

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO Y DE ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE UNA FORMULACIÓN FUNGICIDA BASADA EN EL EMPLEO DE ZEOLITA COMO VEHÍCULO DE FLUDIOXONIL

Santiago Schalamuk^{1,2}, Patricia Landoni³, María J. Gonzalez^{2,3}, Vicente Barone², Cristina Cordo¹, Irma Lia Botto²

¹CIDEFI Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (CICPBA-UNLP). 60 y 119, La Plata (1900). sschala@yahoo.com.ar.

²CEQUINOR Facultad de Ciencias Exactas (CONICET La Plata-UNLP). 47 y 115, La Plata (1900).

³INREMI Facultad de Ciencias Naturales y Museo (CICPBA-UNLP). 64 y 120, La Plata (1900)

Introducción

Con el propósito de minimizar los efectos de la contaminación ambiental y la potencial agresión a la salud producida por algunos agroquímicos, se vienen desarrollando formulaciones de liberación controlada basadas en el empleo de especies minerales de muy baja reactividad como “carriers” o soportes de las fases activas (Lagaly 2001). Algunos aluminosilicatos se han revelado como aditivos interesantes por sus propiedades fisicoquímicas, en particular de intercambio y superficiales, que se manifiestan no solo en un mejoramiento de la “performance” del sistema, incrementando la capacidad de retención de agua y evitando procesos de lixiviación y volatilización de la especie orgánica.

El Fludioxonil (FI) 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrilo es un nuevo fungicida fenilpirrólico de contacto y sistémico, que comercialmente se presenta en forma de suspensión. Actúa inhibiendo los procesos de fosforilación de la glucosa resultando útil para el tratamiento de enfermedades causadas por Ascomicetes, Deuteromicetes y Basidiomicetes (Förster *et al.* 2007).

Para optimizar la eficiencia del principio activo, procurando minimizar los riesgos ambientales y para la salud, se presentan los resultados preliminares de la realización de ensayos tendientes al diseño y realización de pruebas biológicas de un producto activo, selectivo y respetuoso del medio ambiente, preparado por la combinación del principio activo con zeolita clinoptilolita (Cli) procedente de un depósito argentino.

Experimental

El geomaterial fue caracterizado mediante DRX, FTIR y análisis químico de elementos mayoritarios y traza (ICP ES-MS). Posteriormente fue impregnado solubilizando el principio activo en etanol (10 ml de solución de 200 ppm de FI y 500 mg de Cli). El contacto se facilitó mediante agitación magnética durante 30 minutos, se dejó reposar 24 horas en oscuridad a temperatura ambiente y se separó por centrifugación. La concentración de FI en la solución original y en el sobrenadante se determinó por espectroscopia UV-Vis. La cantidad retenida por el mineral luego del tratamiento fue determinada como la diferencia entre la concentración de la solución original y la concentración en el sobrenadante luego del proceso de impregnación.

Los ensayos de actividad fungicida se realizaron en un medio de cultivo agar papa glucosado, con incubación a 21 °C durante 7 días, siguiendo la metodología de Siah *et al.* (2010). Se utilizó el hongo *Penicillium italicum*, agente causal de podredumbre de cítricos. Se realizaron por triplicado los siguientes tratamientos:

FI: Solución de FI en alcohol: 0,6 mg de FI por caja de petri.

FI-Cli: 50 mg del "composito" FI-Cli (0,121 %p/p) disperso en cada caja de petri: 0,06 mg de FI.

T: Testigo sin fungicida ni zeolita.

Cli: Zeolita no impregnada, con el objetivo de ensayar la actividad fungicida de la especie mineral *per se*.

Resultados y discusión

Los "compositos" conteniendo valores de 1,21 mg FI / 1 g Cli fueron estudiados por espectroscopía FTIR como se observa en el ejemplo de la Figura 1, en la que se representa el espectro de FI y del "composito" identificado con la letra C. El espectro del fungicida se caracteriza por la presencia de las bandas de los anillos bencénico y pirrólico en la zona de 3000 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , así como enlaces $(\text{CH}_2)_2\text{-N-H}$ en 3290 cm^{-1} , grupos R-C-N en 2224 cm^{-1} y CF_2 y CO_2 entre 1250 y 1000 cm^{-1} , encontrándose los modos de deformación de los anillos por debajo de 750 cm^{-1} . Se ha seleccionado la intensa y fina banda localizada en 2224 cm^{-1} para estimar el tipo de interacción en el "composito", dado que no se superpone con las señales FTIR del aluminosilicato (Farmer, 1974).

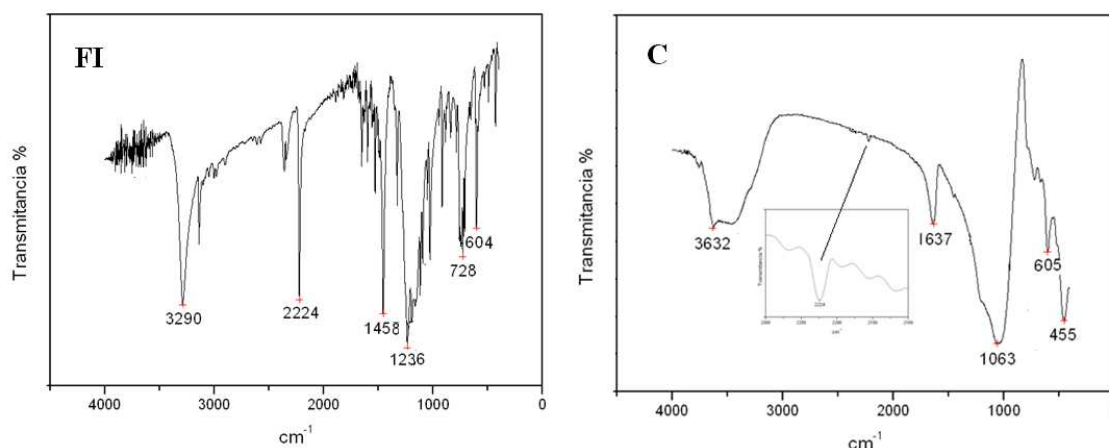


Figura 1. FTIR de Fludioxonil (FI) y composito C.

De los datos de la figura surge claramente que el fenómeno de interacción es netamente físico y que la Cli permanece inerte actuando sólo como vehículo de la especie activa.

La Figura 2 resume algunos de los ensayos biológicos realizados. De izquierda a derecha se observa:

Columna 1. FI

Columna 2: "Composito" FI-Cli

Columna 3: Testigo sin fungicida

Columna 4: Cli no impregnada

En los tratamientos realizados se observa el desarrollo del hongo en el testigo y en las placas con Cli sin impregnar, demostrando que la zeolita por sí sola no presenta actividad fungicida. En las placas conteniendo FI, ya sea sólo o en forma de "composito" FI-Cli no se observa desarrollo fúngico.

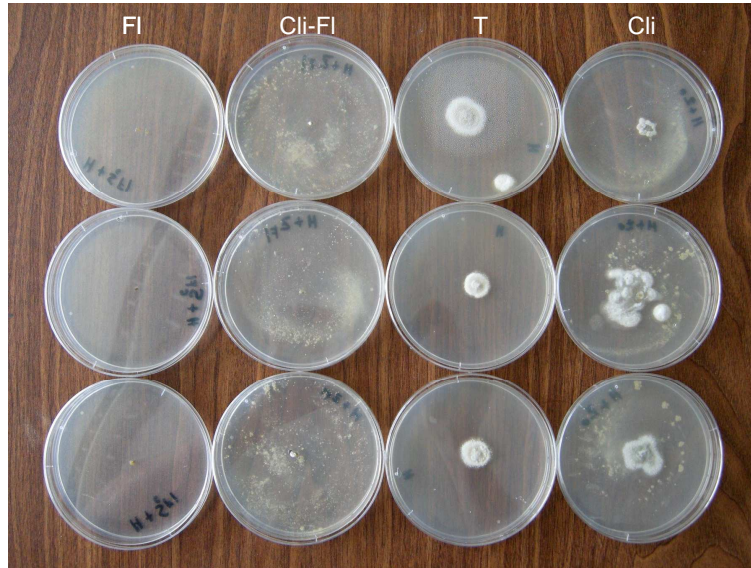


Figura 2. Ensayos de actividad fungicida.

Es de destacar que los ensayos realizados empleando el principio activo FI, contienen una proporción del mismo del orden de 10 veces superior a la del principio activo en el “composito”, revelando la potencialidad de éste sistema.

Conclusiones

Si bien la zeolita sin impregnar no registra actividad fungicida, el “composito” FI-Cli, controla totalmente al *Penicillium italicum*, aún conteniendo valores considerablemente bajos del principio activo, obteniéndose resultados similares a los registrados en ensayos realizados mediante el sólo empleo de FI. Asimismo, la espectroscopía FTIR demuestra que la impregnación no afecta la actividad fungicida del principio activo. Se están realizando experiencias para analizar la posibilidad de liberación controlada del mismo, conjugando la acción terapéutica y la de reducción de los riesgos para la salud y el ambiente.

Referencias

- Farmer, V. C., 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Soc. London: 373.
- Förster, H., Driever, G., Thompson, D., Adaskaveg, J., 2007. Postharvest decay management for stone fruit crops in California using the “reduced-risk” fungicides fludioxonil and fenhexamid. *Plant Diseases* 91: 209-215.
- Lagaly, G., 2001. Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Sciences* 18: 205-209.
- Siah, A., Deweer, C., Morand, E., Reignault, Ph., Halama, P., 2010. Azoxystrobin resistance of French *Mycosphaerella graminicola* strains assessed by four in vitro bioassays and by screening of G143A substitution. *Crop Protection* 29: 737-743.