

## EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DEL HERBICIDA FLUFENACET

Gómez-Pantoja M.E.<sup>1\*</sup>, López-Fernández E.<sup>2</sup>,  
Florida M.C.<sup>2</sup>, Morillo E.<sup>1</sup>, Undabeytia T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC).*

<sup>2</sup>*Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica (ETSIA),  
Universidad de Sevilla.*

\* *egomez@irnase.csic.es*

**Resumen:** El objetivo del presente trabajo fue comprobar la efectividad de las formulaciones de liberación controlada (FLCs) del herbicida Flufenacet (FLF) previamente elaboradas. Para ello se usaron las formulaciones FLF/ET15 y FLF/B048 que contenían 7,98% y 17,7% de ingrediente activo (i.a.) respectivamente. La liberación *in vitro* confirmó un perfil de liberación controlada para ambas formulaciones frente a la formulación comercial (FC) Tiara 60<sup>®</sup>. El herbicida FLF presentó alta adsorción en suelos ácidos con alta cantidad en materia orgánica y óxidos amorfos y baja adsorción en suelos básicos con baja proporción en materia orgánica. En experimentos con columnas de suelos, las FLCs presentaron menor lixiviación que Tiara 60<sup>®</sup> en todos los suelos bajo estudio, y los datos de bioactividad confirmaron los datos obtenidos en las columnas de suelo a las distintas profundidades, así como los resultados de biodisponibilidad obtenidos en las isotermas de adsorción-desorción.

**Palabras clave:** Montmorillonita, plaguicidas, suelos, bioactividad, lixiviación.

**Summary: Development of controlled release formulation of herbicide flufenacet.** This study was aimed at testing the efficacy of the previously designed controlled release formulations (FLCs) of the herbicide flufenacet (FLF). The formulations FLF/ET15 and FLF/B048 with a.i. contents of 7.98 and 17.7%, respectively, were used. Release *in vitro* experiments indicated a slow release pattern with respect to the commercial formulation (FC) Tiara 60<sup>®</sup>. The herbicide FLF was greatly adsorbed in acid soils posing a high amount of organic matter and amorphous oxides; whereas lower sorption was obtained on basic soils with low organic matter content. In soil column experiments, FLCs showed reduced leaching relative to Tiara 60<sup>®</sup> which paralleled the bioactivity at different depths, and in agreement with the bioavailable amount as inferred from the sorption-desorption experiments.

**Keywords:** Montmorillonite, pesticide, soils, bioactivity, leaching.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han desarrollado Formulaciones de Liberación Controlada (FLCs) de herbicidas para evitar pérdidas excesivas de los mismos y que mantengan una buena bioactividad. Los minerales de la arcilla son buenos candidatos para la preparación de FLCs debido a sus buenas propiedades adsorbentes, su abundancia y bajo coste. El herbicida no iónico Flufenacet (FLF) presenta problemas de movilidad en suelos, por lo que interesa preparar formulaciones que ralenticen su liberación empleando minerales de la arcilla sobre los que realizar la adsorción del herbicida proporcionando una matriz de liberación controlada. Por otra parte, para aumentar la carga de ingrediente activo (i.a.) se pueden usar surfactantes que actúan como agentes solubilizantes del herbicida, los cuales se adsorberán sobre los minerales permitiendo aumentar la cantidad de ingrediente activo en las formulaciones. El objetivo de este trabajo es la evaluación del comportamiento de las formulaciones de herbicida preparadas previamente basadas en complejos minerales de arcilla-surfactante frente a formulaciones comerciales en suelos: estudios de liberación *in vitro*, lixiviación, biodisponibilidad y bioactividad sobre *Setaria viridis*.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Materiales

Flufenacet técnico (99,9%) suministrado por Sigma y su formulación comercial (F.C.) Tiara 60<sup>®</sup> (60% p/p) suministrada por Bayer; montmorillonita estándar (SWy-2) procedente de Wyoming suministrada por The Clay Repository; dos surfactantes con diferente estructura química: uno no iónico Berol 048 (B048) y otro catiónico Ethomeen T/15 (ET15) suministrados por Compi y Jove SA. Los suelos usados en el presente trabajo poseen distintas características físico-químicas: Alájar (AL) (franco limoso), Coria (CR) (franco arcillo arenoso), y Las Torres (LT) (franco).

### Métodos

*Experimentos cinéticos de liberación In Vitro en agua de Flufenacet:* se añadieron 5 mg de i.a. de herbicida en 500 mL de agua ultrapura (T=25<sup>o</sup> C y 50 rpm) en un aparato de disolución automática con paletas rotatorias (Sotax). Se recogieron muestras a diferentes intervalos de tiempo hasta 172 h, y se analizaron mediante HPLC-UV. Se empleó un cromatógrafo HPLC compacto Shimadzu (LC-2010A HT), con una columna Kromasil C15 de fase reversa (15 x 0,40 cm) suministrada por Teknokroma S.A. (Barcelona, España), a una temperatura de horno de 30°C, fase móvil: Acetonitrilo:Agua (50:50) a una longitud de onda de

256 nm y tiempo de retención 4´02 min. Para la adquisición y manejo de los datos se empleó el software Shimadzu LC solution Chromatography Data System.

*Estudios de adsorción-desorción de Flufenacet en suelos:* las isotermas se realizaron poniendo en contacto 10 g de suelo con soluciones del herbicida (10 ml) durante 24h a 20°C. Una vez alcanzado el equilibrio, se centrifugó (10000 rpm, 10 min), y el herbicida en sobrenadante se analizó mediante HPLC-UV. Las desorciones se realizaron mediante la retirada de la mitad del sobrenadante que fue reemplazado por agua destilada, se mantuvieron en agitación hasta alcanzar el equilibrio 24h a 20°C, y nuevamente se analizó el sobrenadante. Este proceso se repitió 3 veces. Los datos de adsorción se modelizaron ajustándose a la ecuación de Freundlich.

*Estudios de lixiviación de Flufenacet en columnas de suelo:* se realizó en los suelos: AL, LT y CR. Se aplicaron uniformemente las tres formulaciones (Tiara 60®, FLF/B048 y FLF/ET15), a un régimen de lluvia de 168 mm (120 mL de agua destilada en fracciones de 20 mL, añadidas cada 2 h). Se dejó el suelo equilibrar durante 24 h. Cada columna se separó a distintas profundidades y se tomaron 5 g de suelo de cada una de ellas para extracción de FLF con 10 mL de acetonitrilo durante 24 h, analizándose mediante HPLC-UV.

*Estudios de bioactividad de Flufenacet en suelos:* se plantaron por sextuplicado semillas de *Setaria viridis* en vasos que contenían 15 g de suelo de cada segmento de la columna de suelo (0-4, 4-8, 8-12, 12-16 cm) para cada formulación, irrigándose diariamente durante 2 semanas. Se midió la longitud del brote emergido respecto a un control.

*Caracterización de los suelos:* El suelo AL es un suelo ácido (pH: 6,2) que presenta un bajo contenido en carbonatos (1,6%) y altas concentraciones de óxidos amorfos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,7 y  $\text{MnO}$  10,1 g  $\text{kg}^{-1}$ ) y materia orgánica (3,4%), mientras que los suelos CR, y LT son suelos básicos (pH: 8,7 y 7,6 respectivamente), con bajo contenido en materia orgánica (1,0 y 1,3 % respectivamente).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudios de liberación *in vitro* de las formulaciones

La liberación de FLF desde las FLCs fue progresiva a lo largo del tiempo, obteniéndose en los dos casos, un porcentaje final de FLF liberado menor que el obtenido en la formulación comercial. La Figura 1 presenta los perfiles de liberación de las FLCs frente a la formulación comercial.

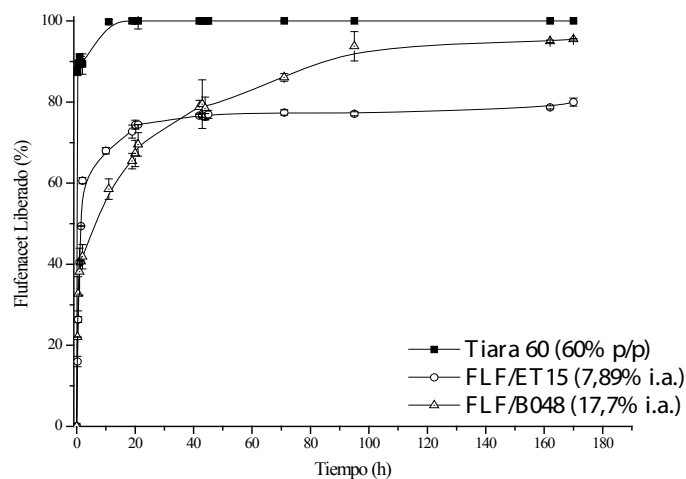


Figura 1. Porcentajes de Flufenacet liberado en agua desde las diferentes formulaciones tanto comercial como FLCs (% acumulado).

### Adsorción de Flufenacet en suelos

Las isotermas de adsorción de Flufenacet en suelos, muestran una alta adsorción en el suelo AL, seguido de LT y finalmente de CR.

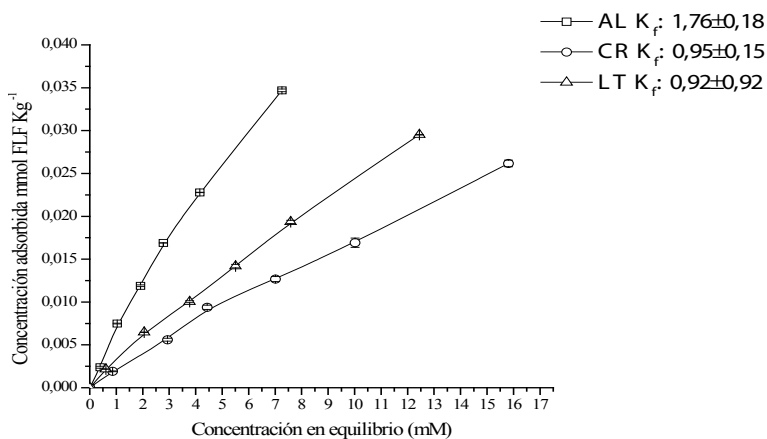


Figura 2. Isotermas de adsorción de FLF en los suelos AL, CR, y LT.

La adsorción de Flufenacet en los diferentes suelos depende de sus propiedades fisico-químicas. Debido a que es una molécula de gran tamaño con una baja polaridad ( $\log K_{ow} = 3,2$ , 24°C), la adsorción en suelos ocurre principalmente en dominios hidrofóbicos. En este estudio, el suelo AL presenta la mayor adsorción (Figura 2), que puede estar

relacionada con su alto contenido en materia orgánica, tal como se ha descrito para otros herbicidas hidrofóbicos (Morillo et al., 2004). También la alta proporción de óxidos amorfos juega un papel importante.

### **Desorción de Flufenacet en suelos**

Los estudios de desorción siguen la secuencia: CR>LT>AL, indicando que Flufenacet presenta una mayor desorción en suelos con menor cantidad de materia orgánica y mayor contenido en fracción arenosa como el suelo CR, por tanto, mayor vulnerabilidad a lixiviar a capas más profundas del suelo, y ser menos efectiva su acción en la superficie, donde es deseable una mayor acción herbicida.

### **Experimentos de lixiviación de Flufenacet y sus formulaciones en columnas de suelo y bioactividad del herbicida Flufenacet en diferentes suelos**

Los resultados más significativos de los estudios en columnas se observaron en los suelos AL (Figura 3a) y CR (Figura 3b). El suelo AL presentó lixiviación de FLF a lo largo de la columna (Figura 3a). La formulación comercial queda distribuida en todos los anillos, pero mayormente en el segundo. Por el contrario, se observa una concentración mayor en el primer anillo para las formulaciones surfactante-arcilla. Estos datos demuestran que si el régimen de lluvia o riego fuera superior, la mayor parte de la formulación comercial lixiviaría a profundidades donde no podría ejercer su efecto herbicida. Los ensayos de bioactividad (Figura 3d) confirman los resultados de los experimentos de lixiviación observándose una mayor inhibición del crecimiento de *Setaria viridis* en el primer anillo para las FLCs.

En el suelo CR se produce una mayor lixiviación (Figura 3b), confirmando los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción-desorción donde el Flufenacet no queda tan retenido en los suelos de textura más arenosa. En la Figura 3e, los resultados obtenidos de los bioensayos presentan, en comparación con la Figura 3d, resultados de inhibición mayores ya que FLF está más biodisponible (menos retenido) en este tipo de suelos. Los resultados obtenidos para el suelo LT (Figuras 3c y 3f) fueron similares a los obtenidos en el suelo CR, donde las formulaciones lixiviaron a más profundidad, destacando la concentración de la formulación comercial en el tercer anillo que es 10 veces superior a la concentración de las FLCs en ese anillo. Los resultados del bioensayo, Figura 3f, confirmaron los resultados obtenidos en el experimento de lixiviación. Los resultados de actividad en la parte inferior de la columna se correlacionan con las cantidades de herbicida remanente extraídas (Figura 3c), ya que estas mostraban el mismo orden de variación, observándose de

igual manera diferencias significativas en los anillos inferiores de la columna entre la cantidad de herbicida extraído de las FLCs y del producto comercial.

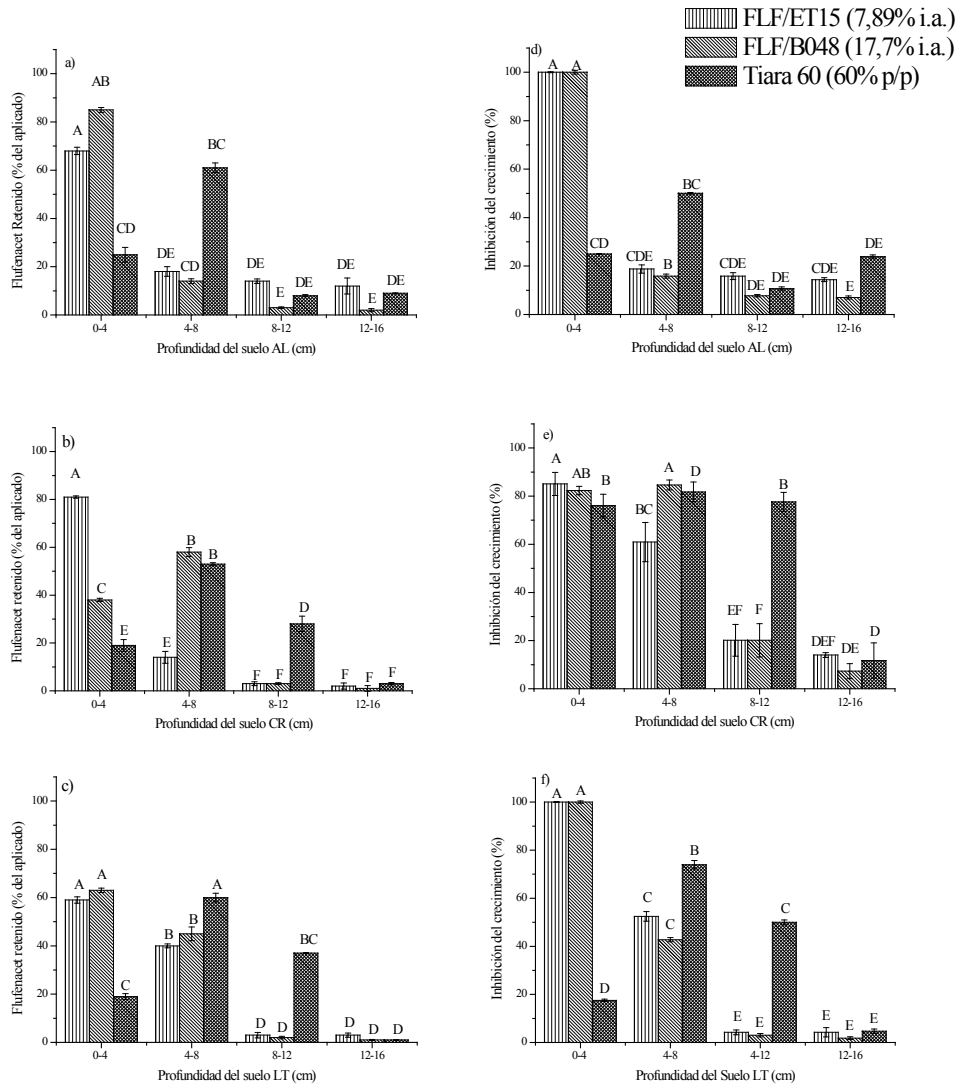


Figura 3. a, b, c) Porcentajes de FLF retenido en columnas del suelo AL, CR y LT en función de la profundidad; d, e, f) Inhibición del crecimiento de FLF a distintas profundidades de las columnas de suelo AL, CR y LT. Las barras verticales son errores estándares. Las letras corresponden al análisis estadístico ANOVA.

## **CONCLUSIONES**

En este trabajo se demuestra claramente que las FLCs reducen la lixiviación del herbicida a lo largo del perfil del suelo respecto a la formulación comercial, presentando una mejor actividad biológica en la capa superior del suelo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Esta investigación ha recibido financiación a través de los proyectos CMT2009-07425 (MEC) cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y el Proyecto Bilateral Hispano-Argentino PRI-PI-BAR-2011-1393 (MINECO- MINCYT). María Eulalia Gómez-Pantoja Cabezas agradece su contratación a cargo del proyecto CMT2009-07425 (MEC).

## **BIBLIOGRAFÍA**

MORILLO E, UNDABEYTIA T, CABRERA A, VILLAVERDE J & MAQUEDA C (2004) Effect of soil type on, adsorption-desorption mobility, and activity of the herbicide norflurazon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 884-890.