva 2003/53/EC del Parlamento Europeo. Consejo de 18 de junio de 2003. Boletín Oficial de la Unión Europea, 17/07/2003 L178, 24-7
- Green, J.M. y Beestman, G.B. 2007. Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. *Crop Protection* 26: 320-327.
- Holland, P.T. 1996. Glossary of terms relating to pesticides. *Pure and Applied Chemistry* 68: 1167-1193.
- Hoyle, E.R. y Holloway, P.J. 1996. Performance of alkyl polyglucosides as spray deposition agents. *BCPC: Pest & Diseases Proceedings*, 1, 441-442
- Kirby, A.F. 2007. Adjuvant chemistry in a global context - Some recent trends and developments. *Proceedings of the 8th International Symposium on adjuvants for agrochemicals (ISAA2007)*. Columbus, 6-9 agosto 2007.
- Parr, J.F. 1982. Toxicology of adjuvants. In: *Adjuvants for Herbicides*, WSSA, Champaign, IL. Pgs. 93-114.
- Thacker J.R.M. 2001. Adjuvants for Agrochemicals. In: *Encyclopaedia of Agrochemicals*. Editor (ed JR Plimmer). John Wiley & Sons.
- Thompson-Harvey, L. 1989. A guide to agricultural spray adjuvants used in the USA. 1990-1991 Edition. Thompson Publications. Fresno, CA.
- Underwood, A.K. 2007. Recent changes in the global agrochemical and adjuvants market. *Proceedings of the 8th International Symposium on adjuvants for agrochemicals (ISAA2007)*. Columbus, 6-9 agosto 2007.
- Zabkiewicz, J.A. 2000. Adjuvant and herbicidal efficacy - Present status and future prospects. *Weed Research* 40:139-149.