



FCA

UNL

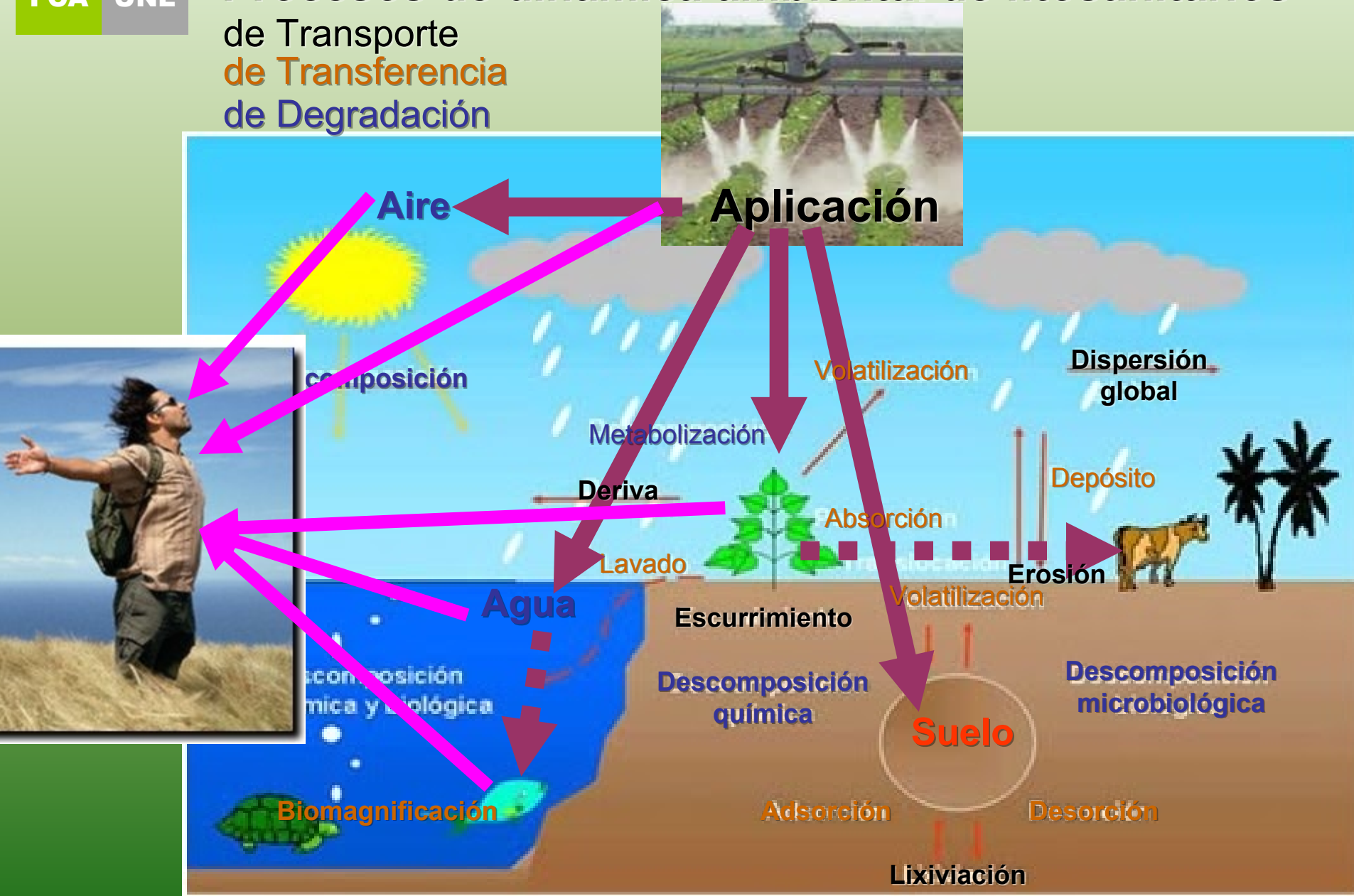
Agroquímicos y su dinámica ambiental Plaguicidas - Suelo

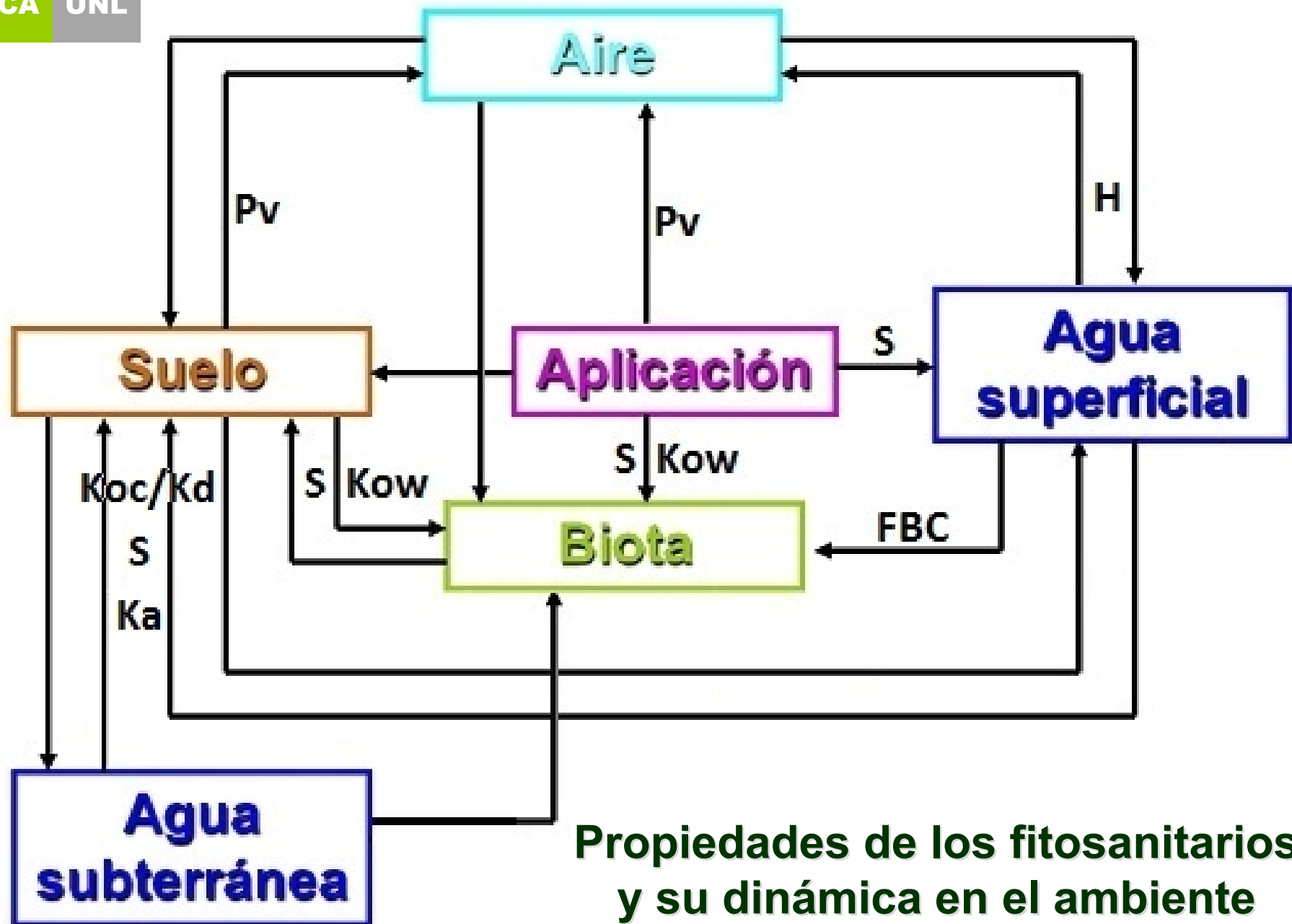
Ing. Agrón. Daniel A. GRENÓN
Cátedra de Agromática
dgrenon@fca.unl.edu.ar



Procesos de dinámica ambiental de fitosanitarios

de Transporte
de Transferencia
de Degradación





Aire



VOLATILIDAD

Es la medida de la tendencia de una sustancia líquida a convertirse en gas. Se estima con la presión de vapor (mm Hg o Torr, atm, Pa).

Presión de vapor: presión a la que a cada temperatura la fase líquida y vapor se encuentran en equilibrio dinámico. A mayor temperatura ambiente, mayor es la presión de vapor

Etanol: 59,000000000 mm Hg
 2,4-D éster: 0,002300000 mm Hg
 2,4-D amina: 0,000000550 mm Hg
 Glifosato: 0,000000075 mm Hg

mm Hg	mPa	Volatilidad	
$< 10^{-6}$	$< 0,133$	Baja	Sales y Ácidos
$10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$	$0,133 - 5,2$	Intermedia	
$> 4 \cdot 10^{-5}$	$> 5,2$	Alta	Fenoles y Ésteres

SOLUBILIDAD

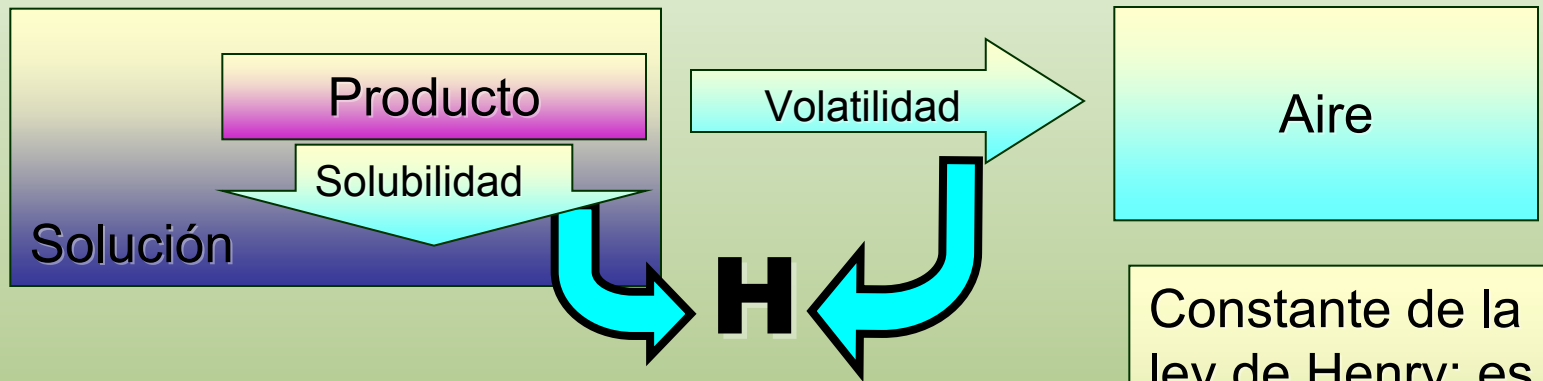
Cantidad de producto que entra en solución acuosa.

Un producto más soluble en agua presentará:
una mayor lixiviación en el suelo,
menor capacidad de absorción y adsorción de una superficie y también
menor capacidad de volatilizarse.

Se expresa en
ppm (mg/l)

Azúcar: 21000 mg/l

Solubilidad	Clasificación
<0.10	Insoluble
0.1–1	Poco soluble
1–10	Moderadamente soluble
10–100	Bastante soluble
>100	Altamente soluble



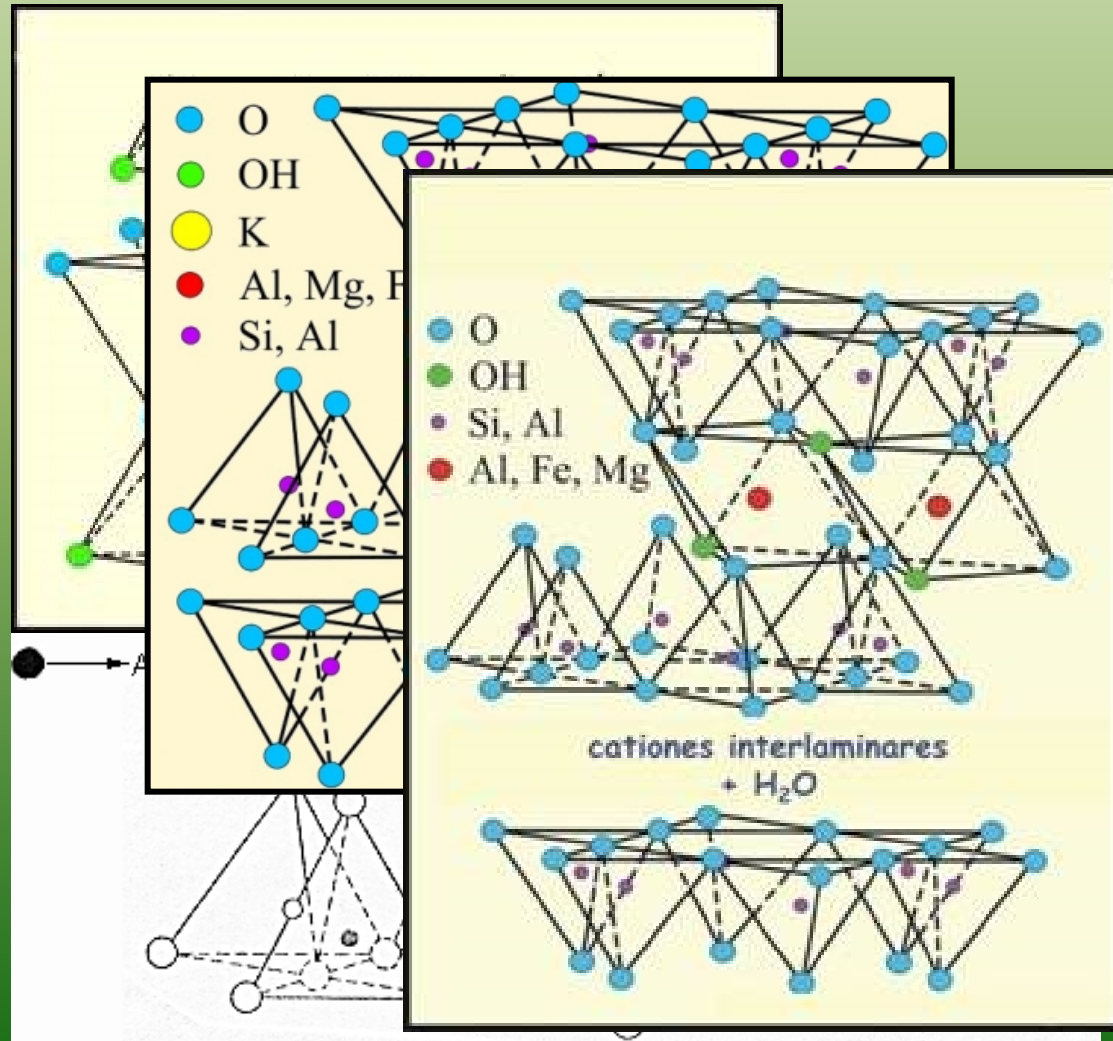
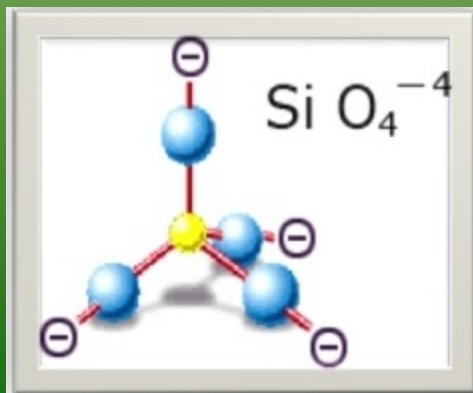
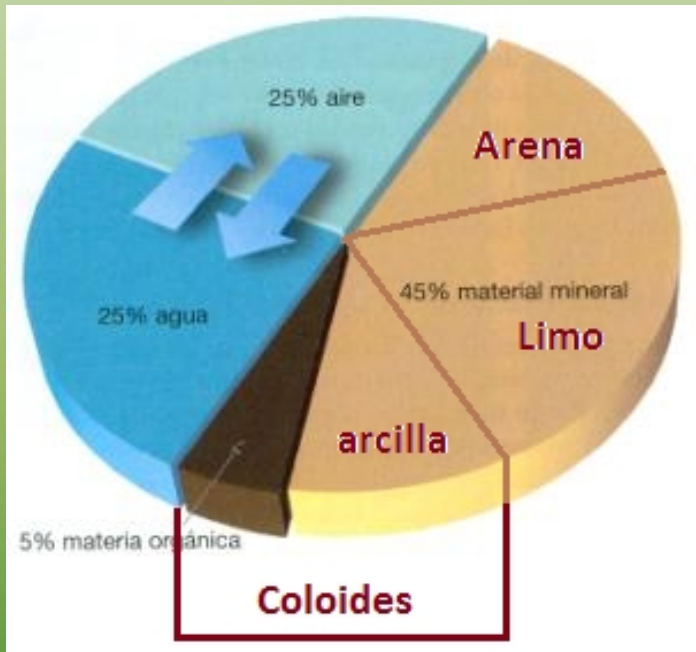
Constante de la ley de Henry: es el valor de la relación entre la presión de vapor y la solubilidad en agua.

VOLATILIDAD DEL PLAGUICIDA		RANGOS DEL VALOR (atm m ³ /mol)	
No volátil	El plaguicida puede disolverse en agua	Menor a 3×10^{-7}	Constante (H) BAJA - Presión de vapor baja - Alta solubilidad - Tiene potencial para lixiviarse
Baja volatilidad		3×10^{-7} a 1×10^{-5}	
Volatilidad moderada	El plaguicida puede evaporarse	1×10^{-5} a 1×10^{-3}	Constante (H) ALTA - Presión de vapor alta - Solubilidad baja - Tiene potencial alto para volatilizarse del suelo húmedo
Alta volatilidad		Mayor a 1×10^{-3}	

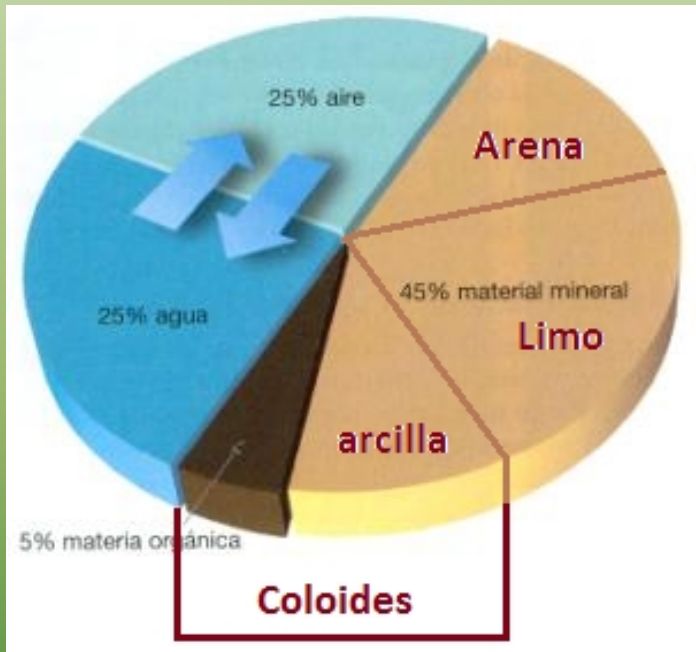
$$H = \frac{\text{PrVap} \cdot \text{PesoMol}}{760 \cdot \text{Solub}}$$

$$K_{AW} = \frac{C_A}{C_W} = \frac{H}{RT (^{\circ}\text{K})}$$

SUELO



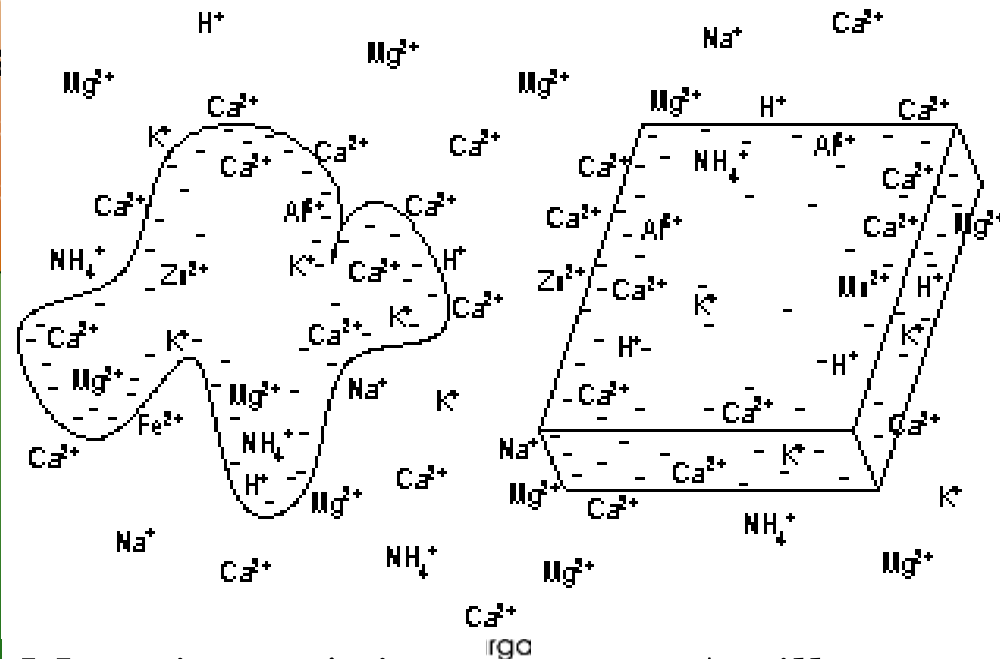
SUELO



MO: Material de origen biológico de cualquier naturaleza, que se encuentre sobre o dentro del suelo, vivo, muerto o en estado de descomposición.

MO biótica: microfauna, bacterias, hongos, actinomicetos.

MO a
-frac
-frac



Materia orgánica

Arcilla

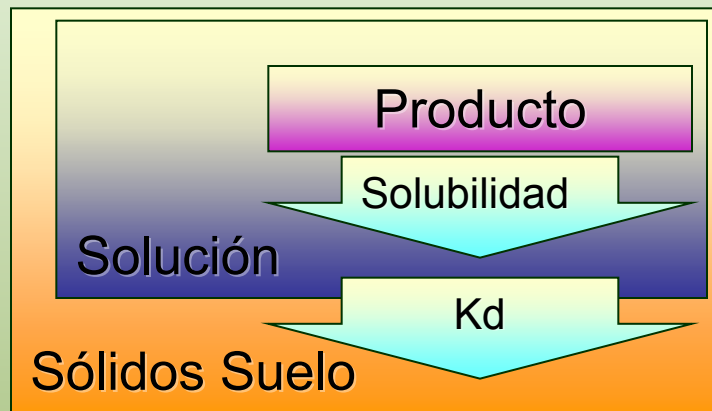
Alta CIC.

Alta capacidad tampón.

Capacidad de quelar metales.

Acción sobre plaguicidas.

Disponibilidad de nutrientes.



La volatilidad desde Suelo Húmedo está afectada, además por la adsorción a los coloides edáficos (arcillas y materia orgánica) y por el contenido de agua ($r = W/S$).

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

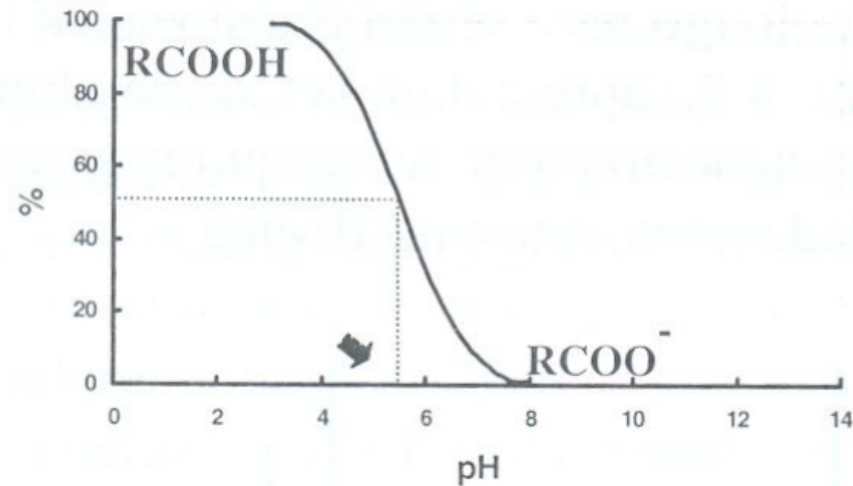
$$\frac{C_{w+s}}{C_A} = \frac{C_w}{C_A} \left(\frac{1}{r} + K_d \right)$$

$C_{\text{water+soil}} / C_{\text{air}}$	Volatilidad desde suelo húmedo
$< 1 \times 10^3$	Rápido movimiento desde suelo a aire
$1 \times 10^3 - 1,5 \times 10^4$	Volátil
$1,5 \times 10^4 - 10^5$	Intermedio
$10^5 - 2 \times 10^6$	Ligeramente volátil a no volátil
$> 2 \times 10^6$	No volátil desde suelo húmedo

SUELO

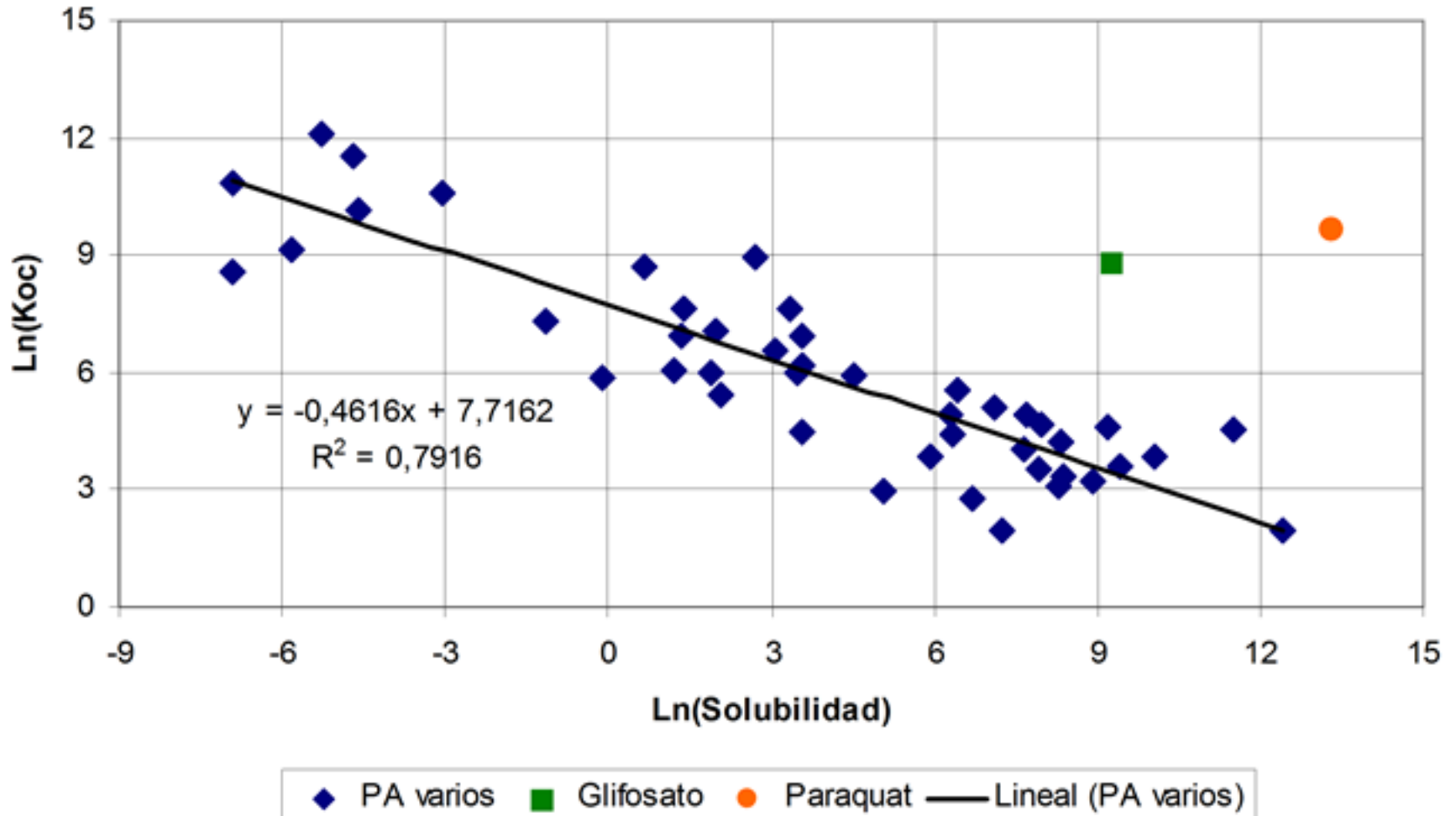
Constante de ionización

$$K_a = [\text{RCOO}^-] / [\text{RCOOH}]$$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log ([\text{RCOO}^-] / [\text{RCOOH}])$$

SUELO



SUELO/BIOTA

Kow

$$Kow = \frac{\text{Concentración herbicida disuelto en octanol}}{\text{Concentración herbicida disuelto en agua}}$$

El coeficiente de partición octanol /agua, es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles,

agua como solvente polar universal

y el octanol como solvente no polar representando a las grasas.

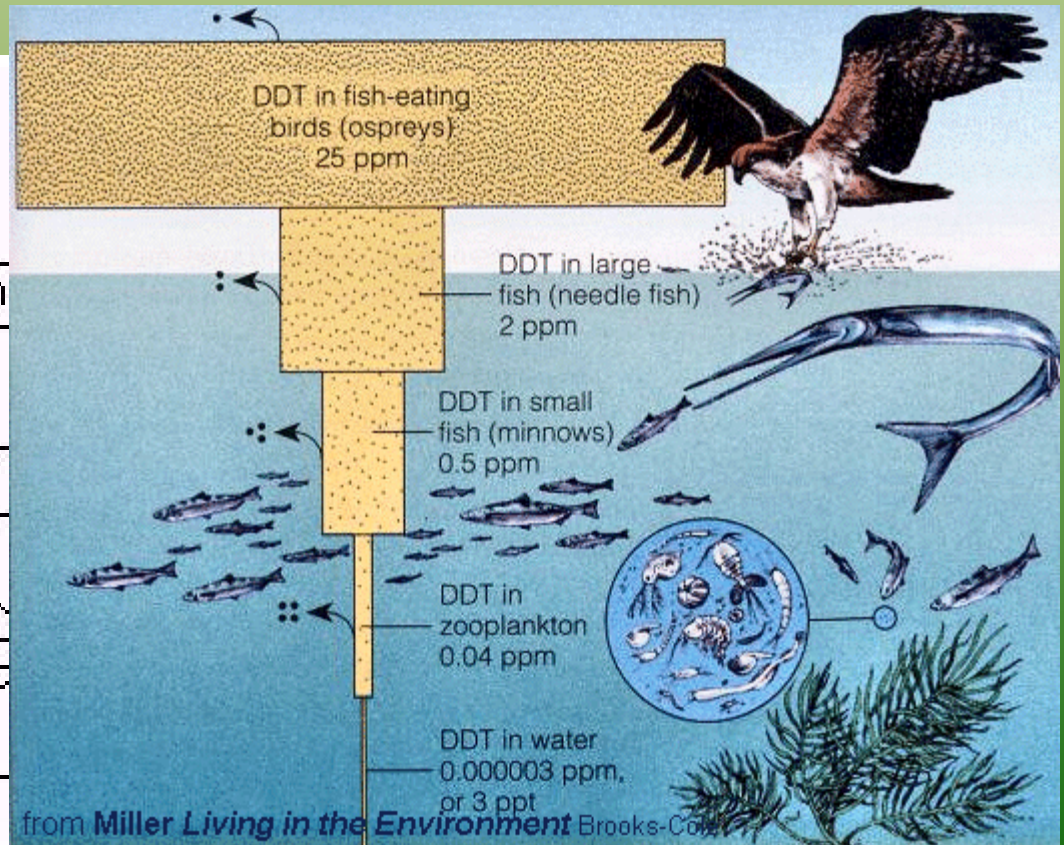
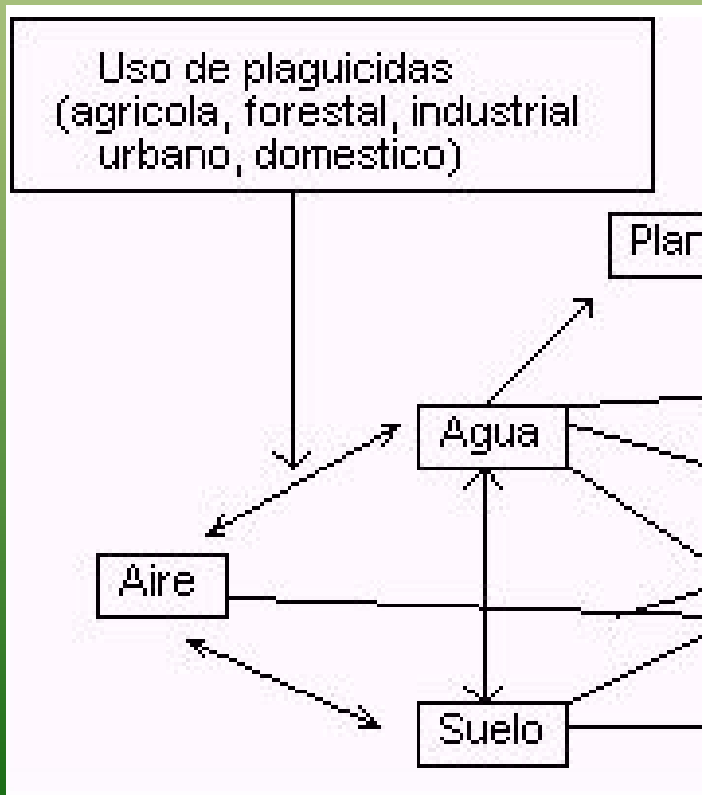
Muchos procesos de reparto son dirigidos por el log Kow, por ejemplo la adsorción en suelos y sedimentos y la bioconcentración en organismos.

Kow alto (valor > 5)	Kow bajo (valor < 1)
El plaguicida puede fijarse con firmeza a MO, sedimento y biota. El plaguicida puede bioacumularse en grasa corporal de animales La vía de exposición al herbicida puede ser por la cadena alimenticia	El plaguicida puede no fijarse en materia orgánica El plaguicida puede moverse en aguas superficiales, acuíferos y aire. La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhalación.

BIOTA

Bioconcentración/Bioacumulación

El factor de bioconcentración (BCF) es un coeficiente de partición estimado por el cociente entre la concentración de la sustancia en el organismo y la concentración de la sustancia en el medio, dentro de un sistema en estado de equilibrio químico.



Transformación/Degradación

Degradación química

Fotólisis: Acción de la Energía Lumínica

Oxidación: Adición de Oxígeno

Reducción: Adición de Hidrógeno

Hidrólisis: Partición del agua en grupos hidroxilos

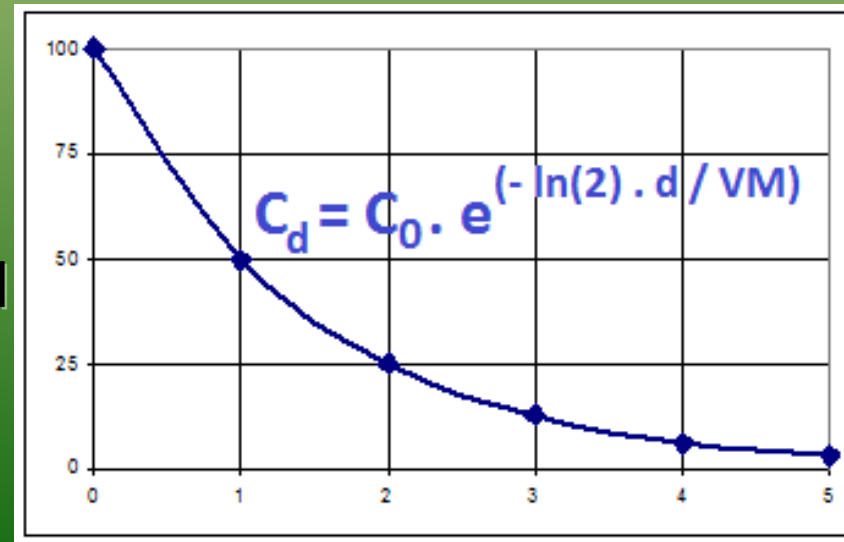
Isomerización: Cambios en el orden espacial de los átomos

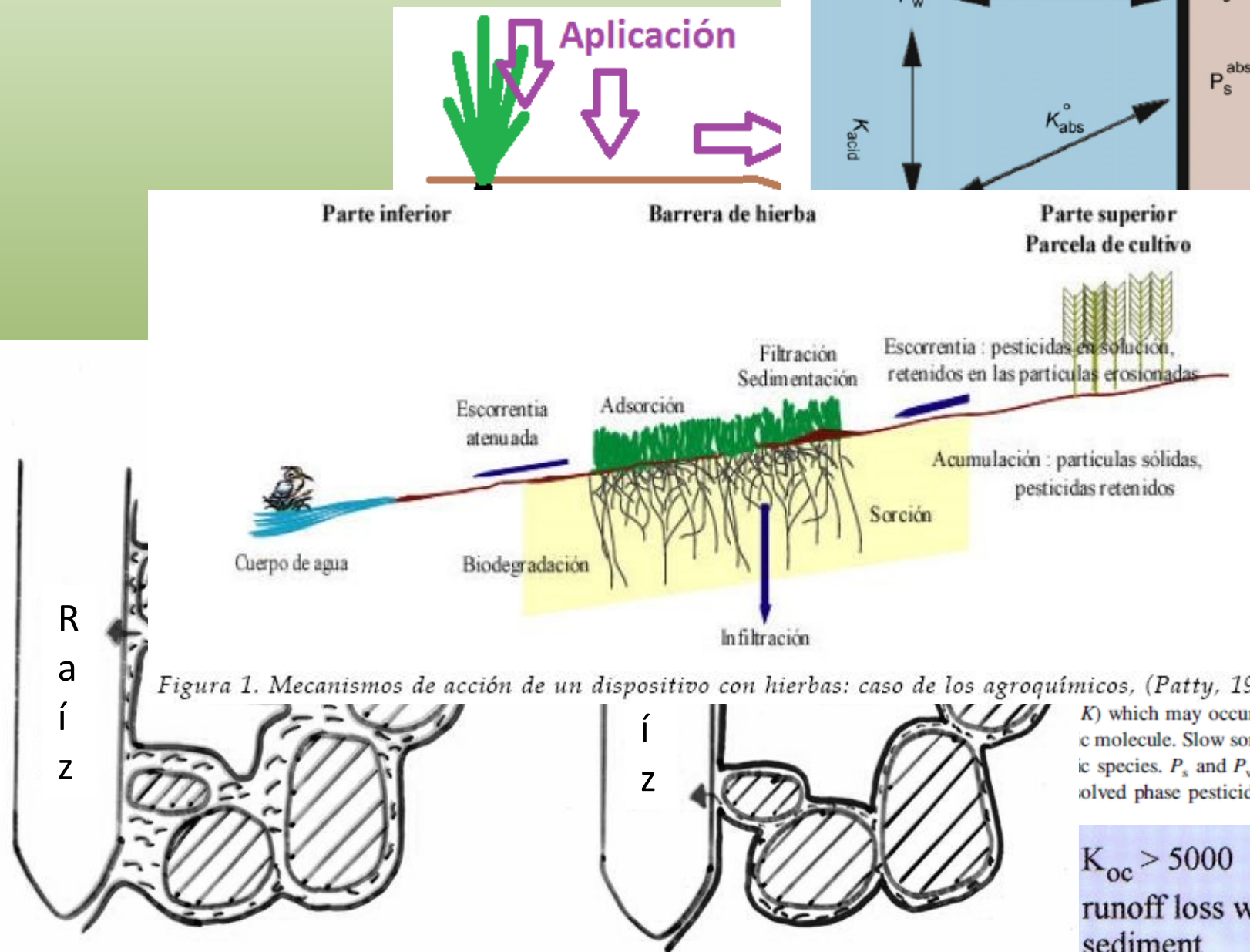
Conjugación: Adición de la molécula de otra sustancia

Degradación microbiológica

PERSISTENCIA

Vida Media: tiempo requerido para que una sustancia llegue a la mitad de la concentración inicial





ESTE FENÓMENO SE PUEDE ESTUDIAR ...

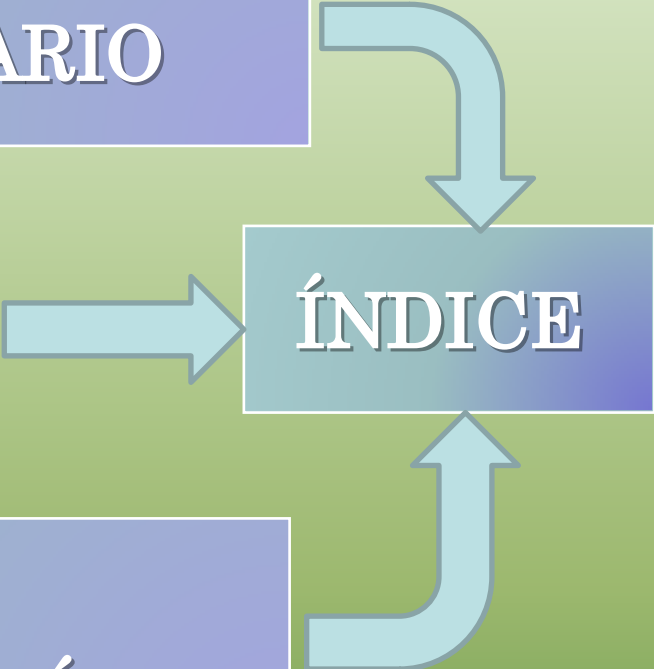


Indicadores de
Propiedades del FITOSANITARIO

Indicadores de
Condiciones y dinámica
del AMBIENTE

Indicadores de
TECNOLOGÍAS de APLICACIÓN

ÍNDICE



```
graph LR; A[Indicadores de Propiedades del FITOSANITARIO] --> D[ÍNDICE]; B[Indicadores de Condiciones y dinámica del AMBIENTE] --> D; C[Indicadores de TECNOLOGÍAS de APLICACIÓN] --> D;
```

Un **índice** sirve para **describir**
una situación compleja **de manera sencilla**

Sintetiza la información de diversas variables
(**indicadores**) que afectan el agroecosistema que se
quiere diagnosticar o planificar.

Se pretende ofrecer
a los **profesionales** un útil de
DIAGNÓSTICO y de PLANIFICACIÓN
para ayudar a los **productores**
a adaptar sus prácticas agrícolas
a los principios de la

Producción Agropecuaria Integrada:



¿Qué estamos desarrollando?



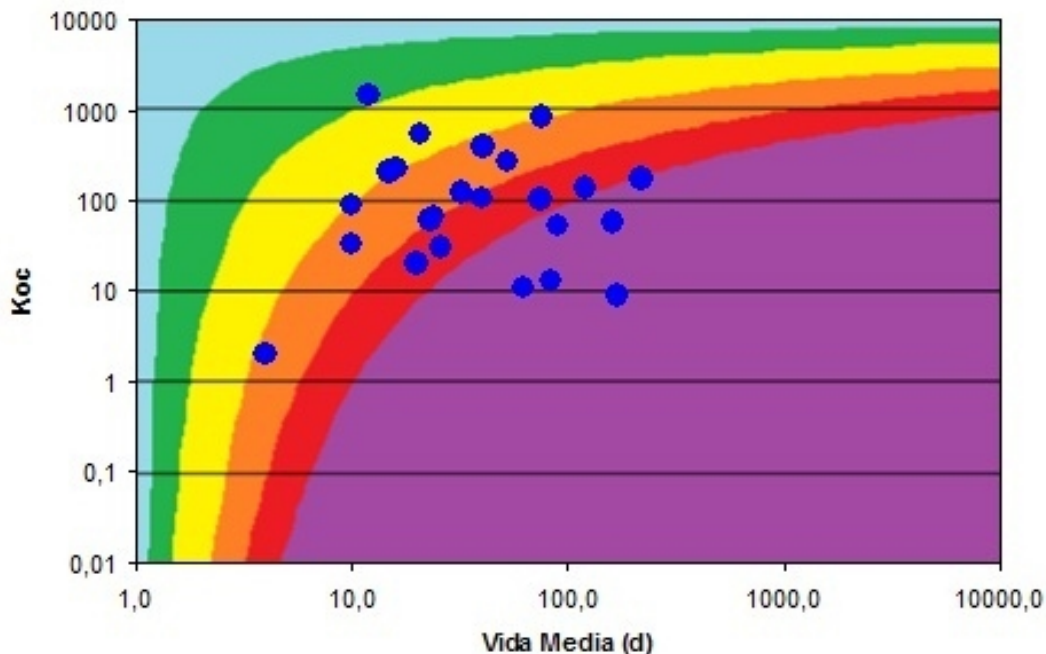
INDICADORES e ÍNDICES INTEGRADOS:

INDICADOR	INDICE						
	GUS	FAT	RIPEST	RAire	RAgua Sup	RAgua Subt	RPeriUrb
del Principio Activo							
Vida media	X	X		X	X	X	X
Koc	X	X				X	X
DL50 mamíferos			X				X
DL50 abejas			X				
Kh				X			X
IDA				X		X	X
Toxicidad acuática					X		
del Clima							
Recarga acuífero		X					X
Dirección dominante del viento							X
del Suelo							
Profundidad		X					X
Densidad		X					X
Capacidad de campo		X					X
Materia orgánica		X				X	X
Reacción (pH)						X	X
Textura					X	X	X
del Sitio							
Pendiente (inclinación)					X	X	X
Pendiente (orientación)							X
Profundidad napa freática		X					X
Distancia a agua superficial					X		X
Distancia a población vulnerable							X
Orientación a la población							X
de la Tecnología de Aplicación							
Dosis			X				X
Cobertura del cultivo				X	X	X	X

GUS (Gustafson, 1989)

Riesgo de movilidad del plaguicida en un suelo hacia el agua subterránea, basado en su vida media y su Koc

Riesgo contaminación de Aguas Subterráneas según GUS

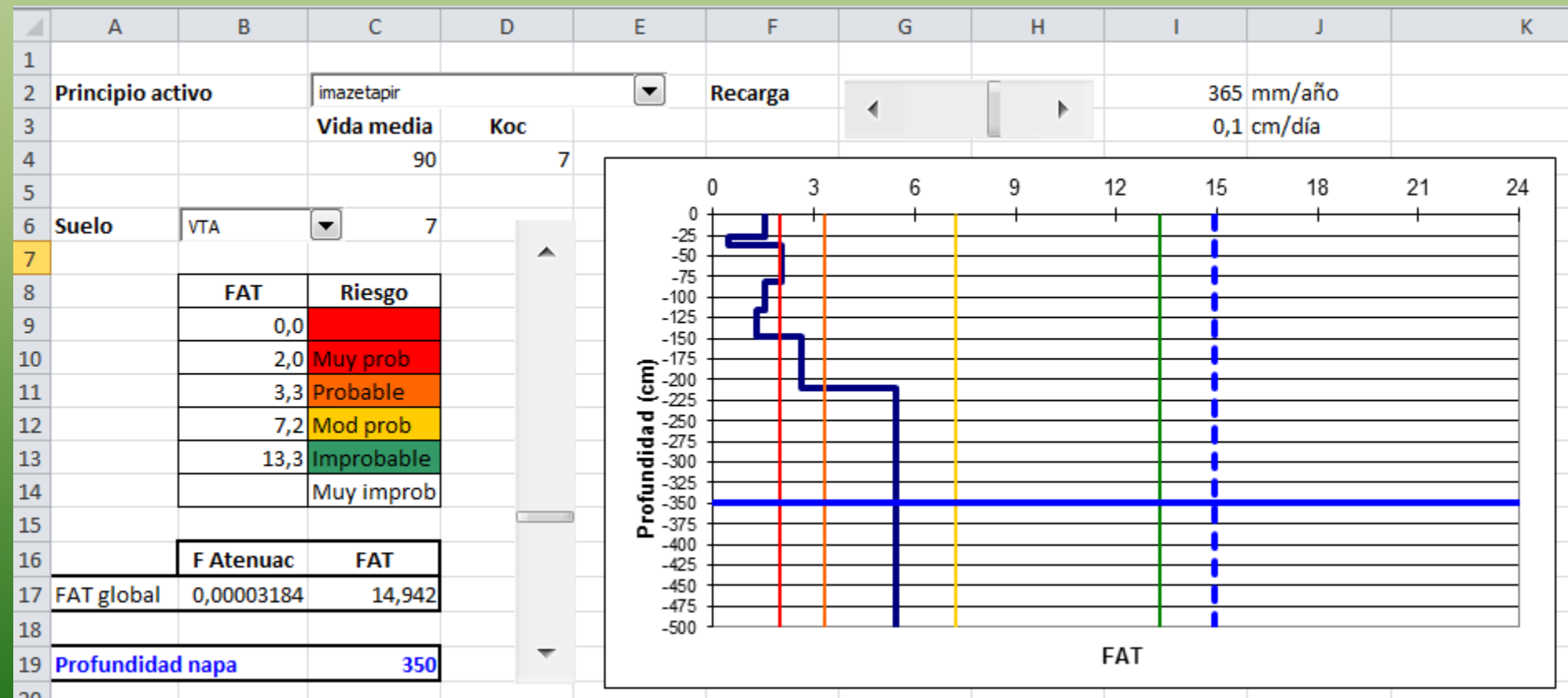


Herbicidas			
Principio activo	DT50 suelo	Koc	GUS
2,4 D	10,0	88,4	2,05
2,4-DB	16,0	224	1,99
atrazina	75,0	100	3,75
clodinafop-propargil	0,8	1466	-0,08
clorimuron etil	40,0	106	3,16
clorsulfuron	160,0	57	4,95
dicamba	4,0	2	2,23
diuron	75,5	813	2,05
flurocloridona	53,0	270	2,70
glifosato	12,0	1435	0,91
haloxifop-R	23,9	66	3,01
imazapic	120,0	137	3,87
imazapir	170,0	8,8	6,82
imazetapir	90,0	52	4,46
mesotrione	32,0	122	2,88
metsulfuron metil	10,0	32	2,49
nicosulfuron	26,0	30	3,57
paraquat	3000,0	1000000	-6,95
picloram	82,8	13	5,54
prometrina	41,0	400	2,25
prosulfuron	62,1	11	5,31
quizalofop etil	20,8	540	1,67
saflufenacil	20,0	20	3,51
S-metolaclor	15,0	200	2,00
topramezone	218,0	171	4,13
triasulfuron	23,0	60	3,03

FAT: Factor de Atenuación (Rao et al., 1985)

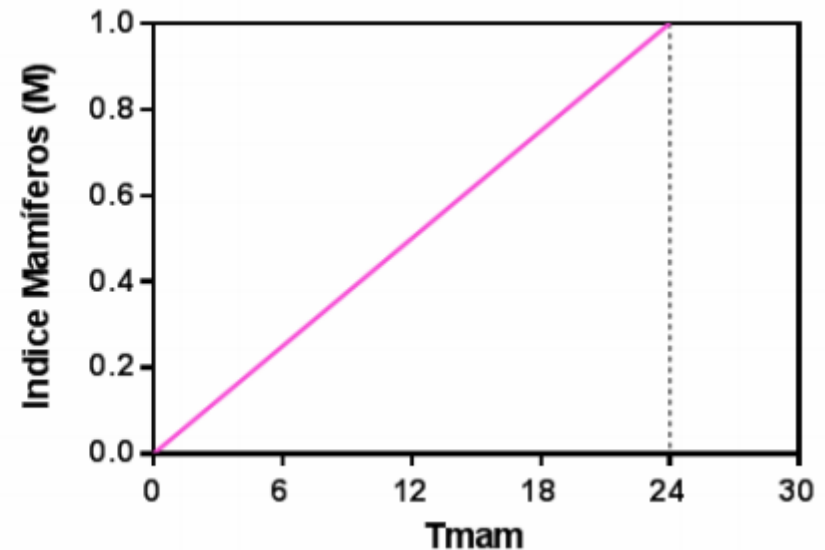
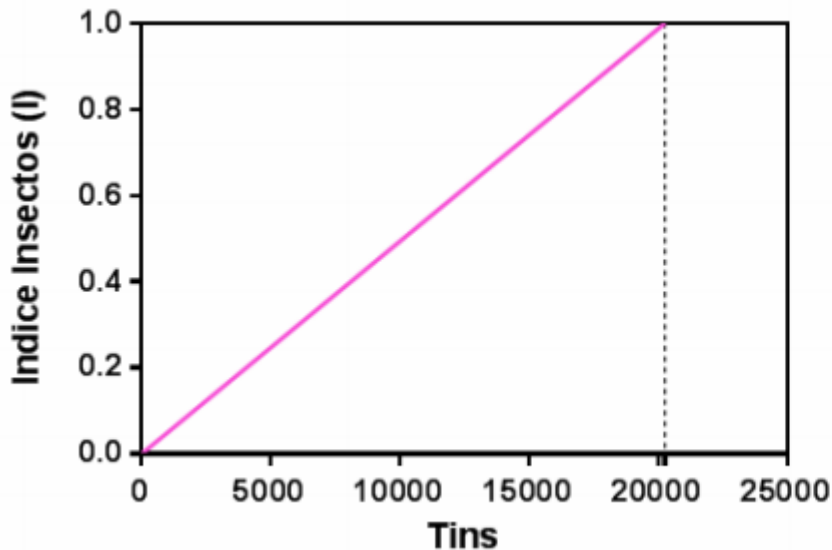
Considera los mismos parámetros del fitosanitario que el GUS, pero además toma en cuenta características del suelo, de la profundidad de la napa y la recarga anual del acuífero:

$$\text{FAT} = \text{GUS} + \text{suelo} + \text{prof.napa} + \text{recarga}$$



RIPEST : Unidades de Toxicidad (Ferraro et al., 2003)

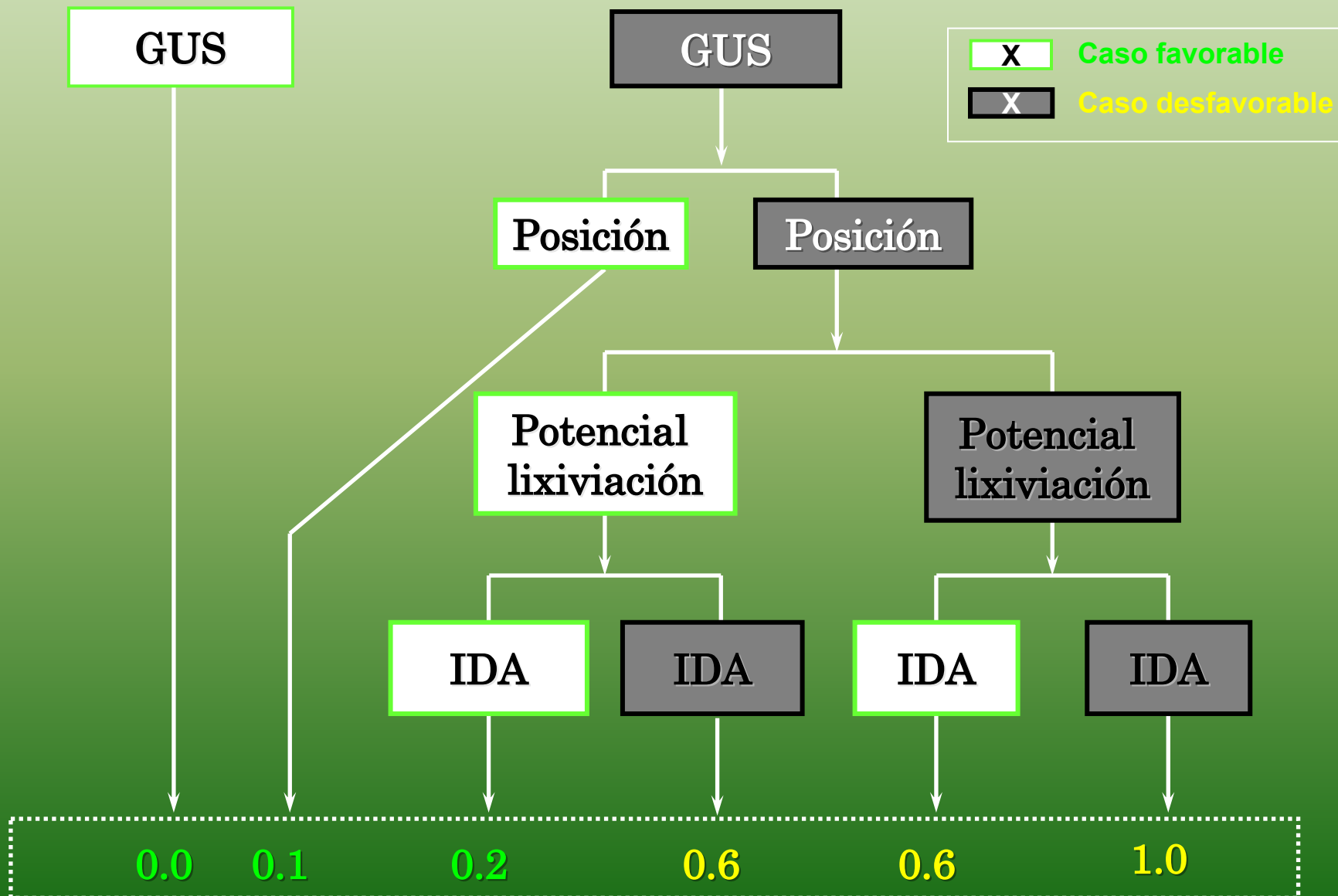
Utiliza la **toxicidad** del plaguicida,
medido en **Unidades de toxicidad (UT)** para dos grupos de
organismos: **insectos (Tins)** y **mamíferos (Tmam)**.
El valor de UT se basa en la **LD 50 aguda (48 h)**.



Los valores **Tins** y **Tmam** generan los índices **I** y **M**,
que se integran en un índice **P**
según reglas de lógica difusa.

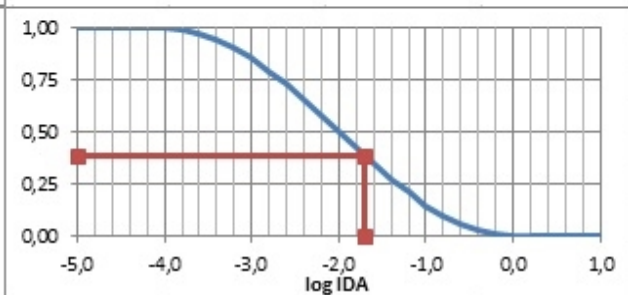
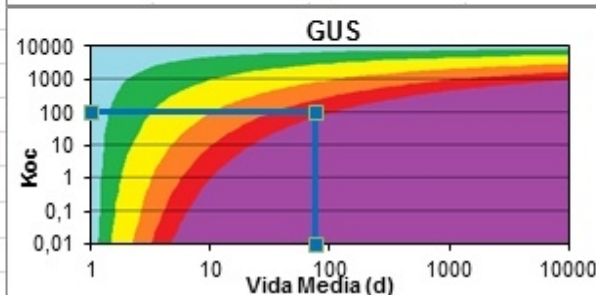
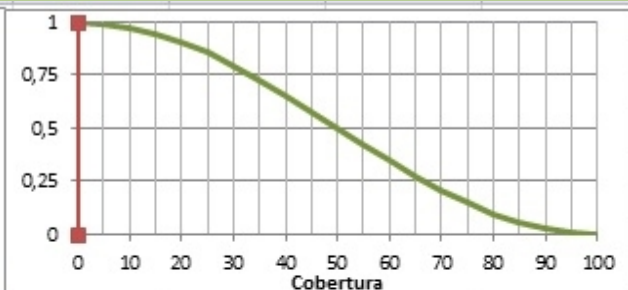
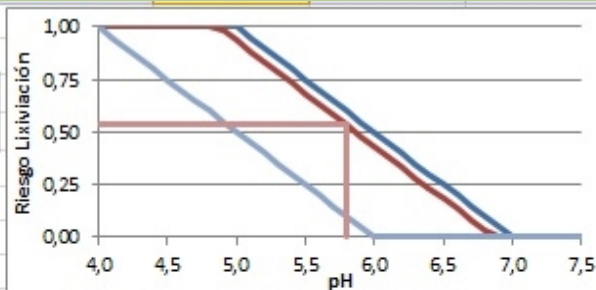
<http://malezas.agro.uba.ar/ripest/>

IPEST - Lógica difusa para el cálculo del riesgo de CONTAMINACIÓN de AGUA SUBTERRÁNEA

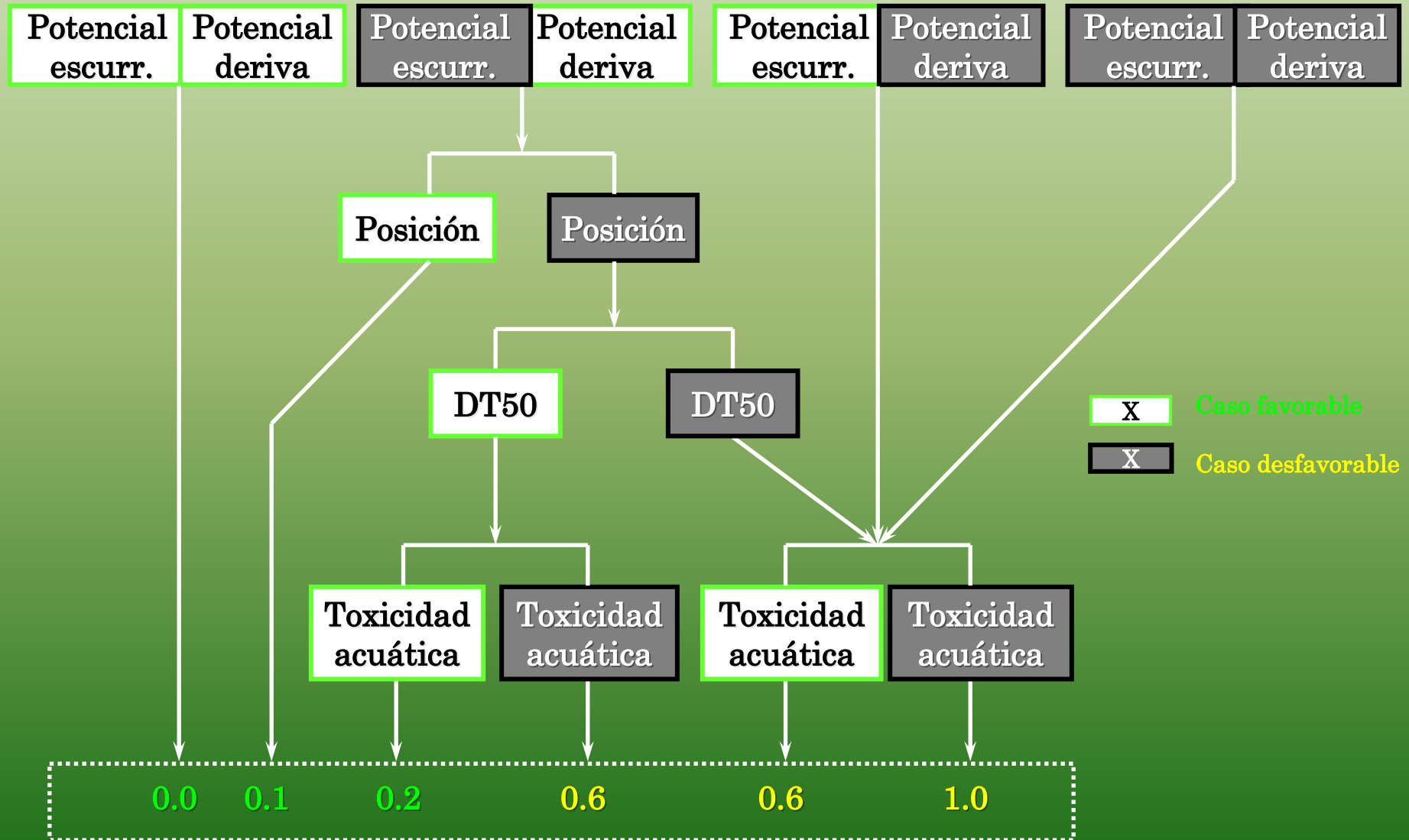


IPEST - Lógica difusa para el cálculo del riesgo de CONTAMINACIÓN de AGUA SUBTERRÁNEA

		Aplicación
		2
Princ activo	Dosis	%Cobertura
atrazina	2000	0
Koc	100	
Vida Media	75 días	
GUS	3,750	
MO	2,4 %	
pH	5,8	
IDA	0,02 log: -1,699	
RASubst:	5,85309	Alto
Volver		

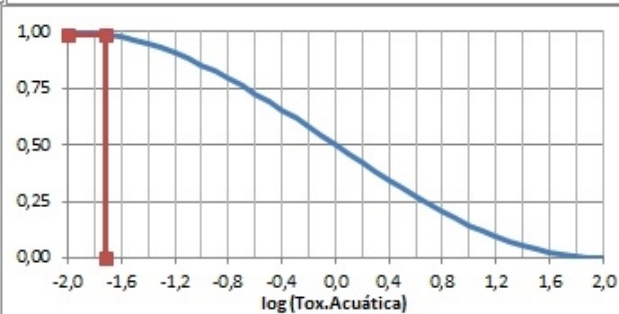
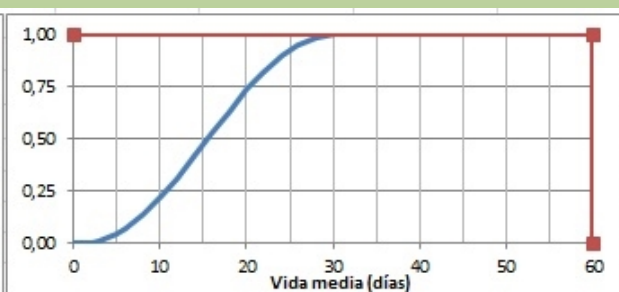
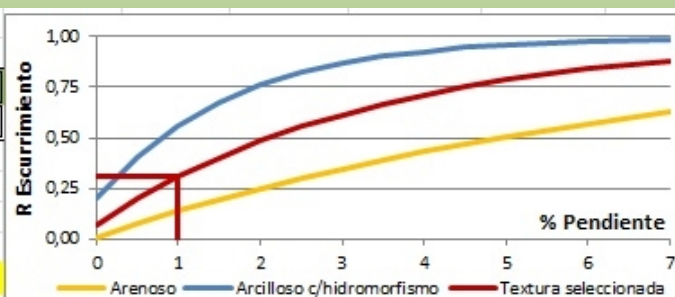


IPEST - Lógica difusa para el cálculo del Riesgo de CONTAMINACIÓN de AGUA SUPERFICIAL

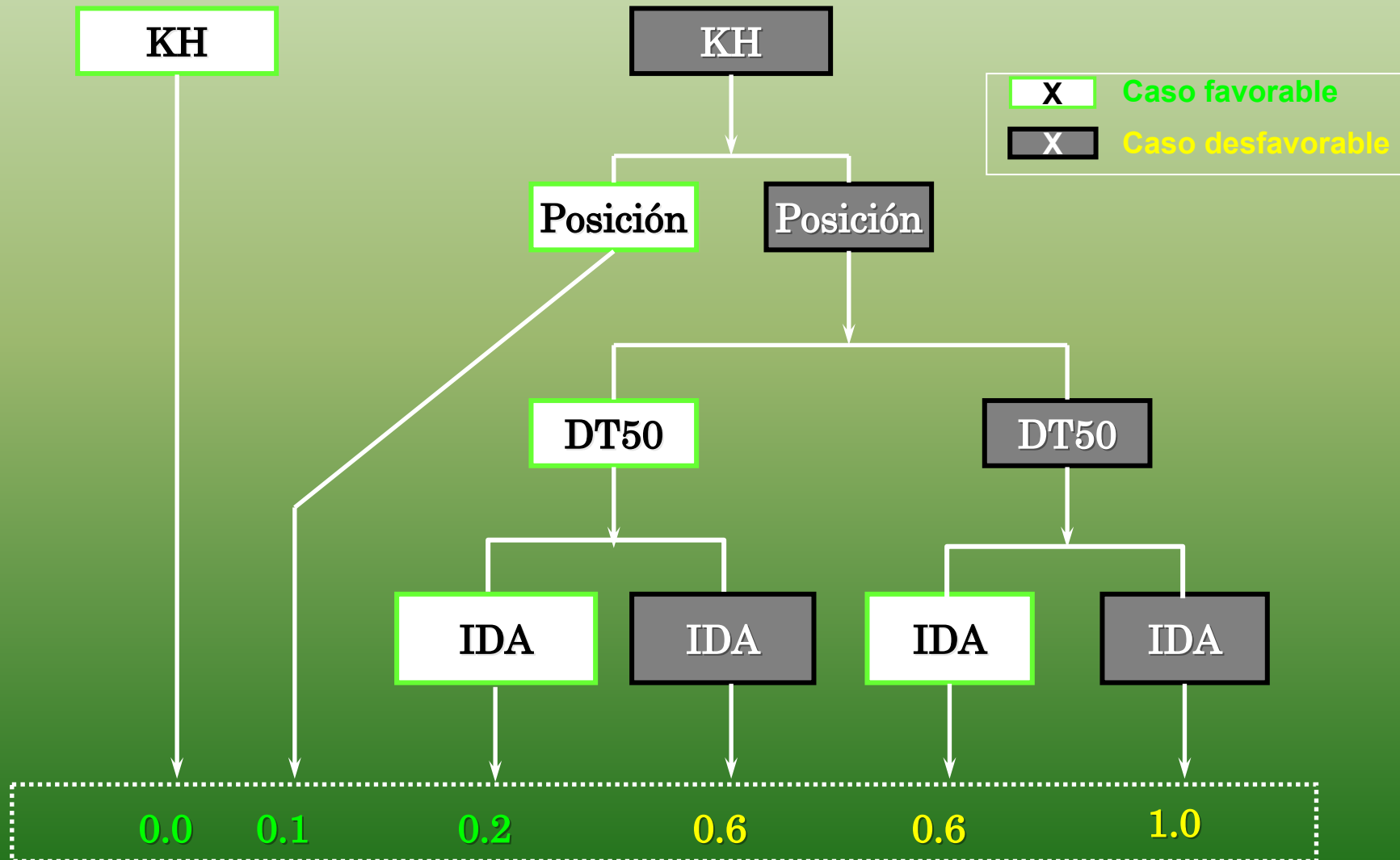


IPEST - Lógica difusa para el cálculo del Riesgo de CONTAMINACIÓN de AGUA SUPERFICIAL

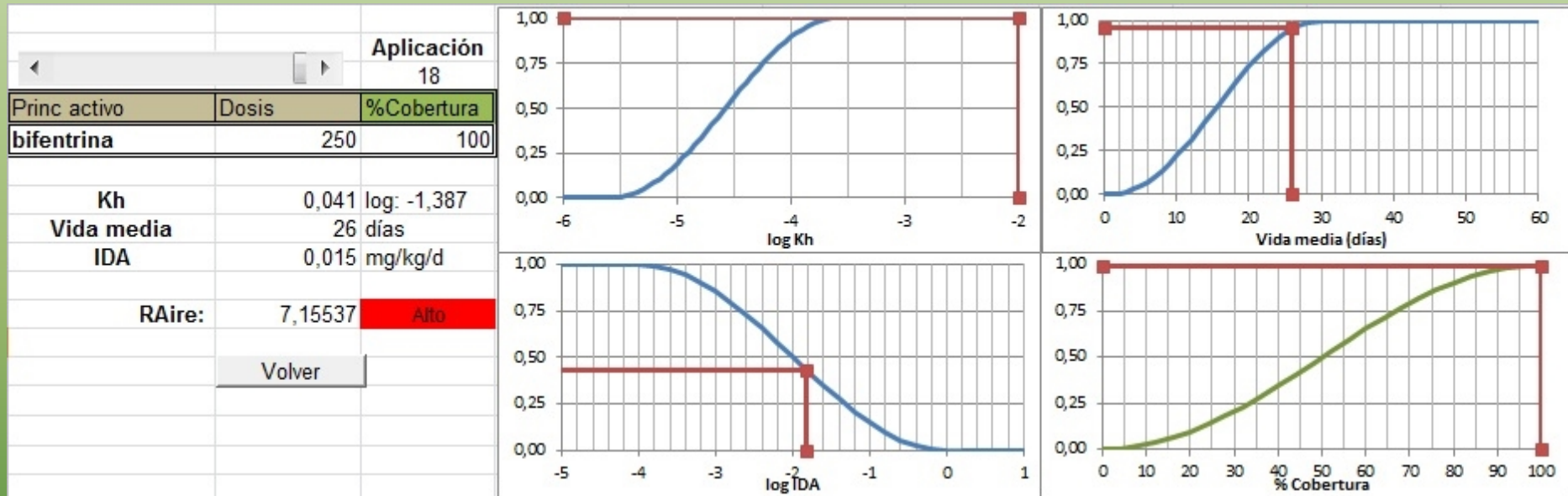
Aplicación		
2		
Princ activo	Dosis	%Cobertura
atrazina	2000	0
Vida media	75 días	
Tox.acuática	0,019 mg/kg/d	
RASup	2,17751	Bajo
Volver		



IPEST - Lógica difusa para el cálculo del Riesgo de CONTAMINACIÓN del AIRE



IPEST - Lógica difusa para el cálculo del Riesgo de CONTAMINACIÓN del AIRE



X Caso favorable
X Caso desfavorable

Presencia

Presencia

0

Reso

Resu

Reso

Resu

Reso

Resu

Reso

Resu

Rair

Rair

Rair

Rair

Rair

Rair

Presencia

0.0

0.3

0.3

0.4

0.4

0.5

Presencia

0.1

0.8

0.8

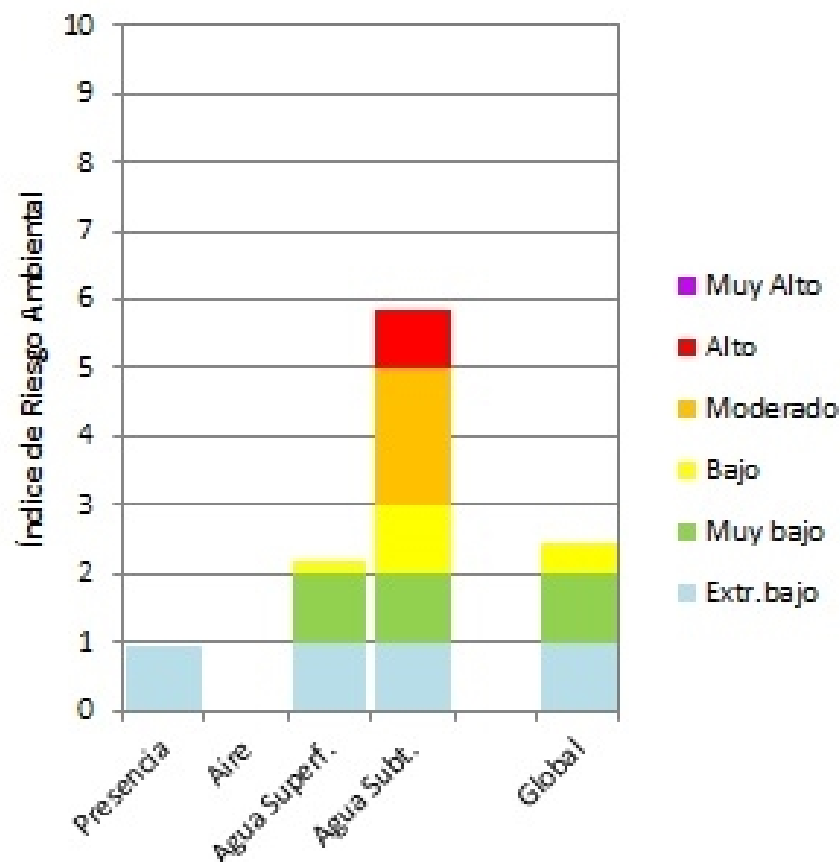
0.9

0.9

1.0

IPEST - Integración de Índices: RIESGO GLOBAL

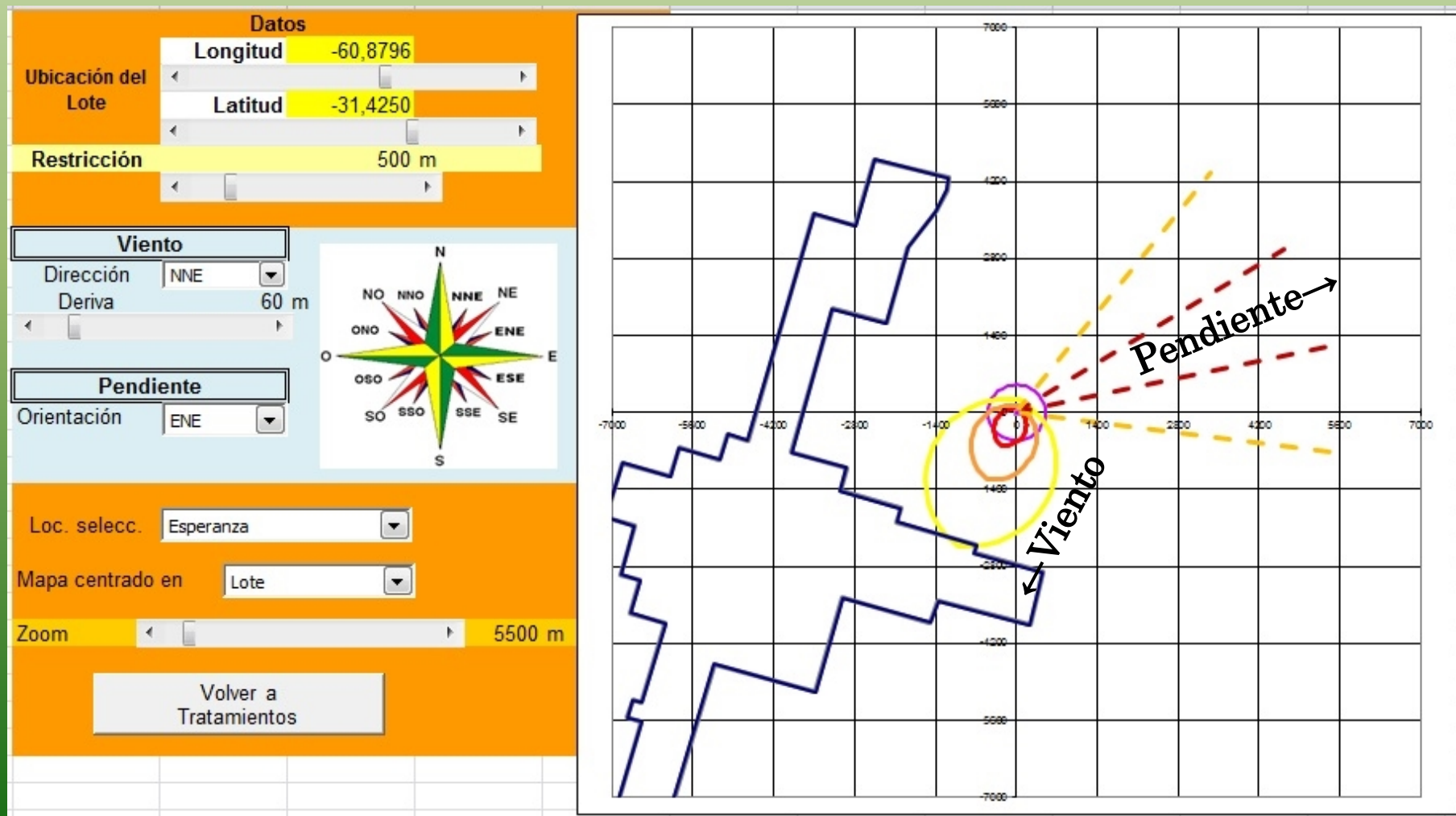
		Aplicación
		2
Princ activo	Dosis	%Cobertura
atrazina	2000	0
RPres	0,94753	Extrem.Bajo
RAire	0,00000	Extrem.Bajo
RASup	2,17751	Bajo
RASubt	5,85309	Alto
RGlobal:	2,42757	Bajo
Volver		



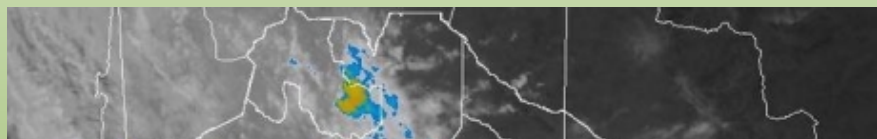
IIRAmb v.0.5 – Riesgo en Zonas Periurbanas

... o en cualquier otra zona con población vulnerable:

Escuelas rurales, feedlots, granjas avícolas, apiarios, etc.

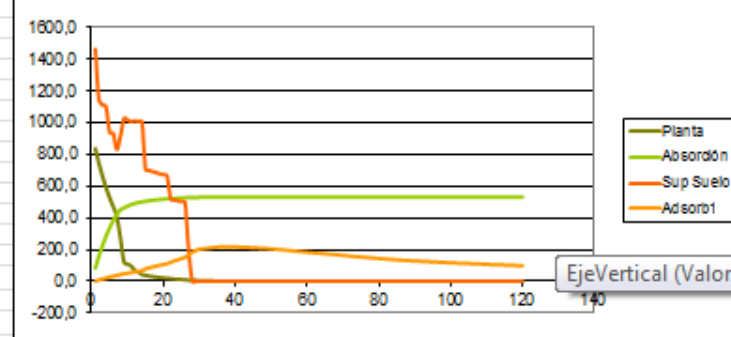


Próximos pasos a integrar...



CULTIVO			
Fecha aplic. Glifosato	01/01/97	1997	1
Siembra	01/10/1997	1997	274
Madurez Fisiologica	01/02/1998	1998	32
duracioncultivo	123		
Kc	2,5		
Prof. enr.cult.	1000 mm/d	13,3333333	
Prof.sbra (mm)	20 mm		

latitud -30



Aplicación de pesticida
Cantidad 2300 g/Ha

Cobertura 40

Tasa Absorc 0,1

Planta 836,4 g/Ha

Volatilidad 0,01

Lavado Lluvia "crítico." 40

Sup Suelo 1463,6 g/Ha

Solubilidad 0,001 g/l

Infiltrac

Adsorción 0,03

Desorción 0,01

Adsorción 0,03

Desorción 0,01

Adsorción 0,03

Desorción 0,01

0,005

DegradH1

0,001

DegradH2

0,001

DegradH3

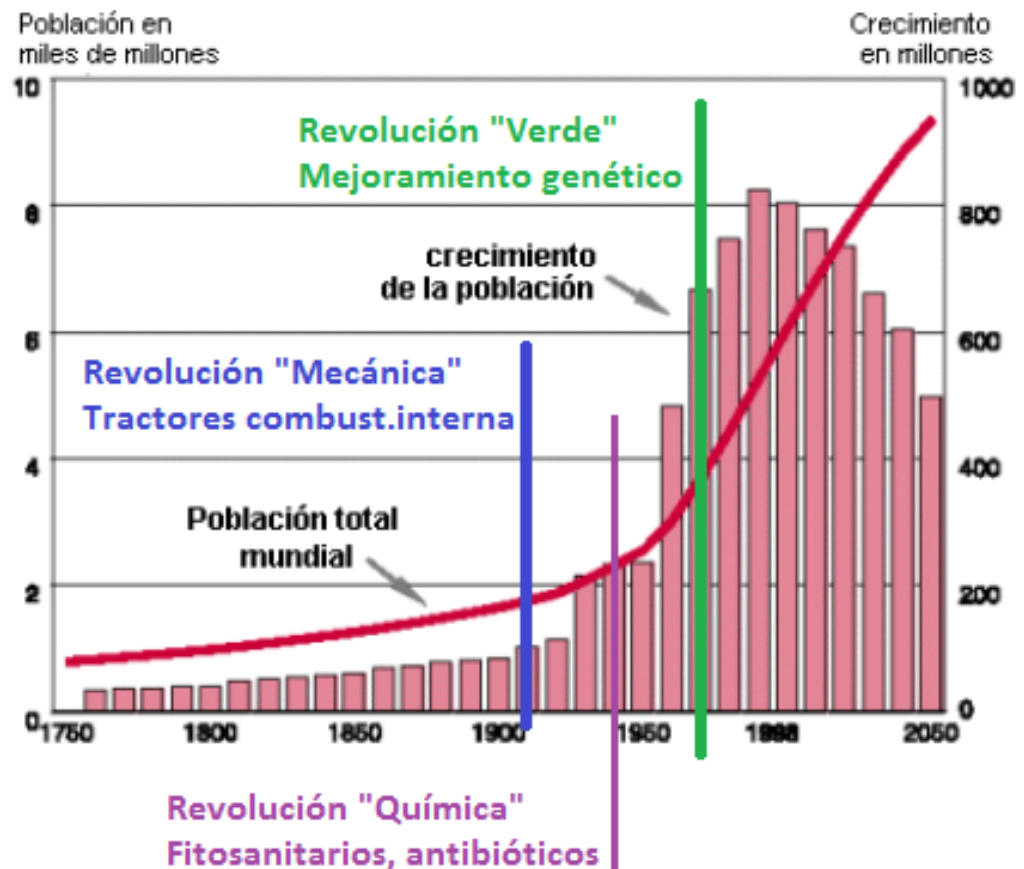
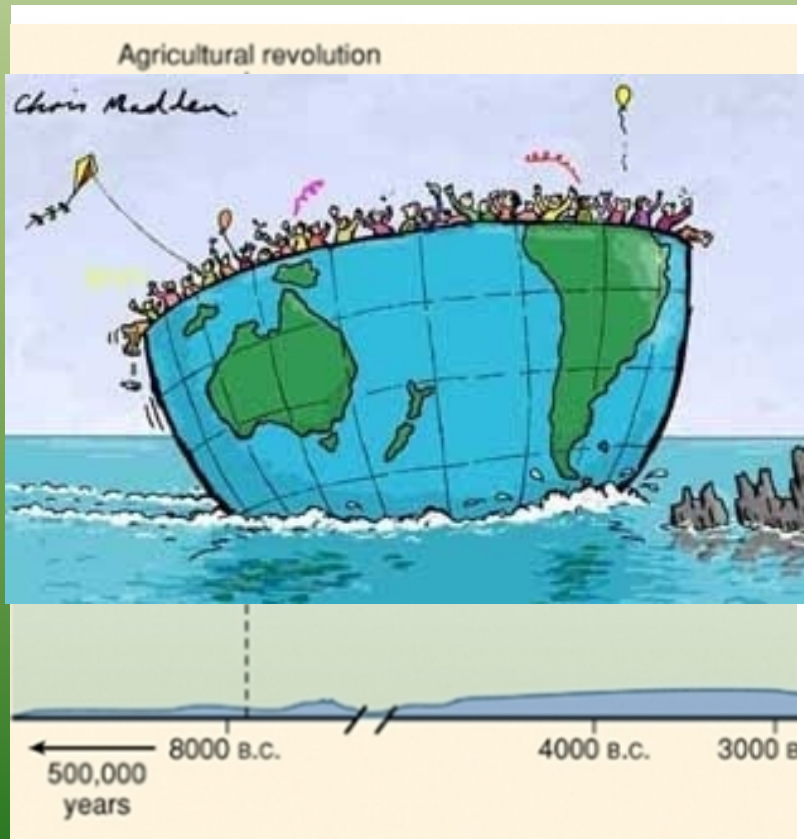
Modelos de simulación

Fecha	DíaJul	Año	Temp Máx	Temp Mín	Lluvia	Día d/aplicac	Planta	Absorc diario	Abs total	Planta Evap	Evap total	Planta Lav	SupSuelo	Evap suelo	Infiltr1	Escurrim	H1-Soluc	
01/01/97	1	1997	33	24	0	0	1	836,4	83,6	83,6	7,5	7,5	0,0	1463,6	14,6	300,0	30,0	0,0
02/01/97	2	1997	37	16	0	0	2	745,2	74,5	158,2	6,7	14,2	0,0	1149,0	11,5	25,0	0,0	300,0
03/01/97	3	1997	39	18	0	0	3	664,0	66,4	224,6	6,0	20,2	0,0	1112,5	11,1	0,0	0,0	231,8
04/01/97	4	1997	34	23	0	0	4	591,6	59,2	283,7	5,3	25,5	0,0	1101,4	11,0	150,0	0,0	124,3
05/01/97	5	1997	41	16	0	0	5	527,1	52,7	336,4	4,7	30,3	0,0	940,4	9,4	0,0	0,0	270,7
06/01/97	6	1997	33	24	1	1	6	469,7	47,0	383,4	4,2	34,5	10,5	931,0	9,3	100,0	0,0	145,1
07/01/97	7	1997	36	25	10	10	7	408,0	40,8	424,2	3,7	38,2	90,9	832,1	8,3	0,0	0,0	241,0
08/01/97	8	1997	29	20	20	20	8	272,6	27,3	451,5	2,5	40,6	121,5	914,7	9,1	0,0	0,0	176,4
09/01/97	9	1997	32	16	0	0	9	121,5	12,1	463,6	1,1	41,7	0,0	1027,0	10,3	0,0	0,0	171,5

¿Qué huella dejaremos?

¿Degradación, contaminación?

¿O recuperación, conservación, valoración de espacios para la producción de alimentos y la calidad de vida ?



Muchas gracias