

CALIDAD DE AGUA Y AGROQUIMICOS

Nicasio M. Rodríguez*

* Ing.Agr., Area Agronomía E.E.A. Anguil " Ing.Agr. Guillermo Covas" - INTA

Claves

- ♦ *La mayoría de los productos agroquímicos aplicados en la región deben ser mezclados con agua y aplicados con algún tipo de equipo pulverizador hidráulico.*
- ♦ *La importancia del uso de agua limpia y clara es conocida desde hace años en el uso de agroquímicos, pero la importancia del contenido de ciertos minerales en la performance de herbicidas es una materia de reciente reconocimiento.*
- ♦ *Parámetros significativos de la calidad del agua y cómo pueden ser afectados los herbicidas.*
- ♦ *Química del agua. El contenido de sólidos en el agua, su conductividad eléctrica y la relación con la efectividad herbicida. Tipos de minerales disueltos en el agua, tipos de cationes, agua dura y blanda.*

Agua y soluciones

El agua es una sustancia común y es el líquido más abundante del planeta. Es necesaria para toda vida y conveniente para variados usos. El agua es una mezcla de moléculas (H_2O) y iones (H_3O^+) y OH^-). Los iones son el resultado de la ionización de las moléculas de agua, una reacción reversible. No obstante, debido a que las moléculas de agua son muy estables, se forman relativamente pocos iones, solamente alrededor de 1 molécula de agua en 10 millones está ionizada en cualquier momento.

El agua es una sustancia especial. Sus propiedades únicas son debidas a que siendo su molécula altamente polar, le permite formar uniones hidrógeno con ciertas otras moléculas, interacciones dipolo-dipolo con otras moléculas y ion-dipolo interacciones con iones. Las propiedades únicas del agua incluyen : (1) alta tensión superficial; (2) alta capacidad solvente; (3) propiedades termales; y (4) expansión luego del congelado.

Polaridad

El agua es una sustancia dipolar y su polaridad se debe a que siendo sus moléculas asimétricas, con sus dos covalentes uniones O-H formando un ángulo de $104^\circ 40'$ y que el centro de las cargas negativas y positivas no coinciden, resulta en la existencia de cargas parciales sobre los átomos del oxígeno y los dos hidrógenos (fig 1-1).

Todas las moléculas que son polares exhiben dipolaridad, esto es posesión de centros de carga negativa y positiva. Las moléculas no polares son aquellas en las cuales los átomos o grupos de átomos están distribuidos en una forma simétrica alrededor del centro de sus moléculas, con los centros de las cargas negativas y positivas coincidiendo. El anhídrido carbónico es un ejemplo de una molécula no polar, pues sus tres átomos están distribuidos linealmente y simétricamente ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) con sus centros de cargas positivas y negativas coincidiendo.

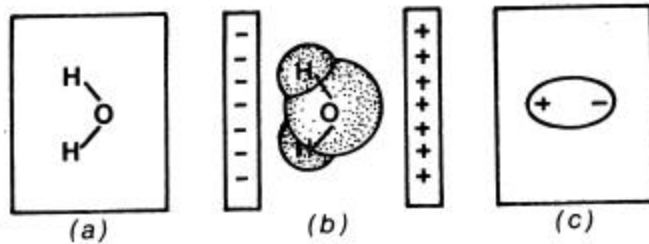


Fig- 1-1 . Estructura dipolar de la molécula de agua.

- (a) Los átomos de hidrógeno están cargados positivamente (si bien no ionizados en la acepción ordinaria) y los átomos de oxígeno cargados negativamente.
 (b) Orientación de una molécula de agua en un campo eléctrico.
 (c) Diagrama simple de una molécula polar, tal como el agua, mostrando porciones negativas y positivas.

Tensión superficial

La tensión superficial es la fuerza contrátil sobre la superficie de un líquido en virtud de la cual la superficie tiende a encogerse y adoptar la menor área posible. Con pocas excepciones, el agua tiene la mayor tensión superficial que cualquier otro líquido conocido. La formación de gotas esféricas de agua sobre superficies cerosas es debido a esta tensión superficial. La tensión superficial del agua es disminuida por la mayoría de las sustancias disueltas en ella indicando que ellas tienden a acumularse en la interfase entre el agua y otras superficies. Esta tendencia a acumularse en las interfase es muy conveniente y vital en el pasaje de sustancias a través de membranas . en la formación y estructura de las mismas membranas y en su disponibilidad para involucrarse en reacciones.

Solvente

El agua es un solvente para una extraordinaria gran cantidad de sustancias . El agua es casi el solvente universal. La actividad solvente del agua está basada en la capacidad de las moléculas de la misma de formar enlaces hidrógeno con ciertas moléculas, interacciones dipolo-dipolo con otras moléculas y interacciones ion-dipolo con iones.

Muchas sustancias que tienen átomos de oxígeno, grupos hidróxilos (-OH) o amino (nitrógeno unido a oxígeno) son contenidas en las soluciones de agua por enlaces hidrogeno , por ejemplo azúcares, alcoholes, ácidos orgánicos, fosfatos, nitratos, y componentes amónicos. Los enlaces hidrógeno explican la muy alta solubilidad de amoníaco (NH₃) y sales de amonio en agua. Las moléculas de agua también forman enlaces hidrógeno con las moléculas de agua adyacentes (fig 1-2) lo cual es la razón de la gran cohesividad del agua.

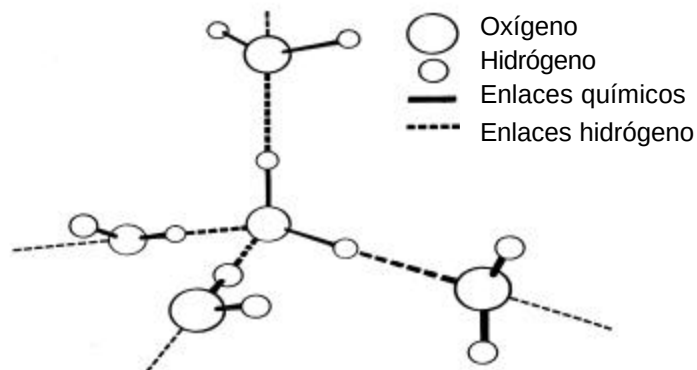


Figura 1-2. Los "puentes" hidrógeno ("enlaces", líneas punteadas) hidrógeno encadenan cada átomo de oxígeno que aparece en la estructura de cualquier molécula de agua con otras cuatro moléculas de agua ; dos de estos "puentes" involucran la participación de átomos de hidrógeno de una molécula dada de agua y las otros dos involucran la participación de átomos de hidrógeno provenientes de otras moléculas de agua. La energía de tales enlaces de hidrógeno es intermedia entre la energía de los enlaces químicos usuales que existen entre átomos de una dada molécula (líneas sólidas) y la energía de la atracción molecular entre moléculas vecinas. La forma de estructura que aquí se muestra es la disposición geométrica de los átomos que se encuentran en el hielo ordinario. (Fuente: Scientific American 223(5):52-64, 69-71).

Las moléculas polares o aquellas las cuales pueden ser inducidas a la polaridad por vecindad de las moléculas de agua se disolverán en agua debido a interacciones dipolo-dipolo entre ellas y las moléculas de agua. Una interacción dipolo-dipolo es la atracción entre polos o centros de carga dispar.

Las sales ionizables se disuelven en agua debido a interacciones ion-dipolo las cuales comienzan con la orientación de los dipolos de agua con los iones localizados en los rincones y borduras del cristal de la sal. En el proceso, ambos los aniones y cationes de la sal se hidratan con una energía suficiente para superar la energía en láttice (entrelazados) de los cristales sólidos. Los iones hidratados se mueven entonces hacia fuera del cristal de la sal, permitiendo entonces a otros iones tornarse hidratados ,los cuales luego se mueven hacia fuera del cristal.

El número de moléculas de agua que se asocian con un ion soluto particular esta determinado parcialmente por el tamaño del ion y parcialmente por su estructura atómica. Un pequeño ion puede recibir solamente pocas moléculas de agua, mientras un gran ion puede recibir una gran cantidad.

El proceso por el cual la sal se disuelve en agua se ilustra en la fig 1-3. El proceso de disolución esta controlado por (1) la capacidad del agua para hidratar los iones de la

superficie de la sal y (2) por las fuerzas dispersivas que engendran una natural tendencia de los iones y moléculas para tornarse mezclados uno con otro.

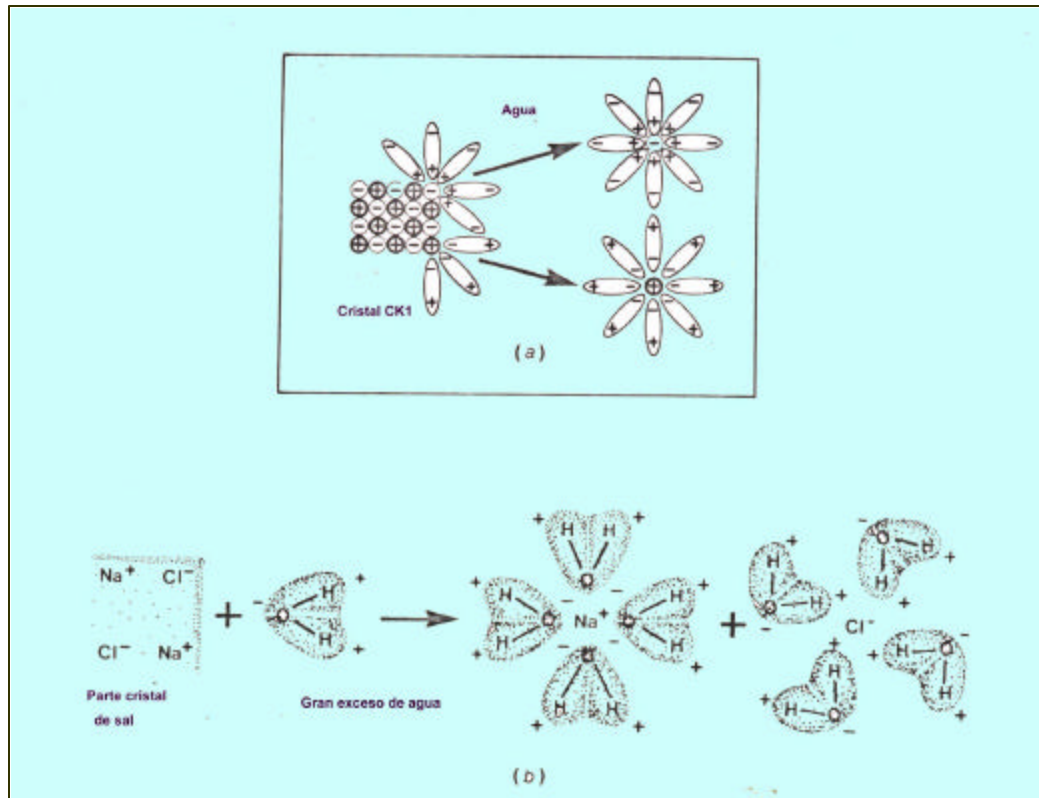


Fig. 1-3. Cristales de cloruro de potasio (CK1) (a) y cloruro de sodio (CINa) (b) disolviéndose en agua.

Como regla general, uno disuelve a otro, y las sustancias polares son generalmente solubles en otras sustancias polares, mientras las no polares son solubles en otras no polares. Las sustancias no polares son prácticamente insolubles en agua porque las fuerzas intermoleculares ejercidas por las moléculas de agua son tan grandes que las fuerzas dispersivas del soluto no polar son insuficientes para separar las moléculas de agua (superando su enlace hidrógeno), evitando entonces que el soluto se mueva entre las moléculas de agua. El aceite es un solvente no polar y la solubilidad de otra sustancia no polar en aceite es debido a las débiles fuerzas intermoleculares de ambos el soluto y el solvente. Las fuerzas intermoleculares del soluto son tan débiles que son incapaces de impedir que las moléculas del mismo se dispersen en el solvente, mientras que las fuerzas intermoleculares del solvente son tan pequeñas que ellas no interfieren con la dispersión del soluto.

Solución verdadera

En general las sustancias iónicas que se disuelven en un solvente están presentes como iones y las no-iónicas están presentes como moléculas.

Se considera que una sustancia está en una solución verdadera si la misma está disuelta en iones individuales o moléculas cuyo tamaño es menor que 0.001 micrones, un tamaño de partícula que tiende a no precipitar fuera de la solución porque la fuerza de la gravedad es insignificante. Las partículas están separadas unas de otras y cada una se mueve en forma más o menos independiente en el solvente. Todas las moléculas en una solución verdadera están en un constante movimiento al azar.

Coloides y emulsiones

Los agregados de moléculas no disueltas forman coloides más bien que soluciones verdaderas y tales agregados son raramente más pequeños que 0.001 micrón. Un coloide es un sistema en el cual diminutas partículas, en un rango de tamaño desde 0,005 a 0.2 micrones de diámetro, se encuentran dispersas en algún medio. Los agregados y el medio en el cual los mismos están dispersos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos. Un coloide formado por dos líquidos es llamado una emulsión. Las moléculas en un líquido están en constante movimiento errático, y las partículas coloidales son constantemente bombardeadas y empujadas en todas direcciones por las moléculas del líquido que las rodea. Este movimiento hace que las partículas coloidales no sedimenten debido a la leve fuerza que la gravedad ejerce sobre ellas. Ellas también resisten el empuje gravitacional porque las cargas eléctricas sobre las partículas coloidales en un sistema dado son del mismo signo (positivo o negativo) y su mutua repulsión evita el efecto de sedimentación de la gravedad. No obstante, hay una ligera tendencia en las partículas de un coloide hacia la sedimentación en el fondo del recipiente. Las partículas en un coloide pueden ser inducidas a precipitar por el agregado de un compuesto químico que pueda llegar a neutralizar las cargas eléctricas de las partículas en suspensión.

Los agregados más grandes que las partículas coloidales forman suspensiones o emulsiones que son *inestables*. Esto significa que las partículas suspendidas pueden eventualmente separarse de la suspensión y decantar debido a la fuerza de la gravedad; partículas más grandes y densas precipitan más rápidamente. Las partículas con una menor gravedad específica que el medio en el cual están dispersas pueden ascender y agregarse en la superficie superior, por ejemplo aceite en agua. Para mantener los agregados dispersos en una suspensión o emulsión inestable el medio debe ser agitado continuamente.

Propiedades termales

Debido a sus propiedades termales, el agua actúa como un *buffer* (amortiguador) de temperatura, manteniendo su temperatura en relación a los cambios del medio ambiente mejor que otras sustancias. Una leve cantidad de calor o frío produce un menor aumento o disminución de la temperatura del agua que en la mayoría de las otras sustancias. El agua sirve como un buffer de temperatura en la savia de las plantas y en la sangre. El agua tiene una alta demanda de calor de vaporización, temperatura a la cual la energía cinética de las moléculas de agua sobrepasan las fuerzas de atracción entre ellas y escapan del líquido. El alto calor de vaporización es una resultante directa de la fuerza de los enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua. Debido a esta propiedad el agua se evapora comparativamente con mayor lentitud a temperaturas ordinarias y al evaporarse, su efecto de enfriamiento es grande.

Hielo

Al contrario de otros líquidos el agua se expande luego de su congelación. Debido a esto incrementa su volumen, siendo la densidad del agua congelada (hielo) menor a la del agua normal y siendo por ende más liviana, tiende a flotar sobre el líquido remanente. La estructura cristalina y abierta del hielo es debida a los enlaces hidrógeno entre las moléculas adyacentes de agua (fig 1-4). Cuando el hielo se funde, esta estructura abierta colapsa y las moléculas de agua se unen otra vez estrechamente. El agua congela a 0°C. No obstante, el agua tiene su mayor densidad a una temperatura de 4°C. Debido a su pesadez a 4°C esta agua se mueve hacia abajo en el cuerpo del agua, mezclándose con agua más caliente abajo lo cual a su turno eleva su temperatura.

Cuando una solución de agua se congela, los enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua compiten con éxito con los enlaces hidrógeno o polares entre el soluto y las moléculas de agua, resultando en la precipitación del soluto desde el agua transformada en hielo y su redisolución en el líquido adyacente.

El congelado en cuerpos abiertos de agua comienza por la superficie superior y el fondo es lo último en congelarse, un factor significativo para la vida o organismos que habitan el agua.

Química del agua

El propósito de esta sección es explicar la química del agua y los factores que determinan la química en las aguas superficiales y subterráneas de la región semiárida pampeana, con especial referencia a los minerales disueltos en ella, no los suspendidos como limos y materia orgánica.

Muchos elementos químicos pueden estar disueltos en agua, pero seis principales iones son los que aparecen disueltos en la mayoría de las aguas. Otros iones tales como potasio (K⁺), hierro (Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺), y nitratos (NO₃⁻) pueden estar presentes en pequeñas cantidades. Los elementos minerales disueltos están presentes como iones los cuales llevan cargas positivas y negativas.

Principales constituyentes del agua en la región semiárida pampeana

<i>Cationes(cargados positivamente)</i>	<i>Aniones(cargados negativamente)</i>
<i>calcio (Ca⁺⁺)</i>	Sulfatos (SO ₄ ⁻)
<i>magnesio (Mg ⁺⁺)</i>	Cloruros (Cl ⁻)
<i>sodio (Na⁺)</i>	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)

Dimensión del total de las sales minerales disueltas

La primera propiedad importante a tener en cuenta para determinar la adaptabilidad de una agua para diluir un agroquímico es el Total de sólidos disueltos (TSD) lo cual es expresado corrientemente en partes por millón (TSD, ppm). El TSD puede ser determinado evaporando una muestra y pesando los minerales que quedan o puede también ser determinado midiendo la concentración de los seis iones principales y calculando la suma de los iones.

Por ejemplo si el análisis de agua muestra:
Calcio= 666ppm; Sulfatos= 2434ppm; magnesio= 234 ppm; cloruros=32; sodio_=130 ppm; bicarbonatos=346 ppm , el TSD por el método de la suma de iones es de 3842 ppm.
La determinación de TSD por evaporación es tedioso y no es una medición realizada por la mayoría de los laboratorios. El TSD por suma de iones requiere el análisis de los principales constituyentes y es por ende más caro. De allí que generalmente se utilice un método más sencillo como es determinar la conductividad eléctrica (CE) como una medida para medir el material mineral total disuelto en el agua.

Sólidos totales disueltos y conductividad eléctrica

La suma de todos los minerales disueltos en una muestra de agua se refiere normalmente como total de sólidos disueltos (TSD). Cuando más alto es el valor de TSD más es la conductividad eléctrica del agua considerada. Aprovechando esta característica, una medida de la conductividad eléctrica (CE), en Microsiemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 25°C, es usada frecuentemente para proporcionar una estimación rápida y económica del total de sólidos (TSD ppm) disueltos en agua. La CE de muestras de agua puede ser determinada rápida y fácilmente en laboratorio o a campo. Debido a que la CE es dependiente de la temperatura, todas las lecturas la CE deben ser estandarizadas a 25°C.

Tipos de minerales disueltos en agua

La CE u otras medidas de TSD es una primera indicación útil de la calidad del agua para usarla en dilución de herbicidas. Si la CE es menor de 500 microsiemens/cm la calidad del agua para uso de herbicidas carece de problemas. El rango típico de CE del agua subterránea en La Pampa es de 1000- 2500 microsiemens/cm. Para interpretaciones referentes al uso de herbicidas, el tipo de minerales disueltos en el agua es la consideración más importante

Sólidos en suspensión y materia orgánica .

Recientes investigaciones han mostrado que la efectividad de los herbicidas puede ser reducida por algunas clases de agua. Los factores principales de calidad de agua son conocidos como limpieza y contenido de iones minerales.

Las características de limpieza son mejor descritas por la falta de suciedad y color (derivadas de la presencia de limo y materia orgánica en suspensión) que se observan en el agua; estos productos en suspensión pueden ocasionar de activación de :

- Diquat
- Paraquat
- Glifosato

Estos herbicidas son muy susceptibles a la inactivación por limo y materia orgánica por ello el uso de agua limpia es muy importante para estos productos. Es de aclarar que alguna clase de inactivación puede ocurrir cuando estos productos son aplicados a superficies de las plantas que están cubiertas con una película de polvo. El polvo levantado con las operaciones de pulverización pueden también resultar en control reducido especialmente directamente atrás de la pulverizadora.

Tipos de cationes. Agua dura y blanda.

La dureza es una propiedad del agua que está relacionada a uso doméstico y la tendencia a producir espuma o coagulación de jabones o escamas e incrustaciones en los tanques de caldera en aplicaciones industriales.

El *agua dura* empleada como vehículo en la aplicación de herbicidas puede afectar adversamente la emulsibilidad y dispersión del herbicida en el vehículo y en consecuencia en su fitotoxicidad.

El agua naturalmente contiene usualmente iones de calcio (Ca^{++}), magnesio (Mg^{++}), hierro como ion férrico (Fe^{+++}) y posiblemente otros iones como sodio, potasio, etc. La dureza del agua es causada por la cantidad de iones Calcio y Magnesio presentes. El agua es considerada dura cuando la concentración total de estos iones esta por encima de cierto nivel.. Agua con menos de 50 ppm es considerada un agua blanda, 50 a 100 ppm como de dureza media y entre 100 - 200 ppm como agua dura. El agua dura es apta para propósitos de irrigación; agua con una dureza de menos de 150 ppm es adecuada para propósitos domésticos. La dureza del agua en La Pampa puede oscilar entre valores de 0-2000 ppm. Aguas muy blandas son corrosivas para las tuberías de conducción de agua. *El grado de dureza* es una medida de la concentración total, en peso, de los iones arriba mencionados en el agua (Calcio+ Magnesio) expresada como equivalente carbonato de calcio usualmente medida en partes por millón o miligramos por litro. El siguiente ejemplo ilustra como la dureza expresada como equivalente carbonato de calcio es calculada para una agua que contiene 285 ppm de Ca y 131 ppm de Mg.

Para Ca:

$285 \times \text{CO}_3\text{Ca} / \text{Ca} = 285 \times 100 / 40.1 = 711 \text{ ppm Ca como equivalente Carbonato de Ca.}$

Para Mg:

$131 \times \text{CO}_3\text{Ca} / \text{Mg} = 131 \times 100 / 24.3 = 539 \text{ ppm Mg como equivalente Carbonato de Ca.}$

Dureza total (como equivalente CO_3Ca)= 711 ppm+539 ppm= 1250 ppm

El verdadero problema del agua dura con respecto al uso y efectividad de herbicidas radica en que los iones, en especial Ca^{++} , Mg^{++} y Fe^{+++} reaccionan con las sales de los herbicidas y con algunos surfactantes para formar sales insolubles las cuales

precipitan, removiendo el herbicida o surfactante de la solución (casos de glifosato, 2,4-D sal, 2,4-DB sal). La mayor ventaja sobre los jabones, derivada de los detergentes aniónicos sintéticos, es la elevada solubilidad de las sales que ellos forman con los iones del agua dura. Los jabones reaccionan con estos iones formando sales insolubles que precipitan.

Dureza de las aguas en la región semiárida pampeana

La dureza de las aguas superficiales está casi en proporción directa al TSD o la CE. Para aguas subterráneas la dureza no está en relación directa a la CE sino que depende del tipo de depósito geológico que el agua ha atravesado en su camino al acuífero. En depósitos de lecho de roca el agua es generalmente blanda (sódica) a pesar del grado de mineralización. *Entonces, como regla general los acuíferos glaciales producen agua dura mientras los acuíferos de lecho de roca producen agua blanda.*

Contenido de Bicarbonatos

Algunas aguas subterráneas de la región semiárida pampeana contienen relativamente altos niveles de iones bicarbonatos los cuales aparecen generalmente asociados con iones sodio.

Los niveles de bicarbonatos en las muestras de agua blanda (sódica) en la región semiárida pampeana oscilan entre 500 y 2000 ppm .

Los bicarbonatos pueden afectar la performance de ciertas familias de herbicidas, particularmente aquellos de la familia CHD (grupo "dim") tales como tralkoxydim, setoxydim, cletodim, 2,4-D sal, 2,4-DB sal, sulfonilureas, etc. Los mayores problemas parecen surgir de aguas con elevado contenido de bicarbonatos, pero con bajos niveles de otros aniones, como sulfatos y cloruros. Concentraciones tan bajas de bicarbonatos como 500 ppm reducen en ciertas circunstancias la actividad de diversos herbicidas. Dosis reducidas de herbicidas, aplicaciones tardías, malezas tolerantes y condiciones deficitarias de desarrollo de las mismas combinadas con altos contenidos de bicarbonatos pueden ocasionar fallas en los resultados esperados.

Hierro

El hierro puede aparecer en algunas aguas subterráneas, pero en general no es un catión detectado en la mayoría de los análisis.

Los mayores problemas con el ión hierro es cuando el agua que lo contiene disuelto lo expone al aire; el hierro rápidamente puede oxidarse para formar partículas de herrumbre que pueden precipitar y asentarse en la parte inferior de los tanques y tapar picos y filtros. Por esta razón es mejor evitar usar aguas con significativos contenidos de hierro para todas las pulverizaciones. Altos niveles de hierro pueden afectar la actividad de herbicidas como glifosato.

Alcalinidad y pH

Alto pH y alta alcalinidad pueden afectar la solubilidad de herbicidas como imazamethabenz. Si el pH del imazamethabenz y la solución acuosa es demasiado alto, el herbicida puede formar un sedimento en el fondo del tanque. Para evitar esto se agrega en el formulado un producto para bajar el pH, que debe ser agregado al agua antes de adicionar el herbicida.

Temperatura del agua

La temperatura del agua puede también afectar algunos herbicidas o la formulación del herbicida. Si la temperatura del agua es demasiado baja, los herbicidas pueden formar un precipitado en el fondo del tanque pulverizador o crema en la parte superior del líquido a pulverizar. Muchas veces el orden de agregado de los productos al tanque y el agitado evitan este tipo de problemas, especialmente los efectos del agua fría.

Tabla 1.

Clasificación de la dureza del agua*	
	Ppm (partes por millón) en Carbonato de calcio
blanda	0-60
moderada	61-120
dura	121-180
Muy dura	Más de 180

*** Fuente: Asociación Americana de Ingenieros.**

Tabla 2. Reducción de peso fresco (%) de trigo tratado con glifosato (150 gr/ha) en relación al contenido de bicarbonato de Na y cloruro de Ca del agua.

NaHCO₃ Na (mg/lit)	Cl₂Ca, Ca (mg/lit)				
	0	50	100	150	200
0	81	72	67	17	1
100	79	72	60	20	0
200	69	69	49	29	0
300	42	44	19	0	0
400	41	23	10	0	0

AGUAS Y HERBICIDAS

Una ventaja del uso de herbicidas de aplicación postemergente en cultivos es que su empleo puede ser aconsejado sobre la base de una evaluación previa de la problemática real del nivel de infestación y la necesidad de intervenir en el sistema cultivo-maleza (Umbral de

daño). Reducciones en el uso de herbicidas y dosis es una realidad posible de alcanzar a través de un mejor conocimiento de los factores que influyen la fitotoxicidad de los mismos.

Las condiciones climáticas secas en la región semiárida pampeana son consideradas generalmente una de las causas de la pobre efectividad en los controles de malezas con muchos herbicidas de aplicación postemergente de acción de contacto.

Los herbicidas y otros agroquímicos deben ser generalmente aplicados en un vehículo líquido ("carrier") que ayuda a su apropiada distribución sobre las superficies de las plantas objetivo de su empleo. Existen vehículos líquidos de diverso origen pero el más común y barato empleado es el agua.

El agua empleada como vehículo o "carrier" para agroquímicos se obtiene de dos fuentes principales: el agua superficial (ríos, lagunas, etc.) y la subterránea (extraída de distintos acuíferos naturales); esta última es en nuestra región la más comúnmente empleada.

En general muchos de los herbicidas que son ácidos débiles y son formulados como sales son antagonizados en mayor o menor medida en su efecto por los cationes existentes en las aguas empleadas como vehículos. Asimismo el efecto del pH de la solución tiene que ver con aspectos relacionados como la estabilidad (formulados concentrados emulsionables, flowables, ver figura 1-5) y vida media de agroquímicos (pesticidas) así como con la performance de herbicidas en lo que se relaciona a su penetración(ver cuadro Nº 1 sobre pH y interacciones herbicidas).

La estabilidad de la mayoría de los herbicidas disueltos en agua es muy buena, siempre y cuando los mismos sean pulverizados dentro de un día o dos de la mezcla. La excepción pueden ser algunos herbicidas sulfonilureas los cuales se degradan por hidrólisis química estando en solución acuosa. Muchas recomendaciones de uso de sulfonilureas establecen que los herbicidas deben ser aplicados dentro de 24-36 horas de la mezcla para evitar la degradación. La tasa de degradación de herbicidas de la familia sulfonilureas por hidrólisis química se incrementa cuando el pH de la solución decrece (en particular pH menores de 5). Por ende la acidificación de las soluciones puede llevar a incrementar el grado de degradación de herbicidas Sulfonilureas. Otros pesticidas en particular fungicidas y insecticidas se degradan más rápidamente en soluciones alcalinas (pH mayores de 8). En términos de herbicidas Paraquat y Bromoxynil son considerados susceptibles a condiciones de soluciones alcalinas. No obstante la vida media de la mayoría de los herbicidas en solución acuosa es generalmente adecuada considerando que ellos no serán mantenidos un tiempo prolongado en el tanque pulverizador.

El efecto del pH de la solución sobre la toma del herbicida por la planta no está aún bien definida. En teoría, los herbicidas ácidos débiles penetran mejor las superficies foliares en una forma neutral. Cuando el pH de la solución pulverizada se incrementa, más cantidad de moléculas del herbicida ácido débil se tornan ionizadas o con cargas reduciendo potencialmente su toma por la planta. Todo esto considerando que el ácido principal esté presente en la solución a pulverizar o en la superficie de la hoja y sea capaz de cambiar de estado de ionización. En realidad muchos de los herbicidas ácidos débiles son formulados

como sales (ejemplo la sal isopropilamina del glifosato) y pueden no sufrir este tipo de reacciones cuando el pH de la solución puede ser un factor. La actividad de los herbicidas foliares que son neutros (la mayoría de los productos de acción postemergentes) no es influenciada por el pH de la solución mientras que la actividad de los herbicidas de reacción básica (ejemplo las triazinas) puede ser reducida en soluciones ácidas.

Los minerales, arcilla y materia orgánica en el agua utilizada como vehículo para agroquímicos puede reducir la efectividad de los herbicidas. La arcilla inactiva paraquat y glifosato. La materia orgánica inactiva muchos herbicidas y los minerales pueden inactivar 2,4-D sal amina, MCPA sal amina, dicamba, glifosato, setoxidym, etc. En la tabla I pueden observarse diversos herbicidas y su comportamiento frente a aguas de diversas calidades.

El agua subterránea utilizada en la región semiárida pampeana como vehículo de agroquímicos tiene medianos a altos contenidos en sales, y cationes como calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro y aniones tales como bicarbonatos, cloruros y sulfatos, y puede contribuir a una baja performance en los efectos de ciertos herbicidas en plantas.

El grado de dureza (una medida de la problemática del agua para los herbicidas) necesario para reducir la actividad herbicida no está bien documentado y depende del herbicida, la fuente de agua y contenido mineral, especies de malezas y condiciones ambientales durante la aplicación.

Los cationes calcio, magnesio, sodio, potasio, etc. contenidos en el agua pueden antagonizar los efectos de distintas formulaciones sales de herbicidas como glifosato, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, imazetapyr, etc., sobre distintas malezas. Antagonismo de ciertos herbicidas con el ión Ca pueden ocurrir a niveles de concentración desde 150 ppm del mismo. Los iones Sulfato en el agua han reducido el antagonismo de Ca y Mg, pero la concentración de sulfatos debe ser al menos 3 veces la concentración de Ca⁺⁺ para superar el antagonismo. La cantidad natural de sulfatos en agua en general es insuficiente para lograr esto, de allí que una de las formas de evitar la interferencia sea el agregado de sulfato de amonio (un adjuvante en este caso), en cantidades que se indican en la fórmula en el apartado correspondiente.

El bicarbonato de sodio, un contaminante natural de aguas en algunas áreas reduce la actividad herbicidas de las familia de las ciclohexanodionas (tales como cletodim, setoxydim), MCPA, 2,4-D, 2,4-DB sales amina, glifosato, dicamba. Se han encontrado aguas con contenidos de 1600 ppm de bicarbonato de sodio, pero el antagonismo sobre los herbicidas mencionados comienza ya a partir de 300 ppm.

El hierro es también un catión que puede antagonizar pero no se encuentra en las aguas en la región en forma abundante.

El antagonismo esta relacionado a la concentración de sales. A niveles bajos, las disminuciones en los efectos fitotóxicos sobre malezas pueden no notarse bajo condiciones ambientales normales. No obstante, el efecto antagónico de bajos niveles de sales puede resultar en control inadecuado de malezas cuando el efecto es marginal por tratarse de especies parcialmente susceptibles o períodos de sequía.

El agua frecuentemente contiene una combinación de sodio, calcio, magnesio, potasio y estos cationes generalmente son aditivos en su antagonismo a herbicidas (ver Tabla nº 2).

Distintos productos químicos denominados adjuvantes son empleados para mejorar el efecto de los herbicidas y disminuir el antagonismo de los cationes en las aguas en el uso de herbicidas. Así, ácidos y quelatos han superado el antagonismo del catión calcio sobre glifosato; como así también es marcada la acción de sales de amonio (Sulfato de amonio) para inhibir el antagonismo de cloruros de calcio y bicarbonatos de sodio sobre glifosato, 2,4-D, 2,4-DB, setoxidim, etc., evitando la formación de sales menos efectivas que las originales de la formulación. No existe información aún muy desarrollada que nos indique que adjuvantes pueden incrementar la efectividad herbicida por cambios en su formulación a nuevas formas más fitotóxicas; sin embargo algunas experiencias indican que las sales de amonio (sulfato amonio, UAN) además de evitar la formación de complejos de herbicidas y cationes mejoran la actividad de los activos formando componentes mas activos que los originales; estas sales de amonio se ha demostrado que mejoran la actividad de los herbicidas aún sin la existencia de sales antagonistas, especialmente en herbicidas como glifosato, sulfonilureas, acifluorfen, bentazon. Las mezclas ("blends") de fertilizantes nitrogenados y surfactantes pueden aumentar el control de muchos herbicidas formulados como sales. En ciertas especies de malezas (*Kochia scoparia*) el agregado de adjuvantes no logra mejorar el antagonismo del calcio a ciertos herbicidas (glifosato y ciertas sales de dicamba), dejando como conclusión que los mecanismos para superar los antagonismos a traves de adjuvantes varían con el tipo de herbicida, adjuvantes y especie de maleza (caso de algunos herbicidas de la familia de las sulfonilureas). Existen ciertos acidos (sulfúrico, acético, ortofosfórico, etc) que "secuestran" ("quelan") los cationes antagonistas y que al bajar el pH de la solución permiten la protonación de los herbicidas e impiden la formación de sales antagonistas con los cationes alcalinoterreos; si bien el bajar el pH del agua puede ser una solución en cierto tipo de herbicidas en otros (caso de los CHD) el pH no es importante en su fitotoxicidad o la respuesta al mismo es influenciada por los iones asociados.

En otros casos la formación de sales con los cationes mencionados más arriba impide la rápida penetración del herbicida a través de la cutícula y tratándose de herbicidas que son sensibles a la fotodegradación la efectividad de la dosis aplicada se reduce (ciclohexanodionas).

El fabricante de pesticidas debe proveer información sobre la performance del producto en relación a las calidades el vehículo a emplear.

Un análisis de las fuentes de agua empleadas en la pulverización en lo referente a contenido de sales, dureza y pH proveerá una guía para la determinación de posibles efectos sobre la eficacia herbicida. Este análisis expresará los niveles de sales en ppm (mg/l).

Como conclusión es útil señalar que un conocimiento más profundo del antagonismo a agroquímicos por sales que contaminan los vehículos empleados en su pulverización (aguas superficiales o subterráneas) llevará a mejorar su efectividad al tiempo que permitirá evitar peligros de contaminación ambiental por sobreuso.

Cuadro I.
Herbicidas y su relación con la calidad del agua.

Herbicidas	Calidad agua			
	sucia	dura	salina	Alcalina
<i>Bipiridilos (paraquat, diquat)</i>	XX	/	/	X
<i>Glifosato</i>	X	X	/	X
<i>Atrazina, simazina</i>	/	/	x	x
<i>Triallato, trifluralin, penoxalin</i>	/	/	/	/
<i>Cyanazina</i>	/	/	/	/
<i>Diuron</i>	/	/	/	/
<i>Clorsulfuron</i>	/	/	/	//
<i>Metsulfuron</i>	/	/	/	//
<i>Triasulfuron</i>	/	/	/	//
<i>Quizalofop, fluazifop</i>	/	/	/	X
<i>Fenoxaprop p etil</i>	/	/	/	X
<i>Cletodim</i>	/	/	/	/
<i>Diflufenican</i>	/	/	/	xx
<i>Diflufenican-bromoxynil</i>	/	/	/	x
<i>Diflufenican-MCPA</i>	/	/	/	x
<i>Bromoxynil</i>	/	/	/	x
<i>Bromoxynil-MCPA</i>	/	/	/	x
<i>2,4-D amina</i>	/	X	/	X
<i>2,4-D éster</i>	/	/	/	/
<i>MCPA amina</i>	/	X	/	X
<i>MCPA éster</i>	/	/	/	/
<i>Dicamba</i>	/	X	/	X
<i>Flumetsulam</i>	/	/	/	/
<i>Terbutrina</i>	/	/	/	x
<i>Metribuzin</i>	/	/	/	X
<i>Clave de calidad del agua</i>				
<i>Agua de calidad</i>				/
<i>Agua mejora efecto productos</i>				//
<i>No usar esta agua- se reduce la eficacia</i>				X
<i>No usar de manera absoluta- se pierde eficacia</i>				XX
<i>Puede usarse si es absolutamente necesario. Pulverice tan pronto como sea posible</i>				x
<i>Pulverice lo más pronto posible</i>				xx

Cuadro II.
pH óptimo para algunos herbicidas

Principio activo	Nombre comercial	pH	Observaciones
Alaclor	Lazo	5	Afectado por aguas alcalinas
Atrazina	Gesaprim	4-6	Descomposición lenta en aguas alcalina, rápido con cationes presentes.
Bromoxinil	Weedex Brominal	5	Sujeto a hidrólisis a partir de pH 7.
Haloxifop R metil	Focus	5	
Clorimurón etil	Classic	5	Estable a pH 5
Clorsulfurón	Glean	7	No es recomendable bajar el pH
Dicamba	Banvel	5	Estable entre pH 5 y 6
Glifosato	Varias	4-5	Afectado negativamente por aguas con altos contenidos de Ca, Mg, Na, Fe, etc.
Fluazifop P-Butil	Hache Uno	4-6	pH 9 = 17 días pH 7 = 150 días pH 4 = 500 días
Metribuzín	Sencorex	7	No es afectado por pH
Paraquat	Gramoxone		Estable salvo en condiciones muy alcalinas
Bentazon	Basagran	7	
Trifluralina	Treflan	5.5	

Figura 1-4. La estructura ordinaria del hielo.

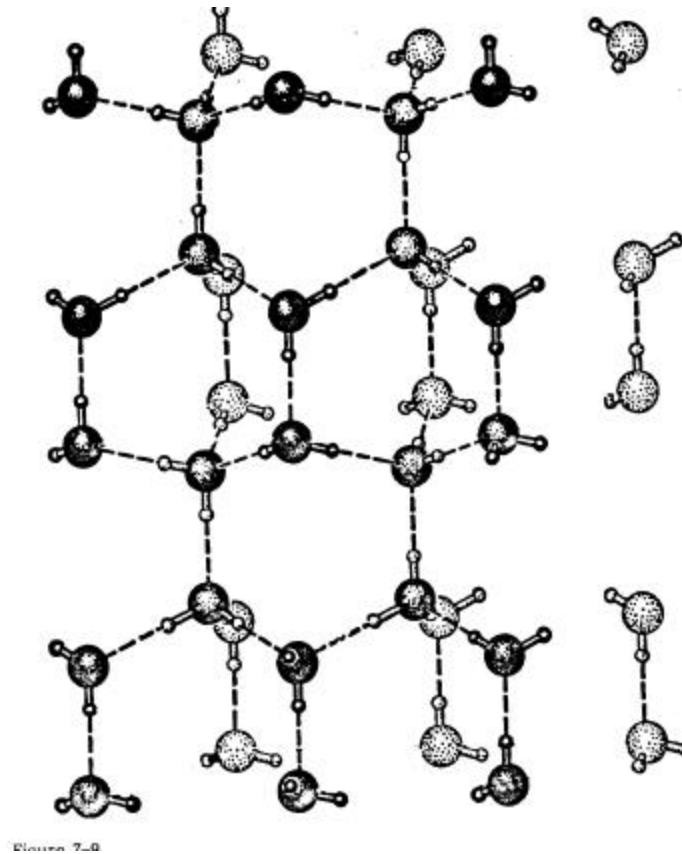
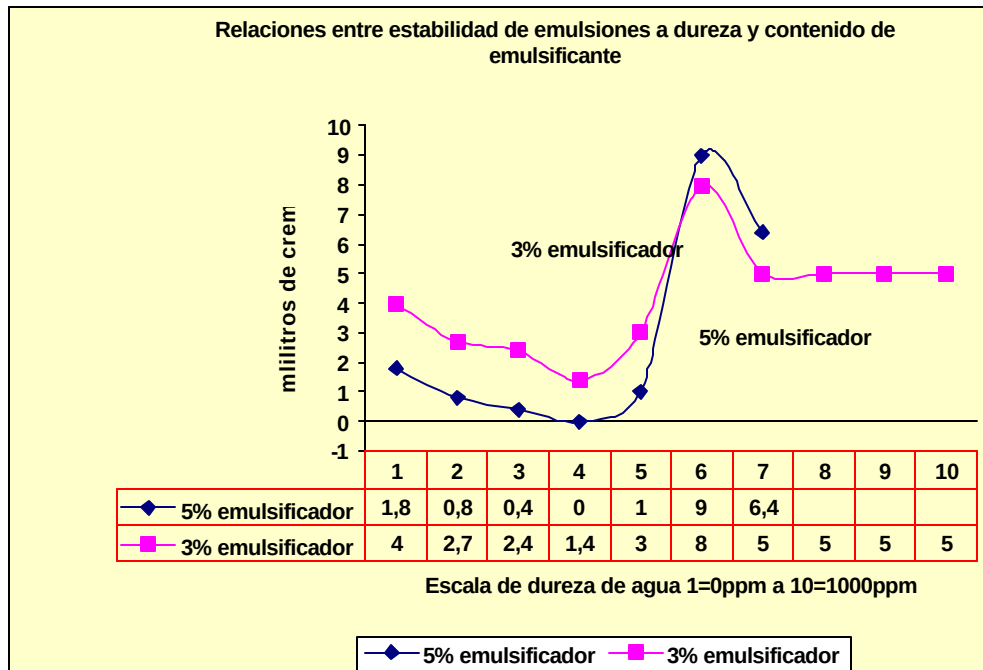


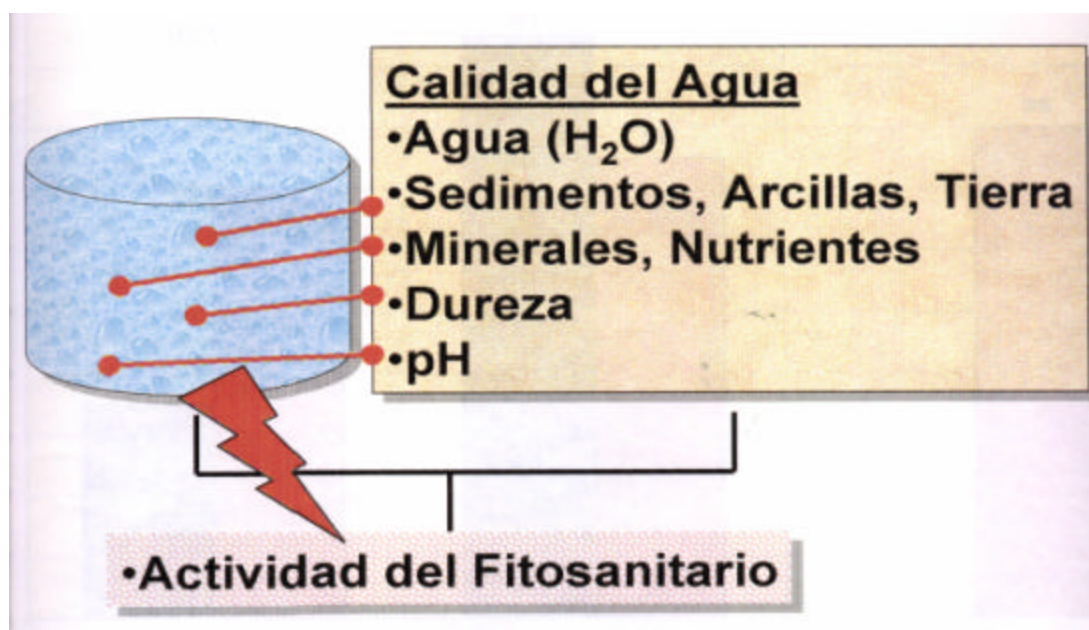
Figura 1-5. Relaciones entre dureza del agua y estabilidad de formulados



El efecto del pH sobre herbicidas y pesticidas

Cuadro N° 1. Efectos de aguas sobre pesticidas.

	Efectos sobre
Aguas con PH alcalino > 7	♦ Reacción química con iones del agua (glifosato, 2,4-DB, etc) ♦ Descomposición química: hidrólisis alcalina: organofosforados, carbámicos, herbicidas. ♦ Estabilidad química de los formulados EC: fenómenos de "salting-out". Competencia por el políeter. ♦ Estabilidad física de los formulados: afectación dispersantes en los "flowables".



Herbicidas e interacción con sales del agua

1. Información de la interacción de sales en el vehículo, adjuvantes y glifosato.

- El antagonismo de cationes en glifosato ocurre con Fe>Zn>Ca>Mg>Na>K.
- El glifosato a altas dosis supera los antagonismos de iones, excepto de Ca.

- Combinaciones de cation-anión y antagonismo: nitrato $\text{Ca} >$ cloruro $\text{Ca} >$ sulfato $\text{Ca} >$ nitrato $\text{Na} >$ cloruro $\text{Na} >$ sulfato $\text{Na} >$ nitrato $\text{K} >$ cloruro $\text{K} >$ sulfato K .
- El catión NH_4 con hidróxido y la mayoría de los otros aniones no son antagonistas. (NH_4 como hidroxido no es sinergista).
- Los aniones de componentes de amonio son de importancia primaria en la superación de antagonismos de sales a glifosato, mientras el catión amonio fue neutral o levemente estimulante con ciertos aniones.
- Aniones sulfato, fosfato, citrato, y acetato no son antagonistas, pero los aniones cloruro y nitrato fueron levemente antagonistas cuando se aplican como sales de amonio o ácidos.
- El antagonismo de bicarbonato de sodio y cloruro de calcio fue evitado por uso de ácidos fosfórico, sulfúrico y cítrico y por fosfato, citrato y sulfato de amonio.
- Los ácidos y sales de nitrato y cloruro de amonio fueron más eficaces en superar el antagonismo de bicarbonato de sodio que de cloruro de calcio.
- Las sales de calcio y magnesio de sulfatos fueron menos antagonistas que las de cloruro pero los sulfatos y cloruros de Na fueron iguales de antagonistas a glifosato.
- El antagonismo de sulfato férrico fue superado solamente por ácido cítrico, parcialmente por ácido sulfúrico y fosfórico pero no por ácido nítrico o clorídico y sus sales de amonio.
- El ácido acético, acetato de amonio, y hidróxido de amonio no superan el antagonismo de sales a glifosato.
- La respuesta de glifosato a las sales fue independiente del pH del vehículo empleado.
- pH: El pH del vehículo ha sido señalado como importante en la fitotoxicidad de glifosato. Existen productos comerciales para reducir el pH del carrier. A pesar de ello, estos productos además de reducir pH agregan iones los cuales pueden tener un mayor efecto sobre la eficacia que el pH.
- A un dado pH la fitotoxicidad de glifosato varia con el componente usado para bajar el pH de modo que el pH por si mismo no es importante en la fitotoxicidad de glifosato.
- La mayor fitotoxicidad obtenida empleando bisulfatoamonio que con ácido sulfúrico se debe probablemente a que son agregados más cantidad de iones sulfatos para obtener un dado pH con bisulfato que con ácido sulfurico ,pero tampoco debe desestimarse el efecto del ion amonio.
- La concentración de ion sulfato es importante en la superación del antagonismo de iones Ca y Na .
- Los sulfatos ya sea como ácidos, o sales de amonio en todos los casos han superado completamente el antagonismo de Ca y Na (hidroxidos) o mejorado la acción de glifosato en trigo comparado al uso de agua destilada.
- El pH de la solución de glifosato no se relaciona con la fitotoxicidad cuando ácidos nítrico o clorídico fue empleado para bajar el pH de una solución de hidroxido de Ca .
- Estos estudios indican que los aniones y no el pH son- primariamente los responsables de la superación de los antagonismos causados por cationes.
- La mayor fitotoxicidad con reducción de pH obtenido con ácidos sulfúrico o fosforico se debe probablemente de un incremento de la presencia de aniones sulfato y fosfato adicionados para obtener la baja del pH.
- El orden de eficacia de aniones en superar el antagonismo de cationes es generalmente sulfatos, bisulfatos, fosfatos, citratos $>$ nitratos y cloruros $>$ acetatos.
- Los aniones polivalente fueron mas eficaces que los aniones monovalentes.
- Los aniones bicarbonatos y carbonatos asociados con antagonismo herbicida no fueron antagonistas como sales de amonio.

- Alto pH asociado con bicarbonato de sodio ha sido señalado como causa de antagonismo de glifosato. Sin embargo el pH de bicarbonato de amonio asociado con glifosato y cuyo efecto se aumenta es similar al de bicarbonato de Na. Entonces el antagonismo es por el Na independiente del pH como hemos dicho más arriba.
- Los adyuvantes que ayudan a bajar el pH y mejorar efecto lo son debido a sus aniones y no por el pH o sus efectos buffers sobre las soluciones de glifosato. Las sales y sus concentraciones usadas como buffers para obtener variados pH de soluciones de herbicidas pueden haber confundido el efecto del pH.
- La superación de antagonismo de cloruro de Ca a glifosato con un pH de 6 con un fosfato como buffer fue probablemente debido al fosfato y no al pH. La fitotoxicidad de glifosato fue aumentada con ácido ortofosfórico pero no con ácido sulfúrico a un pH2. Los datos muestran que cuando la concentración de ácido sulfúrico iguala la de fosfórico ambos pueden aumentar la fitotoxicidad de glifosato prescindiendo del pH.
- La generalizada interferencia en aumento con el aumento de la valencia del catión puede ser debido a cambios en la solubilidad de glifosato con las diferentes sales o fuerza de los complejos de sales. El glifosato forma complejos insolubles con ciertos cationes. La reducción de la translocación de glifosato con sulfato férrico puede ser debido a la formación de un complejo de hierro. La diferencia en antagonismo de Na, Ca y Fe puede ser debida a la habilidad de esos cationes para acomplejarse o asociarse con glifosato. Bajo pH del carriers puede evitar tales asociaciones con un pH debajo de 2 requerido para una completa protonación de glifosato.
- La superación de antagonismo de Ca por sulfatodiamónico puede relacionarse a la formación de sulfato de calcio, calcio que es removido de la solución a través de una concentración soluble.
- El nitrato de amonio no es tan efectivo pues el nitrato de calcio es soluble en agua y no remueve calcio de la solución. La mejora en el efecto con nitrato de amonio puede ser debida al agregado de amonio que reacciona con glifosato.

2. Antagonismo de sales con 2,4-D sal amina.

Los iones en aguas usadas como vehículo de pulverizaciones pueden antagonizar o aumentar el control de malezas.

- Agua dura puede reducir la actividad de 2,4-D sal amina . Aguas con una dureza de 600 ppm expresadas como equivalente carbonato de Ca pueden antagonizar completamente el herbicida aplicado en dosis de 280 gr i.a./ha.
- Los bicarbonatos (más de 500 ppm) pueden reducir también la actividad de 2,4-D sal amina, especialmente con dosis bajas (300 gr. i.a./ha).
- El control de *Salsola kali* ("cardo ruso") con 2,4-D formulado como amina fue antagonizado por sales de hierro y cobre y sulfato de sodio, pero mejorado por sales de amonio y sulfato de potasio.
- La absorción foliar de 2,4-D trietanolamina se incrementó por la acción de sales de nitrato de amonio y fosfato disódico y fue antagonizado por las sales de hierro y zinc.
- La toxicidad de 2,4-D a *Myriophyllum spicatum* generalmente se incrementa con concentraciones en incremento de cloruro de sodio y cloruro de amonio, pero cae con el incremento de la concentración de sales de metales pesados.
- El efecto de sales sobre la fitotoxicidad del 2,4-D parece variar con el tipo de sales y especie de malezas.

3. Antagonismo de sales con herbicidas Ciclohexanodionas (CHD).

- El bicarbonato de sodio en la solución a pulverizar redujo la efectividad de setoxydim sobre avena. Este antagonismo puede ser superado por el agregado de otras sales inorgánicas, con sulfato de amonio o nitrato de amonio.
- Herbicidas como bentazon pueden antagonizar herbicidas como setoxydim debido a que esta formulado como sal sódica; en presencia del ión sodio es formada una sal de sodio polar de setoxydim menos absorbida que el ácido de setoxydim correspondiente. Sales de sulfato de amonio superan este antagonismo por el bicarbonato de sodio y parcialmente el antagonismo de la sal de sodio del bentazon. Ácidos orgánicos que quelan cationes pueden también ayudar a superar antagonismos en la absorción de setoxydim.
- El setoxydim tiene un pKa de 4.6 y es protonado cuando el pH del vehículo utilizado es bajo. Esto puede prevenir la formación de sales antagónicas con el sodio. No obstante la fitotoxicidad de setoxydim a *Sorghum halepense* fue similar con variaciones del pH de la solución vario entre 3.5 a 6.5 utilizando ácido acético, hidróxido de Calcio y hidróxido de amonio. También su fitotoxicidad a *Elytrigia repens* fue similar entre pH de 3 y 4.5 cuando el mismo se ajustó con ácido clorhídrico. Esta falta de respuesta a la variación del pH del vehículo utilizado indica que el pH no es importante en la fitotoxicidad del herbicida o que la respuesta al pH esta influenciada por los iones asociados(presencia de Ca y Na).

Fig. 1-6. Contenido de cationes Ca⁺ Magnesio en ppm en 18 campos en la zona Jovita-Del Campillo (Cba).

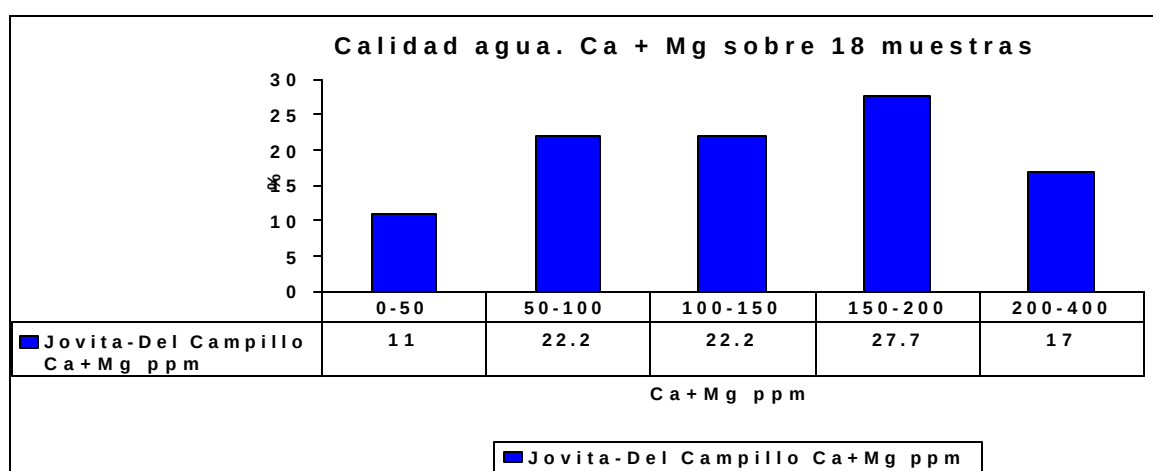


Fig. 1-7. Contenido de cationes Na+ K en ppm en 18 campos en la zona Jovita-Del Campillo (Cba).

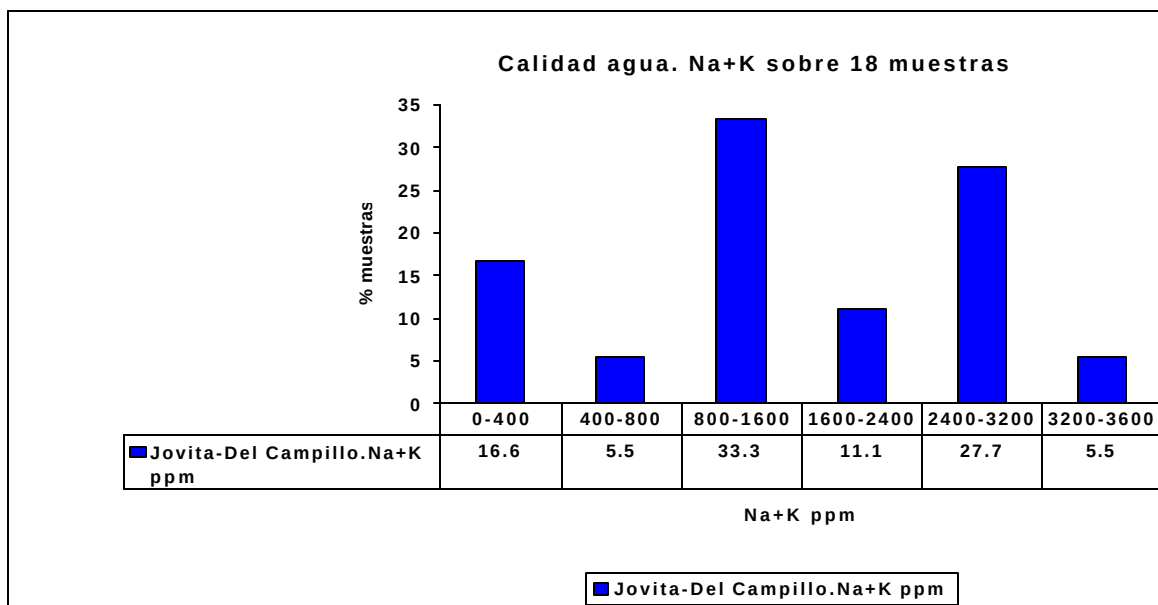


Fig. 1-8. Contenido de aniones Bicarbonatos en ppm en 18 campos en la zona Jovita-Del Campillo (Cba).

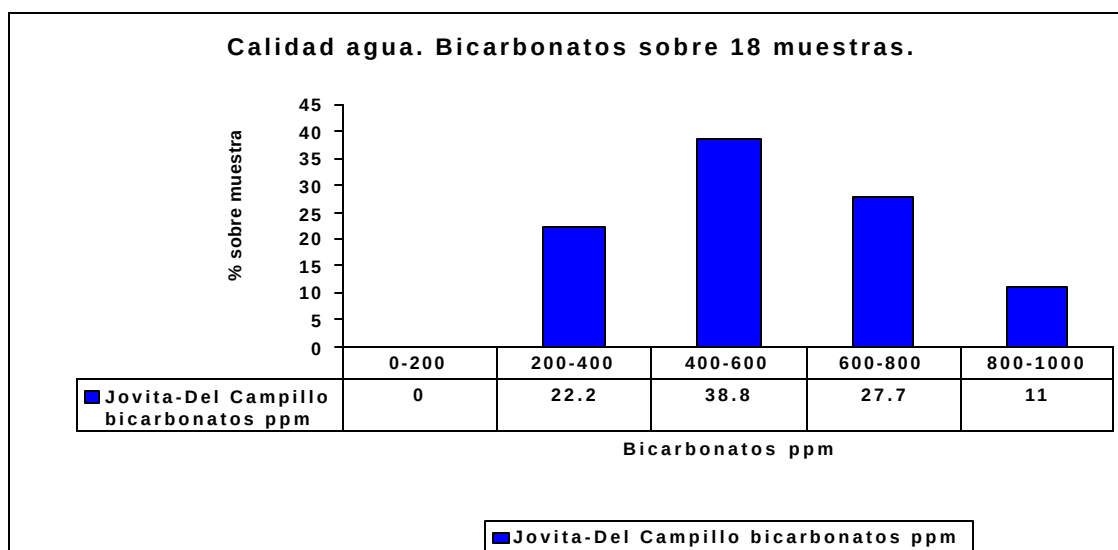
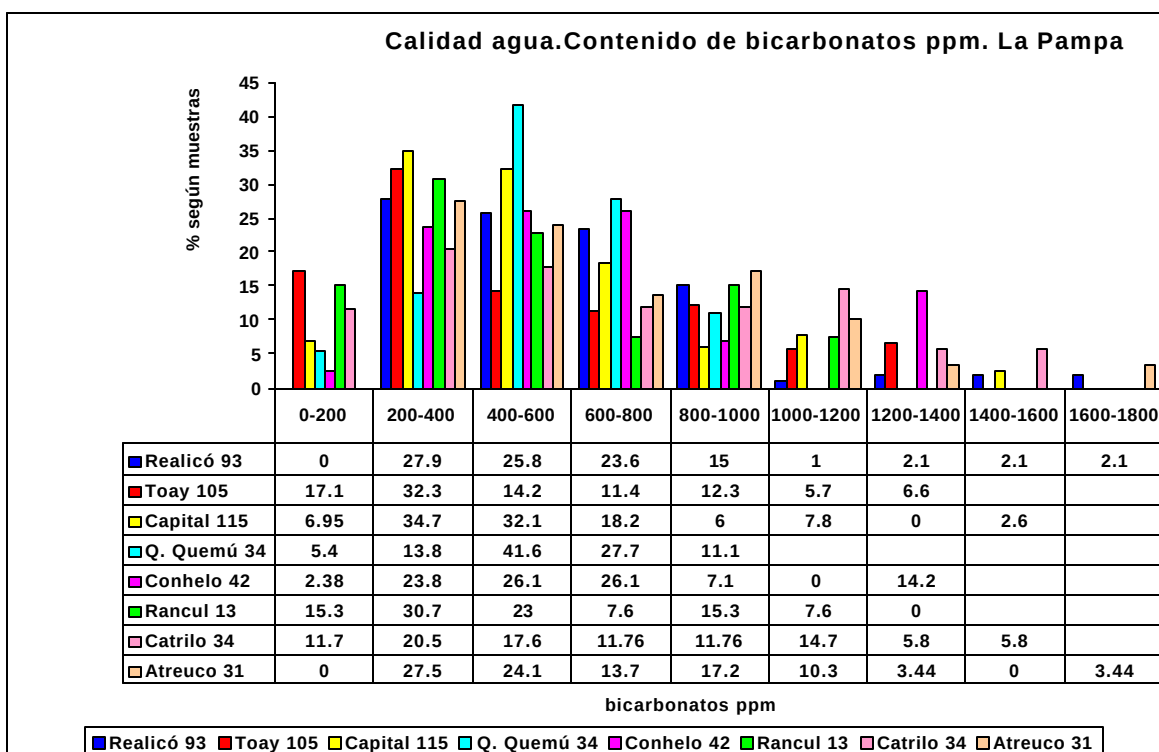
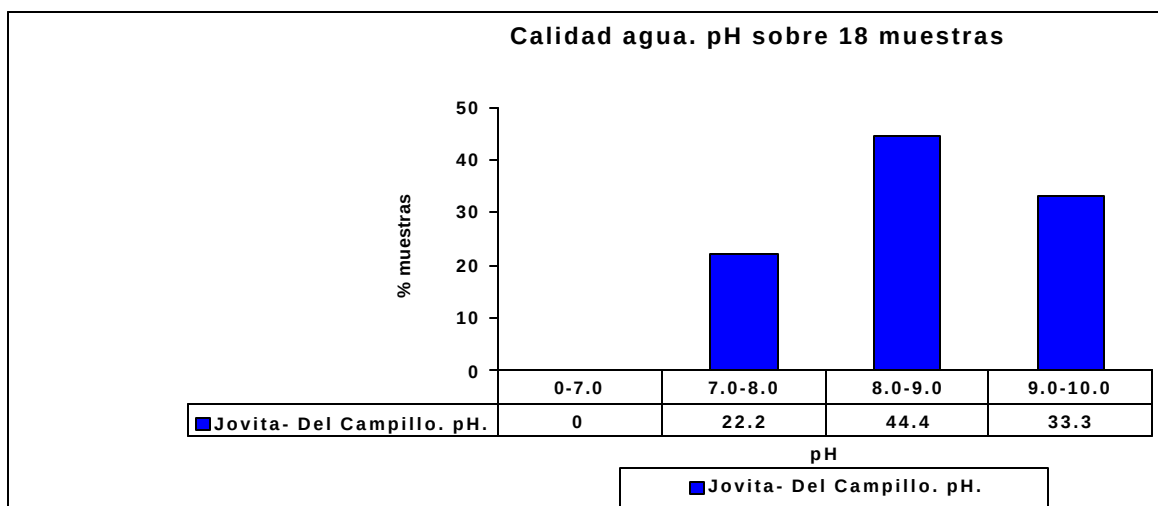
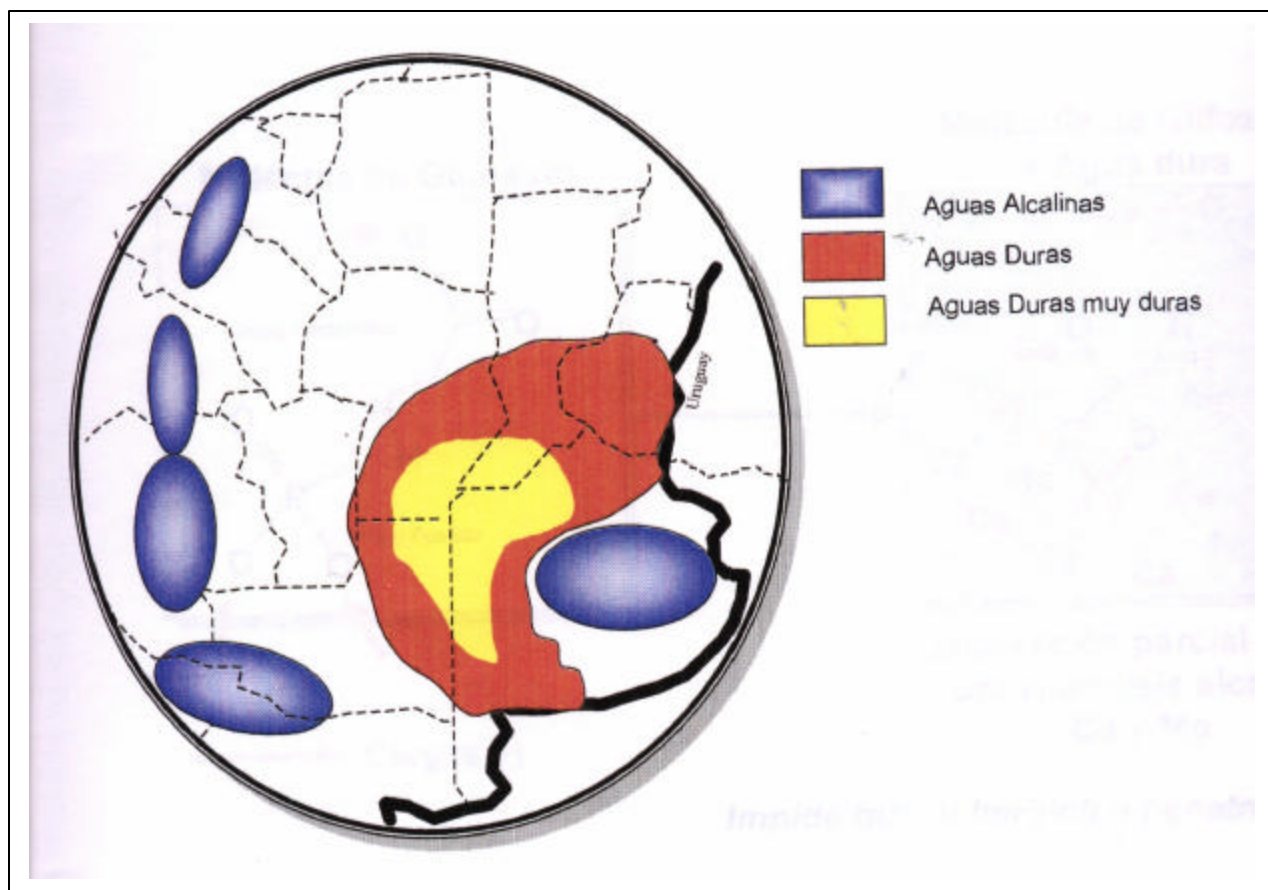
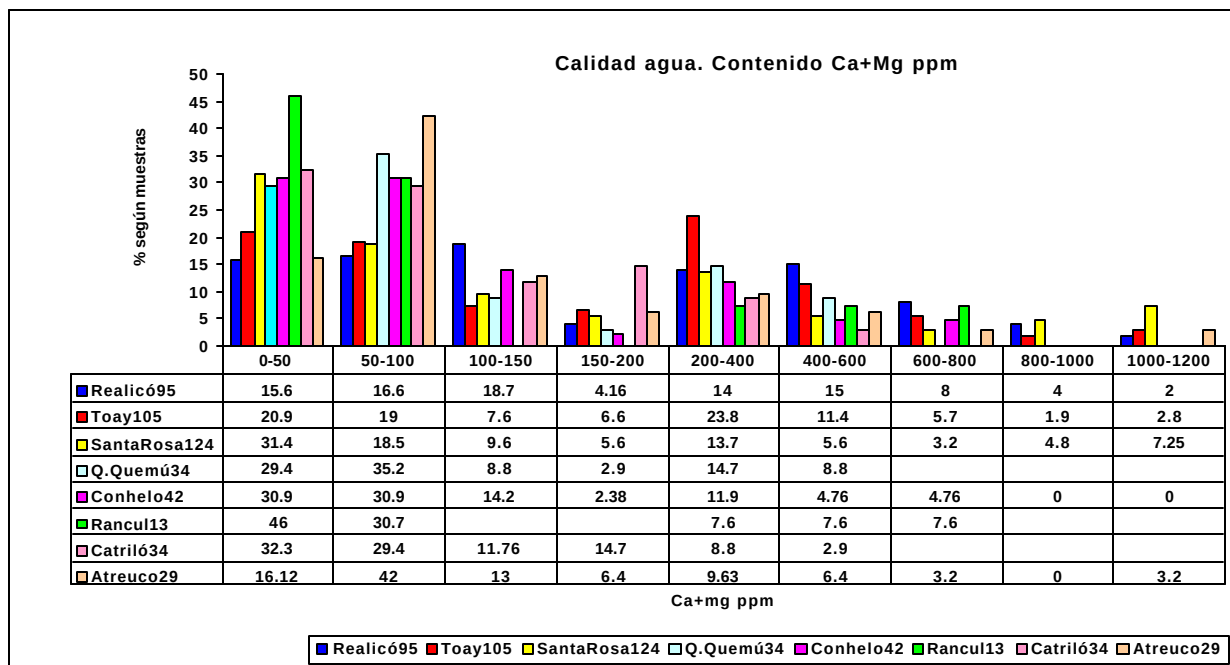


Fig 1-9. Valores de pH en muestras en 18 campos en la zona Jovita-Del Campillo (Cba).





IMPRESION Y COMPAGINACION
Omar A. BORTOLUSSI
Luisa BLATNER de MAYORAL

DIAGRAMACION Y DISEÑO
Beatriz E. GARCIA

IMPRESO EN LOS TALLERES GRAFICOS
DE LA EEA ANGUIL

TIRADA 1000 Ejemplares

Agosto 2000