

## **Criterios para el uso de Aditivos y Coadyuvantes.**

Guillermo Arrospide

Con la generalización de la siembra directa y el uso frecuente de herbicidas, las aplicaciones de pulverización se han transformado en un instrumento de uso permanente en los establecimientos. Por tal motivo, la profundización del conocimiento sobre las variables que afectan la efectividad de las aplicaciones se torna imprescindible. Aspectos que hasta algún tiempo atrás se pasaban por alto, hoy comienzan a ser tenidos en cuenta como forma de mejorar la eficiencia, reducir costos y conseguir que las aplicaciones muestren resultados más consistentes, aun cuando las condiciones de aplicación sean siempre diferentes. Una de estas variables es el uso de coadyuvantes o aditivos

En general, los coadyuvantes son productos que se adicionan a los tanques de aplicación con el objetivo de mejorar la actividad de los agroquímicos o facilitar la aplicación a través de la modificación de las características de la solución o el spray.

### **¿Cuales son la variables que condicionan la efectividad de las aplicaciones de agroquímicos?**

En términos generales podemos resumirlas en :

- Calidad del agua
- Composición del agroquímico en cuanto a sus activos y aditivos
- Condiciones climáticas imperantes
- Características y estado de desarrollo de la plaga ,enfermedad o maleza que se pretende controlar
- Características y condición de los equipos de aplicación.

Dado que la efectividad de una aplicación está condicionada por múltiples variables, una única formulación no puede contemplar las diversas condiciones de los otros factores que intervienen. Los coadyuvantes y aditivos son usados para mejorar la efectividad de los productos a través del ajuste de los caldos de pulverización a las condiciones específicas de aplicación, levantando así las restricciones que presenta el hecho de trabajar con una composición fija del agroquímico o mezcla de agroquímicos.

## **CALIDAD DE AGUA PARA APLICACIONES**

El agua es el solvente de la gran mayoría de los productos en las aplicaciones agrícolas. En términos de calidad de agua para aplicaciones, se reconocen tres variables que pueden afectar de forma importante la actividad de muchos productos, estas son :

- 1) pH - Acidez / Alcalinidad
- 2) Minerales disueltos en el agua
- 3) Partículas suspendidas en el agua.

El pH indica la concentración de protones  $H^+$  y aniones  $(OH)^-$  existentes como consecuencia de la disociación de la molécula de agua y es medido sobre una escala desde 1 hasta 14 siendo el valor 1 correspondiente a una fuerte acidez, 7 es el valor de neutralidad y 14 corresponde a soluciones fuertemente alcalinas.

Esta variable es muy importante desde que cada producto es estable dentro de un rango de pH más o menos definido, fuera de ese rango comienza un proceso denominado hidrólisis o sea la desintegración del producto con la pérdida de actividad correspondiente.

La mayoría de los productos son estables en un rango de pH 4 - 6 o sea ligeramente ácido, sin embargo existen algunas excepciones. Por ejemplo, algunos herbicidas, como es el caso de las sulfonilureas, pierden actividad si son dejados en el tanque en medio ácido.

Se pueden establecer algunas reglas generales una vez conocido el pH del agua de aplicación.

pH 3.5 - 6.0 Se considera satisfactoria para la mayoría de las aplicaciones, salvo para los productos sensibles a la acidez

pH 6.1 - 7.0 Puede usarse siempre que no se tenga el producto en el tanque por más de 1 hora

pH 7.0 o superior. Es aconsejable agregar un buffer o acidificador

La actividad de muchos productos puede ser adversamente afectada por minerales disueltos en el agua de aplicación. Esto, es especialmente grave en herbicidas formulados en forma de sal, como lo son las formulaciones de glifosato o 2.4 D amina.

Los elementos o compuestos disueltos que se encuentran con mayor

frecuencia son :

Calcio Ca ++ ; Magnesio Mg++ ; Sodio Na+; Sulfato (SO4)-- ; Cloruro Cl- ; Bicarbonato (HCO3)-

Menos frecuente es la presencia en cantidades significativas de Potasio K+ ; Hierro Fe++,Fe+++ ; Nitrato (NO3)-

Los sólidos disueltos totales (S.D.T) se expresan en mg / l. o más generalmente en ppm.

El valor de SDT se evalúa por evaporación y pesando el residuo sólido de una muestra de agua. Otra forma de medir los minerales disueltos en el agua es a través de la conductividad eléctrica (C.E.) Este es un método rápido de evaluación y brinda información sobre la calidad del agua para aplicaciones. Se considera que si el agua posee valores de 500 uS/cm. no es adecuada para aplicaciones.

El término "agua dura" se refiere a la presencia de determinados minerales como carbonatos, sulfatos, cloruros de calcio, magnesio y hierro. La dureza normalmente se expresa en ppm. o gr/ l. de carbonato de calcio equivalente más la cantidad de magnesio presente como carbonato de calcio equivalente. Una clasificación en función de la dureza del agua es la siguiente :

ppm. CaCO 3	
0 - 75	Blanda
75 - 150	Moderadamente dura
150 - 300	Dura
300 -	Muy dura

### ¿ Cual es el impacto del uso de aguas duras sobre los productos ?

Para responder esta pregunta, se ejemplifica con información del efecto sobre el herbicida GLIFOSATO

Fuente : Villaseca, S. 1988

DESACTIVACIÓN (%) : VOL. AGUA (l) \* DUREZA(ppm) \* K  
LITROS DE I.A.

DUREZA : en base a las ppm/l de CaCO3 eq.

K : 0.00047

### **PORCENTAJE DE DESACTIVACIÓN**

<b>Volumen de agua aplicada (l/há)</b>				
	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>300</b>
<b>25</b>	0.6	1.2	2.4	3.5
<b>50</b>	1.2	2.4	4.7	7.1
<b>100</b>	2.4	4.7	9.4	14.1
<b>200</b>	4.7	9.4	18.8	28.2
<b>300</b>	7.1	14.1	28.2	42.3
<b>400</b>	9.4	18.8	37.6	56.4
<b>500</b>	11.8	23.5	47.0	70.5

### **¿Como afecta el uso de agua con partículas en suspensión?**

La presencia de partículas de arcilla, limo y materia orgánica suspendidas en el agua reducen la actividad en forma drástica de algunos herbicidas tales como glifosato, diquat, paraquat. Similar efecto tiene la presencia de partículas formando una película sobre la superficie foliar.

El efecto de inactivación producido por las partículas en suspensión, no puede ser superado por el agregado de aditivos por lo que es importante seleccionar una fuente de agua que no presente problemas de esta índole.

## **COADYUVANTES**

Existe actualmente alguna confusión en la terminología usada para este tipo de productos que es importante aclarar.

Coadyuvante : Productos que mejoran o facilitan la actividad de los agroquímicos o que modifican las características de la solución o el spray

Surfactante: Productos que mejoran la emulsión, dispersión y mojado, a través de la modificación del comportamiento de los líquidos en superficie.

Los surfactantes constituyen un tipo de coadyuvante, pero no todos los coadyuvantes presentan la propiedad de ser surfactantes

Estos productos pueden o no estar presentes en la formulación original del agroquímico a aplicar y aún cuando lo estén presentes, la combinación y proporción en la que se encuentran no puede contemplar todas las situaciones de aplicación. Esto lleva a que normalmente se deba suplementar la solución de pulverización con los aditivos específicos para optimizar cada situación particular.

## **ROL DE LOS COADYUVANTES**

La gran mayoría de las incorporaciones de coadyuvantes van dirigidas a los siguientes objetivos :

- - Mejorar el comportamiento de los agroquímicos a través del incremento del área de contacto, la retención y la absorción.
  - Corregir problemas en el agua de aplicación
  - Compatibilizar y estabilizar mezcla de productos
  - Controlar la deriva
  - Controlar la generación de espuma dentro del tanque

## **CLASIFICACIÓN DE COADYUVANTES POR TIPO DE ACCIÓN:**

**ACTIVADORES:** Son aquellos que mejoran la actividad o efectividad de los productos. Dentro de este grupo se encuentran los surfactantes no iónicos, los aceites minerales o vegetales emulsionables, aceites vegetales metilados, aceites minerales concentrados, algunas sales, algunos compuestos amoniacales, y algunos ácidos. Constituye el grupo de productos mejor identificado por los usuarios con el término coadyuvante, puesto que son los de uso más generalizado.

**MODIFICADORES DE SPRAY:** Son aquellos que modifican el comportamiento de los líquidos mientras está en el aire o una vez que se ha depositado sobre

una superficie.

Estos son los adherentes, formadores de película, formadores de depósitos, antideriva.

**MODIFICADORES UTILITARIOS:** Son aquellos que modifican propiedades básicas para que los productos puedan ser usados o incorporados en los tanques de aplicación. Estos son los emulsionantes, dispersantes, estabilizadores, compatibilizadores, buffers, co-solventes, antiespumante.

### **¿Cómo actúan los coadyuvantes activadores?**

Consideremos el proceso de absorción de los herbicidas.

El herbicida deberá posicionarse sobre la superficie foliar y penetrar. En ese proceso encontrará barreras a la absorción que estarán dadas por la estructura y composición de la cutícula, la pared celular y finalmente la membrana celular.

Un buen coadyuvante destinado a mejorar la absorción de un herbicida deberá actuar a estos tres niveles o sobre aquel que se haya transformado en limitante.

Los coadyuvantes activadores mejoran la penetración de las barreras anteriormente definidas por varios mecanismos :

**1.)** Desparramando uniformemente la solución (cada impacto) sobre una mayor superficie, eliminando el efecto adverso sobre la capacidad de mojado de la presencia de pubescencia, ceras, etc. y permitiendo el acceso al interior de las cavidades estomáticas, o sea incrementando el área de contacto. Mejorando la retención de la aplicación por eliminación o disminución del escurrimiento y lavado. Esto ocurre como consecuencia del descenso de la tensión superficial de la solución. A los productos que provocan estos cambios en el comportamiento de las soluciones sobre la superficie de los tejidos se los conoce con el nombre de surfactantes, tensoactivos o mojanter.

**2.)** Modificando la permeabilidad y penetrabilidad de la capa de cera de la cutícula, la cual dificulta el pasaje de los herbicidas en solución acuosa. Los compuestos cerosos de la cutícula son los componentes más importantes en cuanto a retención y penetración concierne. Tanto el grosor como la composición de la capa de cera regulan la absorción de los productos. Las cutículas ricas en cera con compuestos no polares (liposolubles) son menos permeables al agua y a los herbicidas de alta polaridad como el glifosato que cutículas ricas en cera que presentan una fuerte polaridad (hidrosolubles). Los surfactantes no iónicos además de modificar la tensión superficial, poseen la propiedad de modificar la interacción entre las superficies no polares de los vegetales y las estructuras polares de las moléculas de los

activos y también con el agua, formando una interfase. Estos productos, al poseer en su configuración molecular una cola no polar y otra con alta polaridad, pueden hacer de puente entre estructuras o compuestos polares y no polares. De esta forma se mejora la permeabilidad.

Desde que hay una gran variabilidad en la composición de la cutícula de diferentes vegetales e incluso en diferentes etapas de un mismo vegetal es que la acción de un mismo surfactante tendrá un efecto diferente dependiendo de la especie y el momento de que se trate. Y su uso será entonces de mayor o menor importancia.

También el tipo de molécula de herbicida determinará la mayor o menor necesidad de este tipo de acción de interfase de los surfactantes no iónicos. Al igual que la cutícula, la membrana celular presenta compuestos con estructuras no polares lo que dificulta la permeabilidad de herbicidas o moléculas con fuerte polaridad.

En general, los aceites parafínicos y los aceites vegetales metilados actúan sobre las estructuras cerosas de la cutícula y pared celular promoviendo la penetración del producto aplicado. Los aceites son también importantes en mantener la solubilidad y la capacidad de penetración de productos no polares como la atrazina.

Otra forma de acción es por enlentecimiento de la evaporación de las soluciones lo cual alarga el tiempo de interacción del producto con la superficie foliar. Este mecanismo de acción, típico de los aceites emulsionables es muy importante en períodos de baja humedad relativa donde la acción de muchos productos se ve severamente afectada.

**3.)** Modificando el estado, estructura o composición de los activos hacia formas que presentan mayor facilidad para ser absorbidas y penetrar la cutícula, pared celular y membrana celular.

Este es el caso de la aplicación de coadyuvantes a base de compuestos nitrogenados.

Algunos herbicidas presentan niveles de absorción preferencial cuando están combinados con el ión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en relación a cuando la misma molécula está asociada a iones como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e inclusive  $\text{H}^+$

**4.)** A través del control del efecto antagónico provocado por los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  de las aguas duras. Estos iones al combinarse con los activos crean compuestos de baja capacidad de absorción. El Sulfato de Amonio y en menor medida algunos ácidos débiles como el Acido cítrico o propiónico poseen la capacidad de promover la actividad de herbicidas como el glifosato o 2.4 D amina a través del control del antagonismo efectuado por los iones mencionados

## **COADYUVANTES ACTIVADORES**

**Surfactantes** : Actúan como agentes mojantes, spreaders (desparramadores o esparcidores), formadores de película, mejoran la capacidad de absorción de los productos

Tipos de surfactantes :

- No iónicos ; son los más usados, no poseen carga
- Aniónicos: presentan gran capacidad de mojado pero pueden presentar problemas de interacciones adversas debido a su carga negativa.
- Catiónicos: pueden presentar toxicidad e interacciones adversas por la presencia de cargas positivas.
- Anfotéricos: dependiendo del pH forman o no cargas eléctricas
- Organosiliconados: son los que presentan mayor capacidad de mojado. Pueden presentar inestabilidad a pH bajo.

Propiedades necesarias de los surfactantes de uso agrícola :

- No presentar fitotoxicidad
- Ser buenos dispersantes
- Ser estables aún en aguas muy duras
- Mantener su actividad a bajas temperaturas.

## **Aceites emulsionables concentrados**

### **FUNCIÓN :**

Bajan la tensión superficial de la solución, mejorando la capacidad de mojado y esparcimiento así como la adherencia. Incrementan la capacidad de penetración, ayudan a atravesar la cutícula y alargan el tiempo de secado con lo que se incrementa el tiempo de absorción. Solubilizan algunos activos que presentan baja solubilidad en agua Ej. Atrazina, Setoxidim.

Los aceites pueden ser de origen mineral o vegetal

Aceites minerales: Son aceites parafínicos refinados con un mínimo de residuo no sulfonable de 92%, lo que minimiza las posibilidades de aparición de efectos fitotóxicos. La densidad y viscosidad son parámetros importantes pues afectan la efectividad como coadyuvante

En estos productos los aceites están asociados a un emulsionante / surfactante no iónico que debe asegurar una adecuada capacidad para emulsionar el aceite y a su vez brindar una alta capacidad de mojado de la

superficie vegetal.

Dependiendo del porcentaje de emulsionante - surfactante que presente el producto, se denominan :

Aceites emulsionables (% de emulsionante - surfactante de 3- 6 )

Aceites emulsionables concentrados ( % de emulsionante - surfactante de 12-20)

Estos últimos son más eficientes en relación a los primeros en cuanto a su efectividad como coadyuvantes además de poder usarse en menor dosis, lo que en definitiva permite una reducción del costo de aplicación de los aceites.

Se debe tener presente que los aceites emulsionables formulados para ser usados como coadyuvantes han tenido objetivos específicos durante su desarrollo, diferentes que aquellos que han sido desarrollados para ser usados como insecticidas y acaricidas. Esto es importante, ya que estos últimos no cumplirán con todas las propiedades exigidas a un buen coadyuvante.

Aceites vegetales: Normalmente son aceites de granos oleaginosos como soja o girasol. Presentan menor efectividad que los aceites minerales y también menor fitotoxicidad. El proceso de esterificación de los aceites vegetales ha dado lugar a una nueva categoría denominada Aceites vegetales metilados. Estos, presentan muy buena capacidad de penetración, siendo equivalentes en varios parámetros a los aceites parafínicos. Presentan como ventaja que conservan su muy bajo riesgo de presentar fitotoxicidad.

### **Sales, compuestos amoniacales, ácidos orgánicos .**

Algunos productos y en especial los herbicidas formulados como sales, tales como el glifosato y el 2.4 D amina, son severamente afectados por la presencia de minerales disueltos en el agua, fundamentalmente los cationes calcio  $Ca^{++}$  y magnesio  $Mg^{++}$ . Los activos disociados en la solución presentando carga negativa forman sales conjugadas de  $Ca^{++}$  y  $Mg^{++}$ . Estos compuestos, así formados, cuando se usan aguas duras, presentan mayor dificultad para ser absorbidos por el vegetal, disminuyendo de forma importante su capacidad de acción.

### **Acción del Sulfato de Amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>**

La disociación en agua del Sulfato de Amonio, provee de los iones amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y sulfato SO<sub>4</sub><sup>--</sup>.

El ión sulfato forma sales conjugadas con los cationes calcio y magnesio disueltos en la solución disminuyendo así su disponibilidad para asociarse a la molécula del glifosato o producto en cuestión.

Paralelamente, la molécula de glifosato asociada al ión amonio presenta una absorción preferencial por los tejidos del vegetal. Esto trae como consecuencia que se absorba más cantidad de activo en menor tiempo, con lo cual se mejora sensiblemente los niveles de efectividad además de disminuir los riesgos de lavado por lluvias posteriores a la aplicación.

Otros iones como los cloruros, fosfatos o nitratos no presentan la misma eficiencia en inmovilizar los cationes calcio y magnesio presentes en las aguas duras, sino que esto es una propiedad del ión sulfato.

Por los elementos antes mencionados es que el sulfato de amonio es el coadyuvante de mayor eficacia y más recomendado a nivel mundial para ser usado con el glifosato en presencia de aguas duras. Niveles de entre 1y 2% en la solución de aplicación, pueden levantar el antagonismo causado por aguas con niveles de dureza superiores a 500 ppm de CaCO<sub>3</sub>. Es de mencionar que el sulfato de amonio no posee actividad como surfactante y por tal motivo deberá ser adicionado un producto para mejorar los aspectos de mojado y esparcimiento.

### **Acción de los productos amoniacales - Urea - Nitrato de amonio - Nitrógeno líquido 28%**

Este tipo de productos aporta el ión amonio a la solución el cual al asociarse a la molécula del glifosato incrementa su capacidad de absorción, sin embargo no levanta el antagonismo provocado por los cationes presentes en las aguas duras.

### **Acción de los ácidos**

Algunos ácidos, fundamentalmente los ácidos orgánicos forman sales conjugadas con el calcio y magnesio disuelto en el agua por lo que presentan la capacidad de inmovilizar los cationes y retirarlos de la interacción con la molécula de glifosato. Por otra parte protonizan la solución, desplazando el equilibrio hacia la asociación Glifosato - H<sup>+</sup>. Si bien esta forma es menos

absorbida que la asociación glifosato-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, presenta mayores niveles de absorción que la asociación glifosato- Ca<sup>++</sup> o Mg<sup>++</sup>

## **COADYUVANTES MODIFICADORES DE SPRAY**

Son incorporados en los tanques de aplicación para modificar alguna propiedad de la solución o el spray.

Esta categoría incluye :

**Adherentes** : Se incorporan para evitar el lavado de la aplicación. Son normalmente usados acompañando insecticidas y fungicidas de contacto así como formulaciones antipájaro. Mejoran la residualidad.

Algunos ejemplos de estos productos son aquellos a base de pinoleno, ésteres acrílicos, emulsiones de polietileno etc.

**Formadores de film y espesadores:** estos productos permiten engrosar el film de solución sobre la superficie vegetal sin que ocurra escurrimiento lo que permite la acumulación de una mayor cantidad del producto motivo de la aplicación. Esto puede redundar en mayor efectividad y residualidad del producto aplicado.

### **Productos antideriva :**

Son polímeros no iónicos o ligeramente aniónicos (poliacrilamida o polioxietileno) que modifican la viscosidad y elasticidad de las soluciones lo que determina un aumento en el tamaño de gota y por tanto la disminución de la frecuencia de gotas sensibles a deriva. Su efecto es proporcional a la concentración agregada

El mayor tamaño de gota también es importante para disminuir la frecuencia de gotas evaporadas antes de hacer contacto con la superficie vegetal.

El uso de aditivos antideriva produce un spray de alta cohesividad.

Cuando se elige un antideriva se debe tener en cuenta que debe poseer una serie de propiedades :

- Rápida y total solubilización
- Ser estables en un rango amplio de pH y durezas de agua
- No interaccionar negativamente con los activos
- No dejar residuos en los tanques
- Resistencia a la ruptura de las moléculas al pasaje por el sistema de bombeo.
- Ser efectivo a dosis bajas.

Es importante que su agregado no disminuya el porcentaje de área cubierta

por gotas ni la retención de las gotas sobre la superficie.

## **COADYUVANTES UTILITARIOS**

Estos coadyuvantes muy frecuentemente se encuentran como componentes originales en muchas formulaciones. Sin embargo, es posible que debido a practicas tales como la mezcla o combinación de productos en una misma aplicación, sea necesario la incorporación de cantidades adicionales. También el uso de aguas de baja calidad o condiciones específicas de aplicación pueden requerir la incorporación a los tanques como productos independientes a las formulaciones originales.

Algunos ejemplos de coadyuvantes utilitarios son :

Emulsionantes, dispersantes, agentes estabilizadores, agentes acoplantes, co-solventes, agentes compatibilizadores, buffers, agentes antiespuma.

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Los coadyuvantes son componentes muy importantes de las formulaciones desde que determinan el comportamiento y diferenciación de los productos y constituyen herramientas estratégicas para mejorar la efectividad o facilitar las tareas de aplicación.

Previo a la selección de un coadyuvante, hay que analizar las limitantes que pueden afectar una aplicación específica. Esto significa conocer el tipo de agua que se va a usar, si habrá dificultades para un buen mojado, si el volumen de agua a usar es limitante, o si existen problemas de evaporación, viento, incompatibilidad de mezcla de productos o si la formulación del agroquímico que vamos a usar presenta alguna deficiencia que sea necesario corregir.

Hay que definir prioridades. En algunos casos la prioridad será mojar mejor, en otras mejorar la retención del producto o mejorar la residualidad, controlar deriva etc.

Hay que seleccionar el tipo de producto que mejor se adapte para lograr levantar la limitante diagnosticada en función de la prioridad.

Las soluciones para un amplio rango de situaciones limitantes están disponibles a un costo aceptable.

Guillermo Arrospide - Director Técnico de Calister S.A.