

Consideraciones generales sobre calidad de agua para pulverización agrícola

Ing. Agr. Pedro Daniel Leiva – Pergamino (BA)



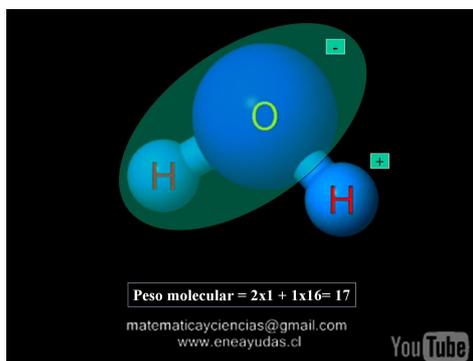
En Argentina existen actualmente unas 30 millones de hectáreas cultivables, si consideramos un promedio de 3 pulverizaciones por unidad de superficie, la cifra de hectáreas tratadas asciende a 90 millones por año. Sólo para el año 2009, el uso de plaguicidas asciende a 260 millones de litros/kilos, y una facturación total de 1300 millones de dólares.

Los plaguicidas (principalmente herbicidas, insecticidas y fungicidas) se asperjan con agua como vehículo de transporte. Para preservar la integridad de los fitosanitarios resulta importante promover un medio estable que no desintegre estructuralmente los principios activos, evitar que éstos queden retenidos por las cargas de partículas disueltas en el medio dispersante, y/o que ciertas reacciones químicas los inactiven. De por sí el agua constituye un medio agresivo para los plaguicidas; un producto en su envase original se conserva inalterado por 36 meses, en cambio, una vez disuelto en agua su efectividad se ve comprometida en horas o días, según las circunstancias.

Los factores que influyen la calidad del agua son básicamente 5: a) el pH, una medida de la acidez o alcalinidad; b) la materia orgánica en suspensión, que provoca fenómenos de adsorción; c) partículas de arcilla (adsorción); d) la presencia de iones, cationes (calcio, magnesio, hierro y aluminio) y aniones (sulfatos, carbonatos, etc.); y e) la hidrólisis, el efecto de rotura de moléculas provocado por el efecto cinético del agua.

Efectos del pH

El agua está constituida por dos iones hidrógeno y uno de oxígeno, se disocia en ión hidrógeno y oxidrilo, con pesos moleculares de 1 y 17, respectivamente.



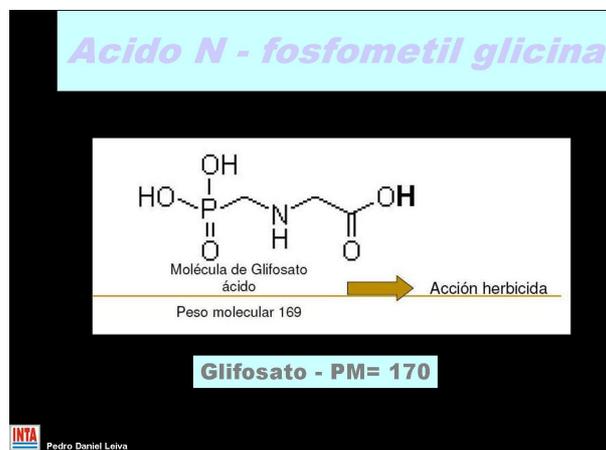
La cinética química hace que sustancias disueltas en agua sufran impactos de distinta magnitud según el ión que prevalezca. La medida de la proporción relativa entre ambos se denomina pH. La escala tiene un rango entre 0 y 14; un valor de 7 es la neutralidad, que se interpreta como la misma cantidad de hidrógeno y oxidrilo. Valores menores a 7 son ácidos (mayor cantidad de hidrógeno), y

mayores alcalinos (mayor cantidad de oxidrilos). Ejemplos cotidianos son las gaseosas cuyo valor de pH es 3, y soluciones de lavandina con valores próximos a 10-11. Una gaseosa constituida por azúcares se puede conservar en una góndola sin ser atacada por bacterias por la acidez de la solución conferida por el gas carbónico; y una mancha es quitada de una prenda gracias a la destrucción del colorante por el elevado pH conferido por la lavandina.

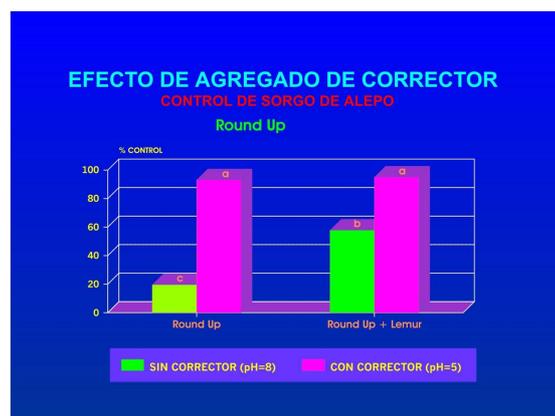
Concluimos entonces que, en general, el pH ácido conserva y el alcalino destruye. El pH neutro no es el mejor valor para que un agua conserve la integridad de los pesticidas, en la generalidad de los casos un valor ideal se encuentra entre pH 4 y 6 para casi todos los productos. Si nuestra intención es destruir residuos de plaguicidas debemos subir el pH utilizando soluciones de lavandina u otros productos alcalinos.

Hasta aquí describimos cualitativamente los efectos, pero es necesaria una medida cuantitativa de la calidad del agua. Ya que el pH es la inversa del logaritmo de la concentración de iones hidrógeno ($\text{pH} = \log 1 / [\text{H}^+]$), cabría preguntarse cuánto menos agresiva es un agua de pH 4 respecto a otra de pH 8?. Repasando conceptos básicos aritmética (cuarto año del Colegio Nacional), sabemos que $\log 10.000=4$ y $\log 1000=3$; deducimos entonces que cuando el pH se reduce en 1 unidad, la cantidad de oxidrilos es 10 veces menor. Para el ejemplo expuesto, bajar el pH de 8 a 4, la cantidad de oxidrilos se reduce 10.000 veces ($=10 \times 10 \times 10 \times 10$).

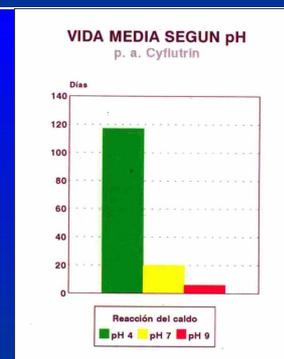
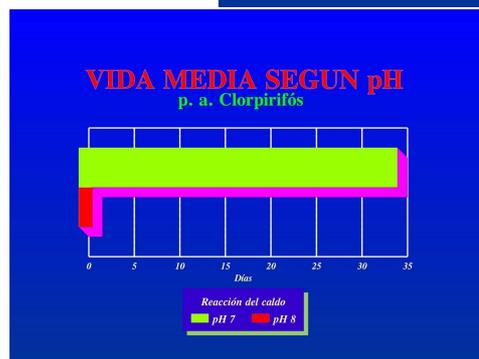
La interpretación es que ahora el medio tiene 10.000 veces menos probabilidad de colisionar a nuestra molécula de plaguicida con una masa grande (oxidrilo), y por ende se incrementa la probabilidad de su conservación. Si ese plaguicida fuese Glifosato, su masa es 170 g, o sea, unas 10 veces más grande que el agua. El Glifosato es extremadamente sensible a la reacción del agua.



Un ejemplo de dicha sensibilidad al pH lo constituye este ejemplo control químico del sorgo de Alepo con una dosis baja de 1.5 lt/ha de Glifosato (fuente: Ing. Agr. Agustín Mitidieri). Con pH de 8 el control es 20%, utilizando un corrector y bajando el pH a 5 (unas 1000 veces menos oxidrilos) el control se eleva a 90%.



Ejemplos para insecticidas lo constituyen el caso del fosforado Clorpirifós y el piretroide Cyflutrin. Puede apreciarse como la vida media del fosforado se incrementa sustancialmente de 1 a 35 días cuando el pH baja de 8 a 7; y como el piretroide lo hace desde 1, 20 y 120 días cuando se modifica el pH desde 9, 7 y 4 respectivamente.



Se entiende por vida media el tiempo para reducir la concentración del activo un 50%. Se aprecia como el efecto del pH está influenciado por la molécula del plaguicida; distintos principios activos tienen diferente sensibilidad.

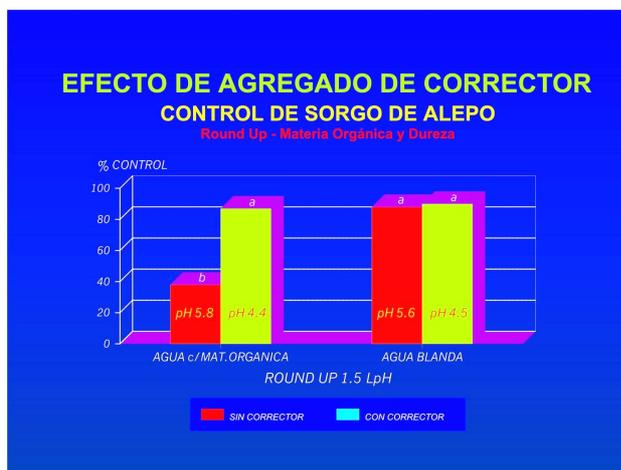
Turbidez del agua

Los sólidos disueltos en agua le quitan transparencia. A pesar de trascurrir el tiempo el agua permanece turbia, ya que las partículas en suspensión poseen cargas de igual signo (negativo) y se repelen. Esas cargas son las que adsorben a los plaguicidas (retienen moléculas en su superficie). La magnitud de ese efecto se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC [meq/100 g suelo seco]), con valores promedio de 300 para la materia orgánica, 100 para arcilla y 10 para el limo.



Si nosotros agregamos un ácido al agua turbia, neutralizamos las cargas y los sólidos precipitan, tal como ilustra la fotografía (izquierda).

El gráfico de la derecha ilustra una experiencia de control de sorgo de Alepo con un agua conteniendo materia orgánica (barras de la izquierda). Con un pH de 5.8 el control de la maleza es sólo del 40% (rojo); cuando bajo el pH a 4.4



mediante el uso de un corrector, el control supera el 80% (amarillo). El corrector neutralizó los sólidos, se redujo la adsorción del Glifosato, y como consecuencia hubo mayor disponibilidad del herbicida para controlar la maleza.

Queda claro entonces que, el uso de aguas turbias afecta la performance del Glifosato (en casos que la turbidez se deba a arcilla o materia orgánica), y esta práctica es habitual en trabajos de pulverización. Por ende se recomienda acidificar el agua almacenada en las cisternas de apoyo cuando provienen de fuentes sucias. Complementariamente, es recomendable que el fondo del tanque tenga un plano inclinado y disponga de un robinete de manera tal que, cuando se desaloja parte del agua se arrastren los sedimentos y eliminen del depósito. Igualmente, y como medida de precaución, abastecer el pulverizador tomando el agua desde un nivel superior al fondo.

Dureza del agua

Se denomina dureza a la concentración de iones de calcio y magnesio (Ca⁺ y Mg⁺) expresada en mg/lit, unidad equivalente a partes por millón (ppm). En la práctica las aguas duras son las que generan sarro en los recipientes para

hervir agua. Los valores críticos de pH de las aguas duras rondan entre pH 7.5 y 8.2. La mejor forma de determinar dureza es mediante un análisis físico-químico del agua. En el último gráfico (barras de la derecha) demuestra que cuando el agua es blanda, las correcciones de pH no inciden en los resultados de control.

Dado que la dureza es dada por la concentración de dos cationes, se la suele expresar en equivalente a carbonato de calcio (CaCO₃), y ese valor recibe la denominación de dureza total. Así por ejemplo, un agua con 285 ppm de Ca y 131 ppm de Mg, tiene una dureza total de 1237 ppm CaCO₃ (=2.5 x 285 + 4 x 131).

Particularmente para Glifosato, la dureza del agua le produce una fuerte inactivación parcial del principio activo, y reduce consecuentemente los porcentajes de control; notable para aquellas malezas de difícil control (e.g. gramón *Cynodon dactylon*, Capín – Cola de Zorro *Setaria* spp., Cebollín *Cyperus rotundus*, Ocuca *Parietaria debilis*).

Una fórmula permite cuantificar el proceso (Villaseca, S.; 1988):

$$\text{Inactivación (\%)} = V (\text{LpH}) * \text{Dureza (ppm CaCO}_3) * 47 \cdot 10^{-5} / \text{Dosis sal (kg/ha)}$$

Dicha fórmula señala que para reducir la inactivación de Glifosato (cuando trabajamos con aguas duras) resulta conveniente reducir el volumen de aspersión, utilizar aguas de baja dureza total o incrementar las dosis del herbicida. Un ejemplo práctico permitirá cuantificar la inactivación. Ejemplo: dureza total= 300 ppm CaCO₃, dosis= 1 kg de sal isopropil amina (equivalente a 2 lt/ha de Gifosato 48%) y un volumen variable de 100 y 300 lt/ha (habituales para cultivos de soja y papa, resp.). A continuación una interpretación de dureza.

Dureza como ppm CaCO ₃	Interpretación
0 - 75	blanda
75 - 150	semidura
150 - 300	dura
> 300	muy dura

Aplicando la fórmula, los porcentajes de inactivación resultantes son 14.1 y 42.3%, para el menor y mayor volumen respectivamente. La consecuencia es un efecto de 1.7 y 1.15 lt/ha de Glifosato activo. Muchas veces se observan mejores controles de malezas cuando son pulverizadas con avión respecto a los tratamientos terrestres, debido a que las mismas dosis pulverizadas con 10 lt/ha de caldo sólo inactivan el 1.4% del herbicida (comparando 10 vs 100 lt/ha).

La pregunta consecuente es: ¿ qué porcentaje de inactivación está Ud. dispuesto a tolerar ? Un valor aceptable es 7-10%, compatible con la tolerancia del caudal de las pastillas de aspersión. Luego: ¿ con qué dureza del agua resulta necesario utilizar correctores ? Siguiendo este razonamiento, y sobre la base de un volumen de 100 lt/ha con equipo terrestre, la calidad del agua como límite de dureza sería 150 ppm de CaCO₃. Inmediatamente surge otra pregunta: ¿Y si lo hago con avión? La respuesta resulta evidente: 1500 ppm de

CaCO₃, para lograr el mismo efecto de inactivación. De cualquier manera, los fenómenos se interrelacionan; un menor volumen implica una mayor concentración de dosis, y por ende una difusión más rápida del plaguicida en la hoja de la maleza, que finalmente se traduce en una mayor dosis absorbida.

Corrección de dureza

Las sales de calcio y magnesio actúan como secuestrantes. En consecuencia deben ser neutralizadas, o eliminadas, como paso previo al agregado del herbicida. Debe quedar claro que la corrección del agua es un paso previo al agregado de Glifosato al pulverizador.

Existen dos caminos posibles: eliminar las cargas de los cationes (quelatarlos) o, sacar los iones de la solución o caldo de aspersión. La segunda opción se detalla en el siguiente gráfico.

Efecto del Sulfato de Amonio

- $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \text{-----} \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \text{-----} \rightarrow \text{CaSO}_4 \text{ (yeso)}$
- $2 \text{NH}_2^+ \text{ Glifosato} \text{-----} \rightarrow \text{Carrier}$ 
- **Inactiva iones Ca y Mg (alcalino térreos)**
- **Acelera absorción de glifosato**

 Pedro Daniel Leiva

Nuevamente, recurriendo a los conocimientos de química general e inorgánica (cuarto año del Colegio Nacional), vemos que el sulfato de amonio es una sal de ácido fuerte y base débil, que se disocia en anión sulfato y catión amonio. Se trata de una sal de color marrón de baja solubilidad. El calcio se combina con el anión sulfato dando sulfato de calcio (=yeso), una sal insoluble que precipita en forma irreversible, quitando al calcio de la solución.

El catión amonio es muy soluble y se combina con el Glifosato, actuando como carrier o transportador, incrementando notablemente la velocidad de absorción del herbicida (aumenta la dosis total absorbida por la maleza).

Existen en el mercado productos específicos formulados como soluciones, dada la dificultad de disolver la sal de sulfato de amonio, más el inconveniente que genera el precipitado de la sal que se forma (sulfato de calcio). Dicho producto es un quelato de sulfato de amonio al 40%, y se recomienda a dosis entre 2 y 3 lt por cada 100 lt de caldo.

Se destaca que el sulfato de amonio líquido es efectivo para control de malezas difíciles aún para aguas de baja dureza, tanto por el efecto acidificante del sulfato residual, como por la presencia del amonio, que acelera la absorción.

Observaciones importantes

Si bien existe instrumental portátil para realizar análisis de aguas (<http://www.copains.com.ar/ph.htm>), resulta importante hacer un análisis en un laboratorio especializado. La toma de la muestra debe realizarse siempre del caño de abastecimiento y no del tanque; dejando correr el agua y lavando varias veces el recipiente. Utilizar envases plásticos que hayan contenido agua mineral para evitar contaminantes.

La época del año más adecuada es el verano, donde previamente no hayan ocurrido lluvias abundantes; esta época asegura la mayor concentración salina y los mayores valores de pH. La calidad del agua varía mucho en cortas distancias, por ende se recomienda analizar todas las fuentes disponibles de un campo. Se debe solicitar un análisis físico-químico completo, que es de bajo costo relativo, en función de los valores de los plaguicidas.

Un agua dura presenta habitualmente valores de pH próximos a 8 y nunca superiores a 8.5, que indicarían la presencia de sodio. El agua puede ser salina o muy salina, pero de pH neutro. Muchas veces secuestrando cationes alcalinos térreos el valor de pH baja, otras veces no. Por eso no utilizar correctores de efecto combinado, sin conocer previamente el factor limitante. Cada plaguicida tiene un valor de pH óptimo, para conservar el principio activo; como promedio podemos considerar un valor de pH=5. Para una mayor precisión consulte con un especialista o al fabricante del plaguicida.

El agregado de coadyuvantes, correctores de pH y/o secuestrantes, debe hacerse previo a la incorporación de los plaguicidas. No olvidar además, que las reacciones químicas llevan tiempo. Resulta una paradoja que un agua de pH 8, una vez incorporado Glifosato el valor baja a 4, a expensas del herbicida. Destacamos la importancia de repetir que el primer paso es corregir el agua. Este trabajo podría realizarse el día anterior o, en el tiempo que media entre que el equipo sale a pulverizar el lote y regresa a recargar (unos 45 minutos).

Prepare el caldo de aspersión lo más próximo posible a su aplicación. El agua es el peor enemigo de los plaguicidas, produce hidrólisis (hidro= agua; lisis= rotura). Si por cualquier motivo debe interrumpir una pulverización, acidifique el caldo residual, utilizando un corrector de pH.