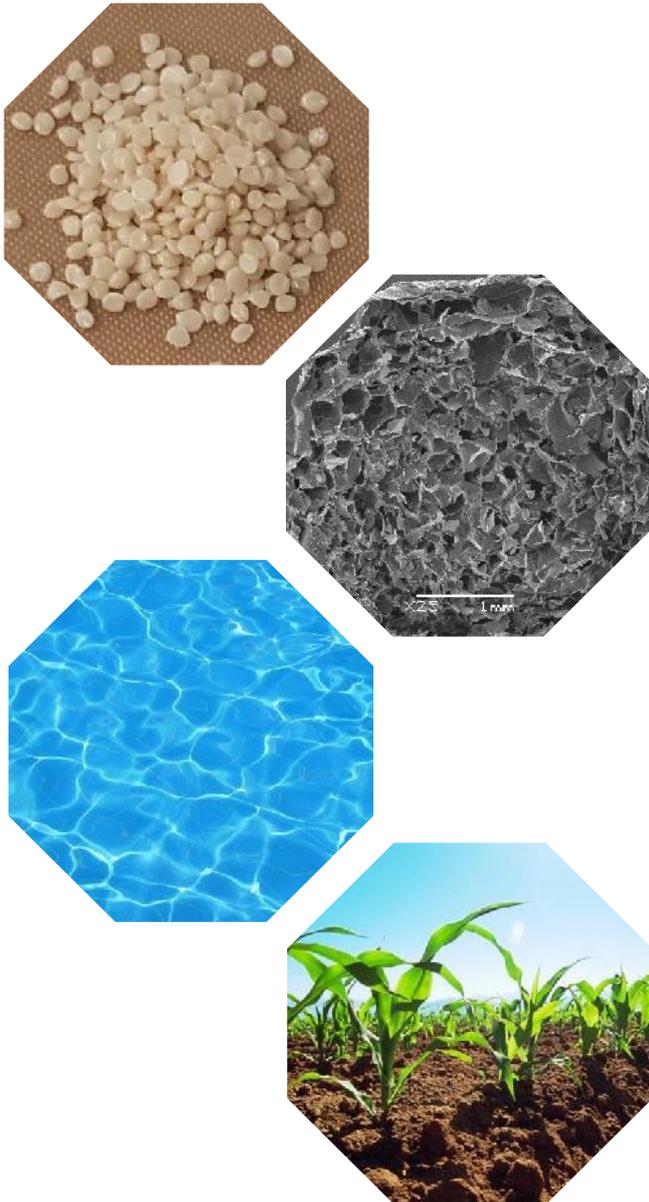


# Liberación sostenida de agroquímicos a partir de matrices biopoliméricas



Proyecto Final de Grado  
Ingeniería en Materiales

**Gisel M. Briceño**

Directora:  
**Dra. Bárbara Tomadoni**

Co-Directora:  
**Dra. Vera Alejandra Alvarez**

Abril 2021



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a Bárbara Tomadoni por su constante apoyo y por enseñarme día a día desde el desarrollo de mi pasantía hasta la finalización del presente proyecto. Gracias por la paciencia y por guiarme en cada paso. Fuiste fundamental en esta última etapa de mi carrera.

A Vera Alvarez y a todos los integrantes del Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) por incluirme, hacerme sentir cómoda en su lugar de trabajo y por facilitar el desarrollo de mi pasantía y proyecto final gracias a lo comfortable que fue el ambiente de trabajo.

A mi amigas y amigos de la facultad y de la vida, que fueron esenciales en el transcurso de mi carrera por su apoyo incondicional, consejos y amistad. Gracias por estar en los buenos momentos y más que nada por la contención en los no tan buenos.

A mi novio Fabián por estar siempre presente, por alentarme a seguir adelante en los momentos difíciles, por apoyarme en cada decisión y por enseñarme a nunca bajar los brazos y seguir luchando para lograr mis objetivos.

A mi familia, indispensable en todo sentido. Gracias por el apoyo diario, por alentarme a estudiar lo que me gusta y finalizar la carrera. A ustedes infinitas gracias.

A mi mamá, por absolutamente todo. Por ser mi pilar, por acompañarme siempre y por todo su amor.

# Contenido

Listado de abreviaturas .....	1
Resumen .....	3
Introducción .....	7
Objetivos.....	17
Capítulo 1: Liberación sostenida de herbicidas.....	18
1.1. Introducción.....	19
1.2. Materiales y métodos .....	25
1.2.1. Materiales .....	25
1.2.2. Obtención de hidrogeles a partir de polímeros naturales .....	25
1.2.3. Determinación de las curvas de calibración .....	29
1.2.4. Determinación de la eficiencia de encapsulación (EE) y carga de herbicida.....	30
1.2.5. Técnicas de caracterización .....	31
1.3. Resultados y discusión.....	35
1.3.1. Eficiencia de encapsulación (EE) y carga del herbicida .....	35
1.3.2. Técnicas de caracterización .....	35
1.4. Conclusiones .....	53
Capítulo 2: Liberación sostenida de fertilizantes .....	55
2.1. Introducción.....	56
2.2. Materiales y métodos .....	63
2.2.1. Materiales .....	63
2.2.2. Obtención de hidrogeles a partir de polímeros naturales .....	63
2.2.3. Método espectrométrico ultravioleta selectivo.....	65
2.2.4. Determinación de la curva de calibración .....	65
2.2.5. Determinación de la carga de fertilizante y grado de hinchamiento (GH).....	66
2.2.6. Determinación de liberación de fertilizantes .....	66
2.3. Resultados y discusión.....	67
2.3.1. Hidrogeles de alginato de sodio con nitrato de potasio.....	67
2.3.2. Hidrogeles de alginato de sodio/quitosano .....	67
2.4. Conclusiones .....	70
Capítulo 3: Análisis económico.....	71
3.1. Resumen ejecutivo .....	72

3.2.	Antecedentes.....	73
3.3.	Estructura organizacional .....	73
3.4.	Análisis de mercado.....	74
3.4.1.	Segmentación del mercado .....	76
3.4.2.	Participación objetivo en el mercado .....	77
3.5.	Ingeniería de producción.....	78
3.5.1.	Capacidad de la planta.....	78
3.5.2.	Proceso de producción .....	78
3.5.3.	Especificaciones de los equipos.....	79
3.5.4.	Localización.....	80
3.5.5.	Impacto social y ambiental .....	81
3.6.	Evaluación económica .....	83
3.6.1.	Análisis de la inversión requerida.....	83
3.6.2.	Análisis de costos.....	85
3.6.3.	Análisis de rentabilidad.....	92
3.7.	Conclusiones .....	94
	Conclusiones generales .....	96
	Trabajos a futuro .....	98
	Referencias .....	99
	Anexo I: Fichas técnicas.....	111
	Anexo II: Curvas de calibración.....	115
	Anexo III: Glosario.....	117

## Listado de abreviaturas

- 🌿 Abs: absorbancia
- 🌿 Alg: alginato
- 🌿 AQ: agroquímico
- 🌿 BN: Beneficio Neto
- 🌿 BNAI: Beneficio Neto Antes de Impuestos
- 🌿 CAN: nitrato de amonio calcáreo
- 🌿 CASAFE: Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizante
- 🌿 CF: costos fijos
- 🌿 CFT: costos fijos totales
- 🌿 CIAFA: Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos
- 🌿 Clet: cletodim
- 🌿 CV: costos variables
- 🌿 CVT: costos variables totales
- 🌿 EE: eficiencia de encapsulación
- 🌿 FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
- 🌿 FC: flujo de caja
- 🌿 FCA: flujo de caja acumulado
- 🌿 FLC: fertilizantes de liberación controlada
- 🌿 FTIR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
- 🌿 G: ácido  $\alpha$ -L-gulurónico
- 🌿 GD: grado de desacetilación
- 🌿 GH: grado de hinchamiento
- 🌿 ha: hectáreas
- 🌿 HAc: ácido acético
- 🌿 HCl: ácido clorhídrico
- 🌿 i.a.: ingrediente activo
- 🌿 IE: costo de los equipos principales instalados
- 🌿 IF: inversión fija
- 🌿 IFT: inversión fija total

- IT: inversión total
- IW: capital de trabajo
- L: valor residual al final de la vida útil del proyecto
- M: ácido  $\beta$ -D-manurónico
- NIH: Institutos Nacionales de Salud de los Estados Unidos
- $n_r$ : tiempo de repago
- ONU: Organización de las Naciones Unidas
- PAAm: poliacrilamida
- PEC: complejo polielectrolito
- PM: peso molecular
- Protox: protoporfirinógeno oxidasa
- Quit: quitosano
- r: tasa de interés
- rpm: revoluciones por minuto
- SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
- Sulf: sulfentrazona
- t: tasa impositiva
- Tg: temperatura de transición vítrea
- TGA: Análisis Termogravimétrico
- TIR: Tasa Interna de Retorno
- TRMA: Tasa de Rentabilidad Mínima Aceptable
- UAN: Urea – Nitrato de amonio
- UV-Vis: ultravioleta – visible

## Resumen

En la actualidad, la agricultura atraviesa una crisis a nivel mundial, acompañada del aumento de la producción de alimentos debido al constante crecimiento de la población. Argentina es uno de los países del mundo con mayor consumo de agroquímicos, principalmente plaguicidas y fertilizantes, utilizados para mejorar el rendimiento agrícola y controlar enfermedades y plagas. Sin embargo, el ambiente y una gran cantidad de personas están expuestos a los efectos nocivos de estas sustancias, los cuales suelen producirse cuando las mismas son utilizadas inadecuadamente o en exceso. Es por ello que se requiere un equilibrio entre la productividad y la sostenibilidad con el fin de producir una mayor cantidad de alimentos y preservar el medio ambiente y la salud de los seres vivos. En este contexto es que se necesitan nuevas alternativas productivas que mejoren la calidad de los alimentos, al mismo tiempo que conserven la integridad del medio ambiente.

En el presente trabajo se propuso desarrollar hidrogeles a base de alginato de sodio y alginato de sodio/quitosano para la liberación controlada de agroquímicos con el fin de reducir la contaminación producida en las prácticas agrícolas, el consumo de agua potable y los costos de las cosechas, así como aumentar los rendimientos y mejorar la salud de los seres vivos. Estos materiales representan una alternativa sustentable a los hidrogeles sintetizados a partir de poliacrilamida, usados actualmente para el control de humedad en suelos agrícolas, los cuales no son completamente biodegradables y presentan cierta toxicidad. El uso de materiales amigables con el medio ambiente para la liberación sostenida de agroquímicos y control de la humedad en suelos es una solución altamente promisoría en el sector productivo.

El alginato es un polímero aniónico e hidrofílico proveniente de macroalgas marinas y bacterias, de bajo costo, alta disponibilidad, biodegradabilidad y ausencia de toxicidad. Además, los oligosacáridos de alginato tienen la capacidad de actuar como reguladores del crecimiento vegetal. Por otro lado, el quitosano es un polímero catiónico que proviene de los exoesqueletos de crustáceos, los cuales son fáciles de encontrar como desechos de plantas procesadoras de los mismos. Presenta propiedades antifúngicas, antibacterianas y antivirales, además de activar los mecanismos de defensa de las

plantas cuando son atacadas por patógenos. Los hidrogeles basados en dichos biopolímeros se obtuvieron a partir de un procedimiento simple de gelación iónica, de bajo costo.

En primer lugar, para el desarrollo de los hidrogeles de alginato para la liberación controlada de herbicidas (cletodim y sulfentrazona) se tuvieron en cuenta las siguientes variables: concentración de cloruro de calcio, ingrediente activo, medio de hinchamiento y medio de liberación. Una vez obtenidos los hidrogeles se caracterizaron en términos de eficiencia de encapsulación (EE) y cinética de hinchamiento y de liberación de herbicidas. Estos últimos dos se evaluaron en distintas calidades de agua (destilada y de red) teniendo en cuenta que los insumos serán utilizados en suelos agrícolas. Los resultados obtenidos demostraron una alta eficiencia de encapsulamiento para ambos herbicidas estudiados (mayor al 80%), con una liberación sostenida del ingrediente activo del 80-90% luego de 15 días y un alto grado de hinchamiento (GH), mayor a 2500% para las muestras con sulfentrazona en ambas calidades de agua, comparable con el de hidrogeles superabsorbentes (SA), lo que los hace muy adecuados como reservorios de agua en suelos agrícolas. Se observó que la concentración de cloruro de calcio, el herbicida encapsulado y el medio de hinchamiento y liberación son factores relevantes debido a que su variación modifica significativamente el comportamiento de los hidrogeles. Además, se realizó una caracterización termogravimétrica (TGA), cualitativa (FTIR) y morfológica (SEM) para las muestras con sulfentrazona, a partir de la cual se verificó la presencia del herbicida en la matriz biopolimérica.

Para el desarrollo de hidrogeles de alginato y quitosano se analizaron dos métodos de incorporación de fertilizantes (en este caso, nitrato de potasio) a la matriz polimérica, dos concentraciones de nitratos (2500 y 5000 ppm) y dos medios de liberación (agua destilada y de red). No resultó efectivo incorporar el fertilizante en la solución polimérica previo a su gelación, sino que su carga se llevó a cabo luego de obtener los hidrogeles, sumergiendo los mismos en distintas soluciones acuosas de nitrato de potasio durante 4 h. Sin embargo, la liberación del fertilizante no cumplió las expectativas, ya que la misma no presentó una cinética apropiada, liberando todo el principio activo en las

primeras 24 horas del ensayo.

Finalmente, se realizó un análisis económico para la obtención de hidrogeles de alginato con sulfentrazona a nivel industrial. A partir del análisis de la Tasa Interna de Retorno (TIR) y el tiempo de repago ( $n_r$ ) obtenidos se concluyó que la inversión para la instalación y puesta en marcha de una planta de producción es recomendable.

Los hidrogeles obtenidos a partir de un proceso simple, como la gelación iónica, y materias primas naturales, como el alginato de sodio y el quitosano, resultan competitivos con respecto a los materiales que se utilizan en la actualidad en aplicaciones agrícolas, debido a que son biodegradables y no generan residuos tóxicos.

# Introducción y objetivos

## Introducción

La agricultura es una actividad que se practica a nivel mundial dentro de diversos ecosistemas, con el fin de producir y ofertar alimentos para humanos y animales, a partir de recursos como el suelo, agua, temperatura, luz solar y materia orgánica, principalmente<sup>1</sup>. El término agricultura significa literalmente “cultivo de los suelos” y constituye el principal intermediario entre los seres humanos y el ambiente<sup>2</sup>. Hoy en día, comprende la ciencia y la tecnología de la producción y utilización de plantas, no sólo para la producción de alimentos, sino también para combustible y productos industriales. No obstante, el sector agrícola se encuentra atravesando un período de importantes desafíos marcado por el cambio climático, la urbanización, el uso sustentable de los recursos, cuestiones ambientales tales como la acumulación de pesticidas y fertilizantes, y el gran crecimiento de la población mundial que para el 2050 se espera que supere los 9 billones de habitantes<sup>3</sup>. Además, los cultivos se ven amenazados por plagas y enfermedades que afectan la productividad y el rendimiento en las cosechas<sup>1</sup>. Esta situación deja en evidencia la necesidad de realizar nuevos desarrollos innovadores y comprometidos con el cuidado del ambiente que aporten soluciones sostenibles y un aumento en el rendimiento de los cultivos agrícolas.

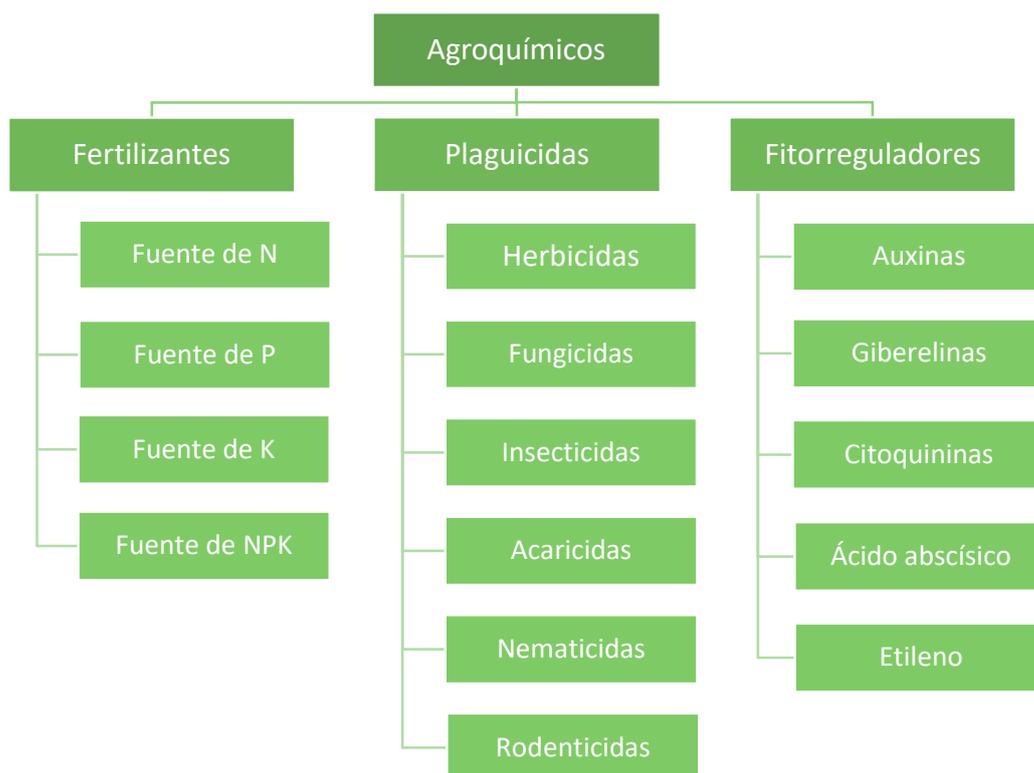
En el pasado, la agricultura se benefició de diversas innovaciones tecnológicas, tales como las variedades híbridas, los productos químicos sintéticos y la biotecnología<sup>4</sup>. Algunos de los desafíos actuales que debe enfrentar este sector contemplan:

-  Promover la seguridad alimentaria mediante una producción sostenible que reduzca la pobreza y mejore la salud pública.
-  Aumentar la productividad agrícola.
-  Reducir la contaminación ambiental y el consumo de recursos, a menudo asociados con la producción agrícola.
-  Desarrollar tecnologías que promuevan un uso más eficiente del agua y el suelo.
-  Manejar las enfermedades y estimular la protección de los cultivos.

Por otro lado, Porto<sup>5</sup> define como agroquímicos a las sustancias que utiliza el ser humano con el objetivo de optimizar el rendimiento de una explotación agrícola. Dichos productos suelen utilizarse, principalmente, para luchar contra las plagas que afectan

los cultivos y para favorecer un crecimiento más rápido de los mismos. También cumplen otras funciones importantes como aportar la cantidad necesaria de nutrientes a la tierra, excluir microorganismos que estén dañando el suelo o directamente los cultivos, y eliminar las malezas que puedan existir<sup>6</sup>. Sin embargo, poseen un efecto adverso que se ve aumentado al atacar indirectamente a los **organismos no blanco** (no objetivo) del suelo y a los ambientes acuático y aéreo, que también son un destino no deseado de estas sustancias<sup>7</sup>.

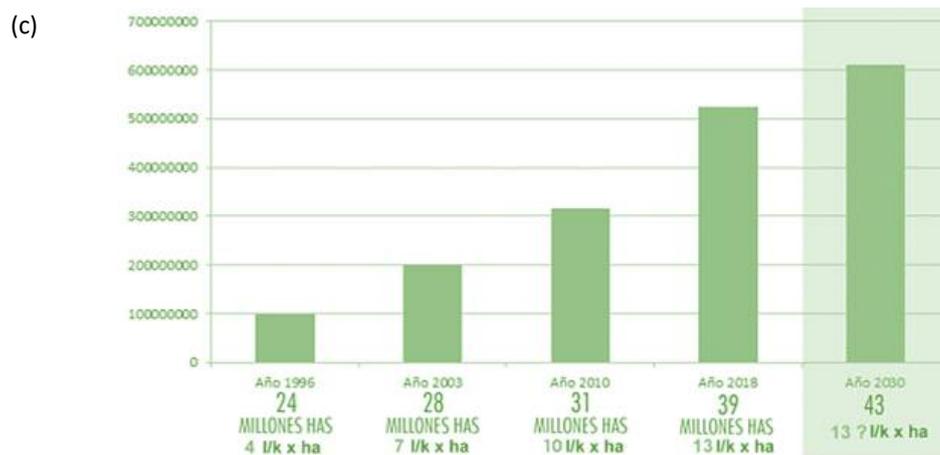
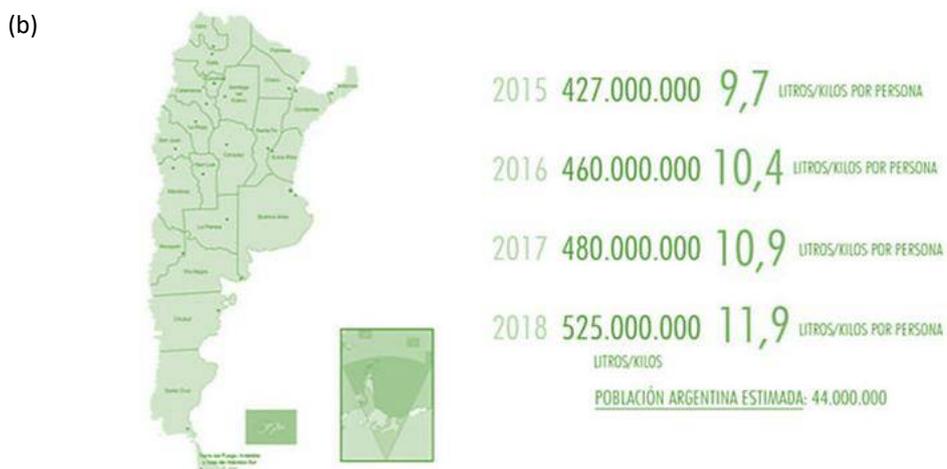
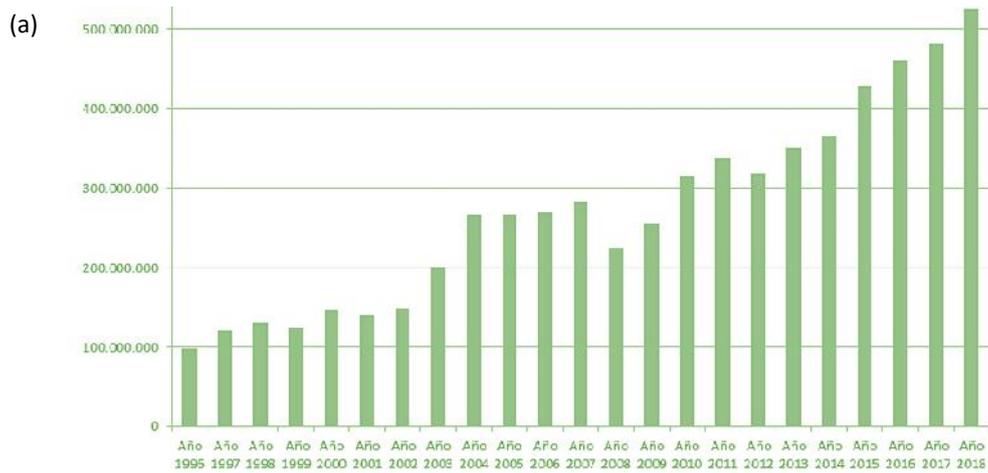
Los agroquímicos tienen una extensa clasificación en el mercado y los beneficios que brindan al momento de su utilización son muy diversos. En la Figura I.1. se clasifican de acuerdo a su función en fertilizantes (proporcionan nutrientes), **plaguicidas** (eliminan, controlan o previenen plagas, como malezas, hongos, insectos, ácaros, gusanos del suelo y roedores), y fitorreguladores (regulan el crecimiento vegetal)<sup>6,8</sup>.



**Figura I.1.** Clasificación de agroquímicos.

La mayoría de los agroquímicos son tóxicos y, en algunos casos, pueden llegar a ser letales para el ser humano cuando se ingieren, inhalan o entran en contacto con la piel. Su principal peligro radica en que la mayor parte del agroquímico que se utiliza se extiende más allá del sector que se pretende fumigar debido, principalmente, al viento y a las lluvias, entre otros factores<sup>6</sup>. Al ser aplicados de forma incorrecta son nocivos para la salud de las personas que los utilizan y pueden llegar a ser peligrosos para el consumidor y producir una intoxicación alimentaria si se utilizan en exceso o no se respetan los períodos de tiempo necesarios para su degradación<sup>9</sup>.

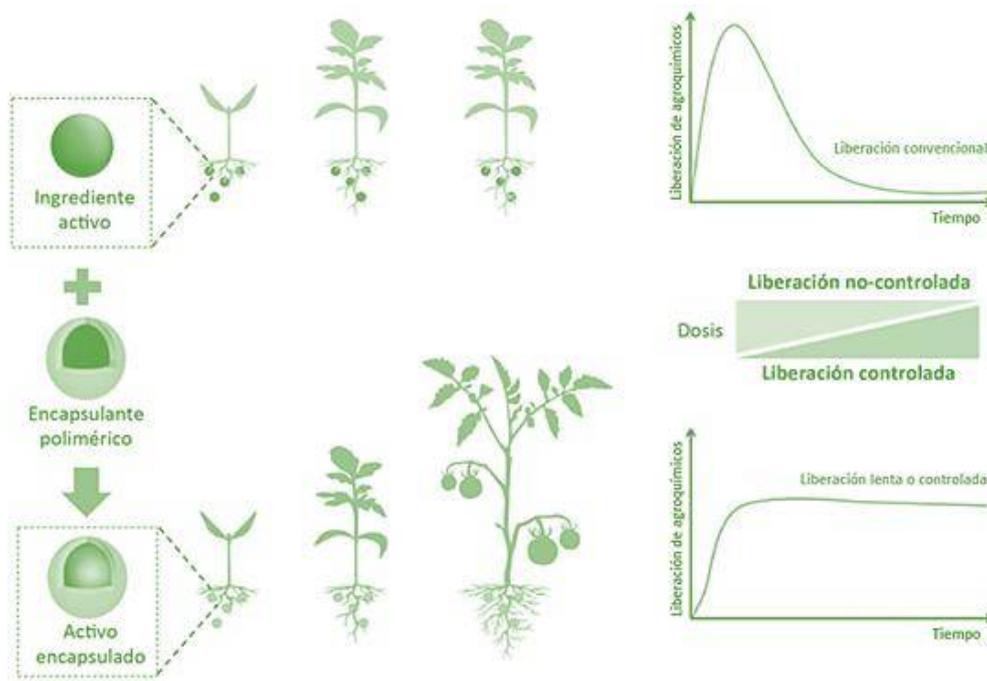
Argentina consume más de 500 millones de litros de agroquímicos por año, siendo el tercer país que más agroquímicos utiliza a nivel mundial, después de Estados Unidos y Brasil, liderando el ranking de litros por habitante. Los más usados a nivel nacional son el glifosato, 2,4-D, atrazina, diclosulam, cletodim, azoxistrobina, clorpirifós, rinaxipyi, haloxifop y flubendiamida<sup>10</sup>. El uso de agroquímicos en Argentina genera una carga de exposición (de contacto) de 11 litros por habitante por año (ver Figura 1.2). Esta exposición es mucho más alta en las zonas agrícolas, donde las tasas de cánceres, malformaciones congénitas, autismo, hipotiroidismo y asma, entre otros, son varias veces superiores a las de las ciudades donde no se fumiga<sup>11</sup>. En los últimos 30 años la cantidad de litros de agroquímicos utilizada en todo el país ha aumentado en forma exponencial. Según datos de las Cámaras de empresas de agroquímicos en 1990 se consumieron 38 millones de litros y en 2018 más de 500 millones de litros. En esa época aumentó la superficie cultivada en poco más del 50% (de 20 millones a 32 millones de ha), pero el aumento del consumo de agroquímicos fue mayor al 1000%. Esto se debe a que el modelo de producción es dependiente de los químicos, ya que tanto las plantas como los insectos y los hongos se adaptan lentamente a las sustancias con las que los atacan y al cabo de pocos años se vuelven resistentes, es decir que ya no sufren daño ante su fumigación. En esa situación, la respuesta del modelo es aumentar la dosis de agroquímicos y/o mezclarlos con otras moléculas similares<sup>11</sup>. No obstante, el uso indiscriminado de agroquímicos está llevando a una pérdida total del suelo donde existe infertilidad, acidificación, pérdida de biodiversidad, erosión, deforestación y pérdida de la capa orgánica vegetal<sup>6</sup>.



**Figura I.2.** (a) Cantidad de L/kg de agroquímicos utilizados por año en Argentina (1996-2018: total 6.000 millones de L/kg de agroquímicos utilizados en Argentina)<sup>11</sup>, (b) Uso de agroquímicos a nivel nacional, expresado en L/kg por persona<sup>11</sup>, (c) Proyección de la cantidad de agroquímicos en L/kg para el año 2030 (Meta PEA: 43.000.000 de ha)<sup>12</sup>.

Convencionalmente, la aplicación de agroquímicos se realiza mediante pulverización, que consiste en generar pequeñas gotas de una suspensión de agua y un ingrediente activo (i.a.), y rociarla directamente sobre las plantas y el suelo. Este método conlleva grandes desventajas ambientales y económicas, y al ser aplicados directamente sobre la parte aérea de las malezas, las raíces permanecen sin ser afectadas, por lo que luego de un tiempo reaparecen<sup>13</sup>. Un gran porcentaje del i.a. aplicado se pierde rápidamente por **lixiviación** (en ríos y lagos causando **eutrofización**), degradación (fotolítica, hidrolítica y/o biológica) y volatilización, y sólo una pequeña cantidad, a menudo inferior al mínimo requerido para cumplir con su función, logra alcanzar el objetivo o sitio de interés. Es por ello que, con la finalidad de mantener su eficacia biológica y su concentración en los niveles adecuados, comúnmente se realizan aplicaciones periódicas de agroquímicos en concentraciones excesivas, lo que implica grandes costos y una baja eficiencia<sup>14,15</sup>. Por lo tanto, uno de los desafíos científicos y tecnológicos en la actualidad consiste en desarrollar nuevos agroinsumos y bioproductos que produzcan la menor cantidad de efectos perjudiciales, tanto para la salud humana como para el medio ambiente. En la Provincia de Buenos Aires es especialmente importante debido a que las producciones agrícolas y hortícolas tienen gran incidencia económica en la cadena alimentaria. Es imprescindible el desarrollo de alternativas que brinden calidad, efectividad e inocuidad a los productos que se aplican.

Una posible solución para aumentar la eficiencia de los agroquímicos es el uso de sistemas que permitan la liberación controlada del i.a. de interés. En dichos sistemas un herbicida, fertilizante u otro agente bioactivo se incorpora a un portador, que generalmente es un material polimérico, y se libera de manera lenta y continua en la dosis que la planta lo requiere, optimizando el tiempo y tasa de liberación<sup>16</sup>. En la Figura I.3 se muestra esquemáticamente el contraste entre liberación convencional y controlada.



**Figura I.3.** Comparación entre liberación convencional y controlada del ingrediente activo. Adaptado de Pérez Torres CA<sup>16</sup> y Tomadoni B, Casalengué C, Alvarez VA<sup>17</sup>.

La liberación controlada de principios activos es una tecnología altamente promisoría en el sector productivo, ya que apunta a una mayor estabilidad y sostenibilidad de la respuesta biológica utilizando bajas cantidades de nutrientes y pesticidas, y ofreciendo la posibilidad de liberar la sustancia activa en tiempo y lugar específicos. De esta manera, las ventajas de estos sistemas de liberación incluyen minimizar las pérdidas de i.a., manejar los recursos de manera optimizada para aumentar significativamente los rendimientos y la eficiencia, disminuir los costos asociados, mano de obra, energía necesaria para operar los dispositivos de aplicación y reducir así el impacto ambiental que conlleva su uso excesivo. Su utilización evita la aplicación periódica de agroquímicos y ofrece mejoras respecto a la seguridad del personal que manipula y aplica los productos químicos en el campo<sup>4,16</sup>. Es por ello que la agricultura de precisión puede reducir la contaminación en gran medida.

Los materiales encapsulantes utilizados para el desarrollo de sistemas de liberación controlada de agroquímicos deben cumplir con algunos requerimientos relacionados con la difusión, solubilidad, degradación y características de fabricación. Los polímeros en general poseen todas las características que se requieren para desarrollar

formulaciones de liberación controlada donde éstos pueden ser biodegradables o no biodegradables, sintéticos o de origen natural como es el caso de polisacáridos tales como la celulosa, pectina, almidón, quitosano, agarosa, dextran, alginatos y carragenanos, así como proteínas que incluyen gelatina y albúmina. Los polímeros sintéticos (no biodegradables) frecuentemente utilizados son poliestireno, poliacrilamida, polimetilacrilato, poliamidas, poliésteres, polianhídridos, poliuretanos, resinas amínicas y policianoacrilatos<sup>16</sup>. Hoy en día existe una gran tendencia en la utilización de polímeros naturales y biodegradables, impulsada por la necesidad del reemplazo de los polímeros derivados del petróleo. Además de emplearse en la elaboración de partículas para la liberación sostenida de agroquímicos o sustancias biológicamente activas, en algunos casos, también presentan atractivas funcionalidades como la capacidad de promover el crecimiento y la protección de las plantas<sup>18</sup>.

De acuerdo con las ventajas antes mencionadas, los sistemas de liberación controlada abren numerosas y nuevas oportunidades para el desarrollo de productos innovadores, además de dar solución a problemas de salud, contaminación, manejo y toxicidad de suelos causados por el uso excesivo de los agroquímicos en cultivos<sup>16</sup>.

Por otro lado, la provisión de agua dulce, limpia y abundante para uso humano y aplicaciones de la industria, incluidos los usos agrícolas y ganaderos, es uno de los retos más difíciles que enfrenta el mundo en la actualidad. Se estima que la demanda de agua aumentará un 50% para el año 2030 y que las fuentes que se renuevan naturalmente se agotarán, lo que llevará a la escasez de este recurso. La agricultura es uno de los principales consumidores de agua, responsable del consumo de más del 70% de los recursos hídricos disponibles. En este contexto, el desarrollo de tecnologías que puedan utilizar el agua de manera eficaz es más necesario que nunca<sup>19-21</sup>.

Una posible tecnología para tal fin son los hidrogeles. Éstos son materiales poliméricos entrecruzados física o químicamente con alta capacidad de absorber y retener grandes cantidades de agua o soluciones acuosas (hasta cientos de veces su peso seco) dentro de su estructura tridimensional sin disolverse ni perder su forma. Las cadenas poliméricas hidrofílicas entrecruzadas forman redes tridimensionales. Es decir, se

hinchán al contacto con el agua formando materiales elásticos y blandos, reteniendo una fracción importante de ella en su estructura. Estos materiales tienen propiedades especiales como su biocompatibilidad, carácter hidrofílico y capacidad de absorción y retención de agua, que dependen de la naturaleza de los monómeros utilizados en su síntesis y del grado de reticulación de la red macromolecular<sup>22</sup>.

En los últimos años se han realizado investigaciones sobre varios tipos de sistemas poliméricos en los que los hidrogeles han ganado un interés considerable debido a sus importantes aplicaciones en diversos campos como la farmacia, la medicina y la agricultura<sup>17</sup>. Estos materiales presentan distintas características como versatilidad sintética, biocompatibilidad, bioactividad, diversidad de fuentes naturales y capacidad de imitar la mayoría de los tejidos del cuerpo humano que permiten su utilización en aplicaciones biomédicas tales como apósitos, lentes de contacto y liberación controlada de fármacos<sup>23</sup>. Los hidrogeles también se utilizan en pañales, debido a su capacidad de absorber grandes cantidades de líquidos, y en el sector agrícola debido a que controlan la humedad de los suelos permitiendo así una mayor productividad en las cosechas<sup>24</sup>. Los hidrogeles superabsorbentes (SA) son particularmente adecuados como depósitos de agua para aplicaciones agrícolas, ya que maximizan su disponibilidad, liberándola sólo cuando el suelo se seca, manteniéndolo en un estado húmedo durante un largo período de tiempo<sup>20</sup>. De esta forma se logra reducir el consumo de agua un 50%<sup>25</sup>. En contraste con los hidrogeles ordinarios cuya capacidad de absorción es menor al 100%, los hidrogeles SA presentan una capacidad de absorción de agua entre 1.000 y 100.000%<sup>26</sup>. Sus propiedades de hinchamiento/deshinchamiento pueden aprovecharse con éxito para la liberación controlada de sustancias químicas y nutrientes específicos para diferentes especies vegetales<sup>20</sup>.

Teniendo en consideración lo mencionado anteriormente, estos materiales podrían utilizarse para la liberación sostenida de diferentes agroquímicos, aprovechando también su propiedad de absorción de agua para controlar la humedad del suelo. Además, cuando se incorporan hidrogeles al sustrato aumentan su porosidad proporcionando una mejor oxigenación al suelo y las raíces de las plantas, y mejorando

la estructura y las propiedades del mismo, con lo cual contribuyen a la recuperación de zonas semiáridas<sup>22</sup>.

El uso de hidrogeles en la agricultura tiene muchas ventajas, sin embargo, la mayoría de los que actualmente se encuentran disponibles en el mercado son sintetizados a partir de poliacrilamida (PAAm) y derivados de acrilato. Estos hidrogeles no son completamente biodegradables y son considerados como potenciales contaminantes del suelo porque presentan cierto grado de toxicidad. A pesar de que la PAAm en sí misma es relativamente no tóxica, la PAAm comercialmente disponible contiene cantidades residuales de acrilamida, que es un conocido compuesto carcinógeno y neurotóxico. Por lo tanto, la aplicación de hidrogeles basados en PAAm en la agricultura ha despertado ciertas preocupaciones, ya que podría contaminar el suelo y los productos agroalimenticios<sup>27</sup>. En este escenario, el desarrollo de hidrogeles basados en biopolímeros está ganando popularidad.

El estudio de hidrogeles para la liberación controlada de agroquímicos y, a su vez, el control de humedad de suelos ha aumentado en los últimos años, principalmente de materiales basados en biopolímeros como la celulosa, almidón y sus derivados<sup>28-30</sup>. Por su parte, la liberación sostenida de fármacos a partir de hidrogeles de alginato y quitosano ha sido particularmente estudiada en el campo de la medicina<sup>31-33</sup>. También existen antecedentes exitosos en el sector agrícola. Por ejemplo, la encapsulación de un herbicida en nanopartículas de alginato/quitosano mejoró su acción reduciendo el impacto ambiental<sup>34</sup>. Se han desarrollado también hidrogeles de quitosano/almidón por gelación ionotrópica concluyendo que las microesferas obtenidas mostraron buenas propiedades de hinchamiento y de liberación sostenida de fertilizantes<sup>35</sup>.

A través de la ejecución de este proyecto se pretende desarrollar hidrogeles a base de biopolímeros, como alginato y quitosano, como insumos de inocuidad alimentaria y ambiental, para la liberación sostenida de herbicidas y fertilizantes. El uso de estos hidrogeles para tal fin podría mitigar los efectos negativos del uso tradicional de agroquímicos, además de incrementar su efectividad y reducir costos. Estos materiales representan una alternativa sustentable a los hidrogeles basados en PAAm que actualmente se emplean en el campo para el control de humedad de los suelos agrícolas.

Por sus propiedades de absorción y retención de agua podrían mejorar los cultivos ante situaciones de estrés hídrico y, debido a que están basados en polímeros biodegradables, son amigables con el medio ambiente. Además, el desarrollo de hidrogeles basados en alginato de sodio y quitosano impulsaría la industria nacional de dichos polímeros, dado que los mismos son obtenidos a partir de recursos naturales altamente renovables disponibles en la Argentina como algas pardas (alginato) y exoesqueletos de crustáceos (quitosano).

## Objetivos

El objetivo general del presente proyecto consiste en diseñar, obtener y caracterizar matrices poliméricas para la liberación controlada de herbicidas y fertilizantes, aptas para su aplicación en agricultura sustentable. En el marco de este objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

-  Vehicular agroquímicos (tales como herbicidas y fertilizantes) en hidrogeles biodegradables basados en alginato de sodio y quitosano, para su uso en agricultura.
-  Caracterizar los materiales obtenidos en términos de morfología, características térmicas, capacidad de hinchamiento y propiedades de liberación sostenida de herbicidas y fertilizantes.
-  Evaluar el efecto de distintas variables de procesamiento y formulación de los hidrogeles sobre sus características y propiedades finales.
-  Evaluar, a partir de un análisis económico, la rentabilidad de un proyecto de inversión para la instalación de una planta de producción de hidrogeles amigables con el medio ambiente para su uso en la agricultura.

# Capítulo 1

---

Liberación sostenida de herbicidas

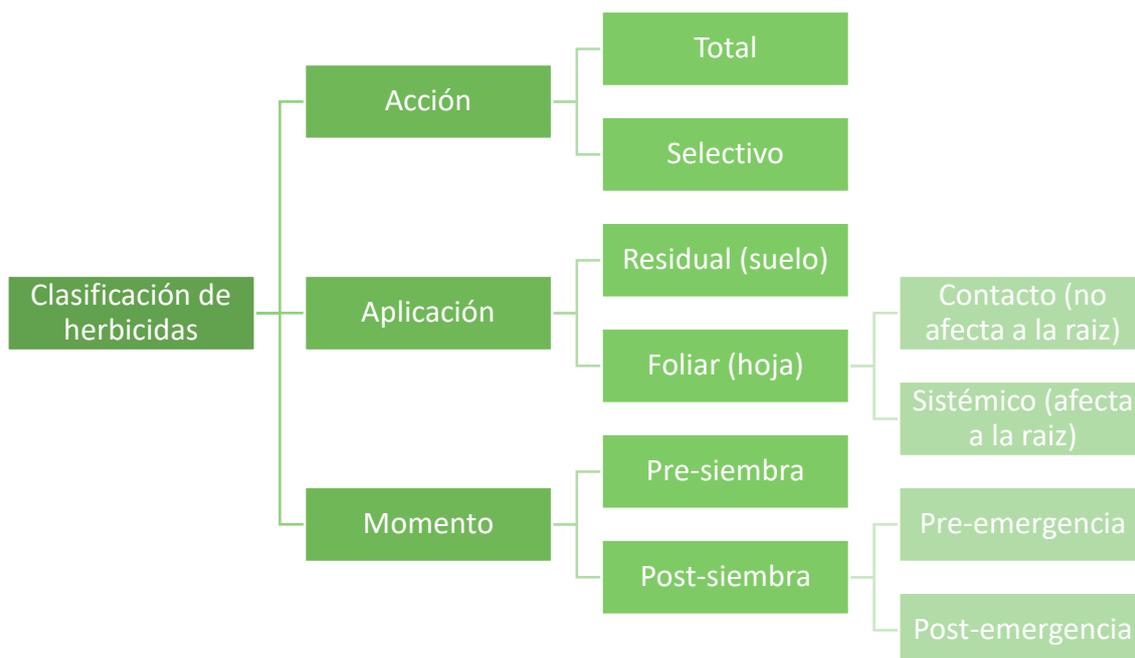
## 1.1. Introducción

Día a día, el empleo de agroquímicos ha incrementado la producción de alimentos en el mundo<sup>36</sup>. Entre ellos, los herbicidas son los productos químicos industriales más ampliamente utilizados para mejorar la producción agrícola debido a que producen un aumento extraordinario del rendimiento de la tierra sin el cual no hubiera sido posible alcanzar los niveles actuales de producción alimentaria<sup>9,37</sup>.

Los herbicidas son sustancias de origen químico que inhiben o interrumpen el crecimiento y desarrollo de las malezas. Son utilizados extensivamente en la agricultura, industria y en zonas urbanas ya que, usados de forma correcta, proporcionan un control eficaz de malezas a bajo costo. Sin embargo, si no son aplicados apropiadamente dichas sustancias pueden traer graves consecuencias para la planta deseada y causar un impacto negativo en el ambiente<sup>38</sup>.

En la práctica agrícola actual, la aplicación de herbicidas se ha convertido en la herramienta más eficaz para controlar las malas hierbas con el fin de aumentar la producción de cultivos<sup>39</sup>. Las malezas constituyen uno de los factores bióticos adversos de mayor importancia, ya que compiten con los cultivos por el agua, la luz y los nutrientes. Además, son hospederas de patógenos e insectos perjudiciales para el cultivo y generan pérdidas económicas por mermas de rendimiento y aumento en los costos de cosecha, entre otros. De esta manera reducen significativamente su fuerza y rendimiento, y la eficiencia de la fertilización y la irrigación, facilitando el aumento de la densidad de otras plagas<sup>38,40</sup>. El control de malezas es un paso fundamental en el cultivo de vegetales bajo sistemas de producción comerciales<sup>41</sup>.

Los herbicidas se pueden clasificar según el modo de acción y la forma y momento de aplicación sobre las malezas<sup>42</sup>, tal como se muestra en la Figura 1.1.



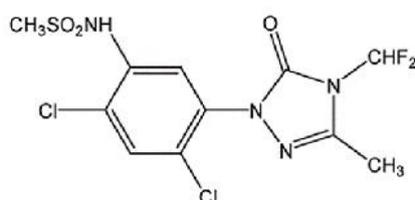
**Figura 1.1.** Clasificación de herbicidas.

Según el momento de aplicación o estado de desarrollo del cultivo y de las malezas pueden clasificarse como:

- 🌿 **Herbicida de pre-siembra:** es aquel que se aplica antes de la siembra del cultivo, normalmente incorporándolos al suelo<sup>43</sup>. Son los más extendidos y presentan una buena eficacia herbicida global<sup>44</sup>.
  
- 🌿 **Herbicida de pre-emergencia:** es aquel que controla la maleza en las etapas iniciales del ciclo de vida, particularmente durante la germinación de las semillas y emergencia de las plántulas desde el suelo<sup>45</sup>. Se aplica en el intervalo entre la siembra del cultivo y la emergencia del mismo, antes de la emergencia de las malezas, que no siempre coincide con la emergencia del cultivo, aunque éste ya esté sembrado<sup>43</sup>.
  
- 🌿 **Herbicida de post-emergencia:** es aquel que se aplica directamente sobre las malezas, luego de su acontecimiento. Es más efectivo cuando éstas son pequeñas y están en crecimiento activo<sup>45,46</sup>. Estos productos suelen ser de acción foliar, por **contacto** o **sistémicos** y algunos también presentan **acción residual**<sup>43</sup>.

El herbicida más utilizado en Argentina es el glifosato<sup>47</sup>, el cual representa el 65% del total de agroquímicos utilizados en nuestro país<sup>48</sup>. A éste le siguen el 2,4-D y la atrazina que también tienen una presencia significativa en el mercado<sup>49</sup>. Particularmente, en el presente capítulo se evaluaron dos herbicidas: cletodim y sulfentrazona. Los mismos se estudiaron durante las prácticas profesionales supervisadas (PPS) llevadas a cabo en el Instituto de Investigaciones de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) en el marco de un proyecto con Y-TEC (YPF Tecnología S.A.).

Por un lado, la sulfentrazona (2', 4' - dicloro - 5' - (4 - difluorometil - 4, 5 - dihidro - 3 - metil - 5 - oxo - 1H - 1, 2, 4 triazol - 1 - il) metanesulfonilide) es un herbicida de pre-emergencia que inhibe la enzima protoporfirinógeno oxidasa (Protox), que es un intermedio importante en la síntesis de clorofila en plantas<sup>50</sup>. Se destaca su uso en cultivos como soja plantada en tierras bajas, caña de azúcar y también en la implementación de forestación de eucaliptos. Cuando se aplica en pre-emergencia, este herbicida controla eficientemente las malezas **monocotiledóneas**, **dicotiledóneas** y **ciperáceas**<sup>51</sup>. También es utilizado como herbicida pre-emergente en los cultivos de arroz y maní, entre otros<sup>52</sup>. En la Figura 1.2 se presenta la estructura molecular del herbicida sulfentrazona.

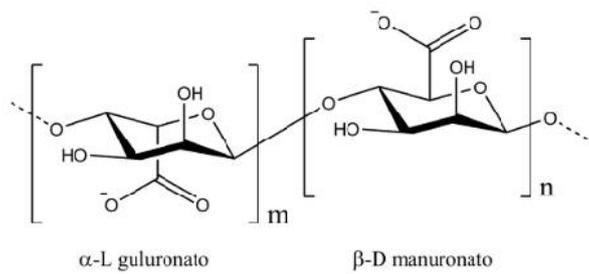


**Figura 1.2.** Estructura molecular del herbicida sulfentrazona<sup>36</sup>.

Por otro lado, el cletodim ((E,E) - 2 - [1 - [(3 - cloro - 2 - propenil) oxo] imino] propil] - 5 - [2 - (etiltio) propil] - 3 - hidroxil - 2 - ciclohexan - 1 - ona) es un herbicida sistémico post-emergente con selectividad para malezas de hoja angosta<sup>53</sup>. Es altamente eficiente y se puede usar para controlar **gramíneas anuales** y **perennes** en una amplia variedad de cultivos de hoja ancha como soja, algodón, girasol y la mayoría de los vegetales<sup>54</sup>. Por ser un herbicida sistémico debe aplicarse sobre malezas en crecimiento activo y con buenas condiciones de humedad. Una vez aplicado, es absorbido rápidamente desde el

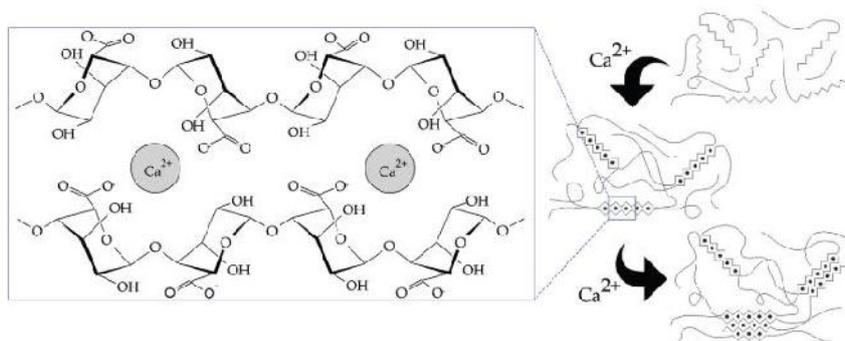


*Azotobacter* y *Pseudomonas*), soluble en agua, de bajo costo, alta disponibilidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad y ausencia de toxicidad. Está conformado por dos monómeros en su estructura, el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y el ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) (ver Figura 1.4). Tanto la distribución de sus monómeros en la cadena polimérica como la carga y volumen de los grupos carboxílicos le confieren al gel características de flexibilidad o rigidez dependiendo del contenido en G. Si en su estructura polimérica hay una mayor cantidad de bloques G, generalmente el gel es fuerte y frágil, mientras que con la presencia de mayor proporción de bloques M, el gel formado es blando y elástico<sup>56</sup>.



**Figura 1.4.** Estructura química del alginato<sup>23</sup>.

En presencia de cationes divalentes, como iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), el alginato de sodio forma redes tridimensionales en las que el catión actúa como entrecruzante físico uniendo las cadenas de alginato, principalmente en la parte homopolimérica de bloques G, formando una estructura conocida como “caja de huevos”<sup>58</sup> (ver Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Representación del entrecruzamiento del alginato de sodio con iones  $\text{Ca}^{2+}$  mediante el modelo “caja de huevos”<sup>58</sup>.

El proceso de formación del gel se inicia a partir de una solución de alginato de sodio y una fuente de calcio externa o interna desde donde el ion calcio se difunde hasta alcanzar la cadena polimérica. Como consecuencia de esta unión se produce un reordenamiento estructural en el espacio resultando en un material sólido con las características de un gel. El grado de gelificación depende de la hidratación del alginato, la concentración del ion calcio y el contenido de los bloques G. Adicionalmente, la condición de polielectrolito le confiere la capacidad de interactuar con otras moléculas permitiendo formar sistemas mixtos que muestran mejoras en las propiedades estructurales del gel de alginato<sup>56</sup>.

El alginato es uno de los biopolímeros más utilizados en aplicaciones biomédicas, ya que es biocompatible, fácilmente procesable y de rápida gelificación ionotrópica<sup>23</sup>. Además, los oligosacáridos de alginato (cadenas de entre 2 y 10 unidades monoméricas) presentan importantes propiedades agrícolas. Se ha reportado que tienen la capacidad de actuar como reguladores del crecimiento vegetal, ya que producen aumentos en el rendimiento de los cultivos, promueven el crecimiento de la raíz, la elongación de los brotes y alivian los daños causados por estrés biótico<sup>59</sup>.

De esta manera, el objetivo del presente capítulo fue desarrollar y estudiar un sistema de liberación de herbicidas a través de hidrogeles biodegradables basados en alginato de sodio para el control de malezas y humedad en suelos agrícolas. Se estudió la encapsulación y liberación controlada de dos herbicidas comerciales, cletodim y sulfentrazone. Las partículas de alginato se sintetizaron mediante el método de gelificación ionotrópica (entrecruzamiento físico en presencia de cationes divalentes<sup>23</sup>) utilizando cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) como agente de reticulación. Los hidrogeles obtenidos se caracterizaron en términos de su grado de hinchamiento, su estabilidad térmica a través de un análisis termogravimétrico y su morfología mediante microscopía electrónica de barrido. Además, se realizó una caracterización cualitativa mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. La liberación controlada de los herbicidas se estudió mediante espectroscopia UV-vis.

## 1.2. Materiales y métodos

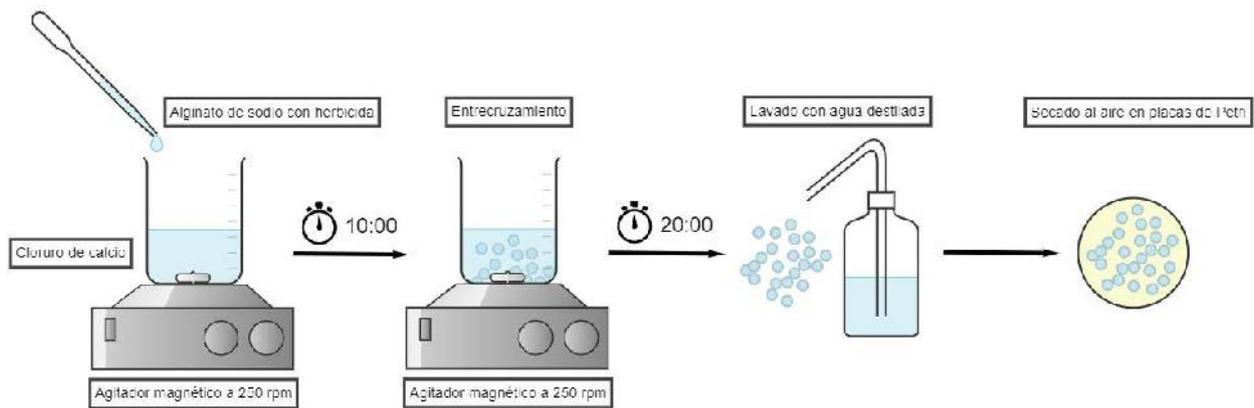
### 1.2.1. Materiales

El alginato de sodio fue comprado en Química Bolívar (Argentina), el cloruro de calcio en Biopack (Argentina) y el cletodim 240 g/L (Drokasa, Perú) y la sulfentrazona 50% (Prochem BIO S.A.) fueron provistos por Y-TEC (ver Anexo I).

### 1.2.2. Obtención de hidrogeles a partir de polímeros naturales

Para el desarrollo de los diferentes agroinsumos sustentables se prepararon soluciones de alginato de sodio (3% m/v) en agua destilada y se incorporaron 4 g/L del herbicida correspondiente. A su vez, se prepararon dos soluciones de cloruro de calcio 0,25 y 0,50% m/v en agua destilada para evaluar el efecto de la concentración del entrecruzante sobre el grado de hinchamiento de los hidrogeles obtenidos y sobre la cinética de liberación de los herbicidas. Las concentraciones de alginato de sodio y cloruro de calcio utilizadas se obtuvieron a partir de ensayos previos realizados por el Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), perteneciente al INTEMA (CONICET-UNMDP).

Los hidrogeles se prepararon en forma de perlas mediante gelación iónica, goteando con una pipeta Pasteur la solución de alginato de sodio con el herbicida correspondiente sobre las diferentes soluciones de cloruro de calcio. Una vez obtenidas, las perlas permanecieron en agitación constante a 250 rpm en la solución de cloruro de calcio por 20 minutos. Luego se filtraron, se lavaron con agua destilada para remover el exceso de dicha solución y se secaron a temperatura ambiente sobre placas con teflón, para evitar que se adhieran a las mismas, para luego proceder con su caracterización. En la Figura 1.6 se muestra la esquematización del proceso descrito.



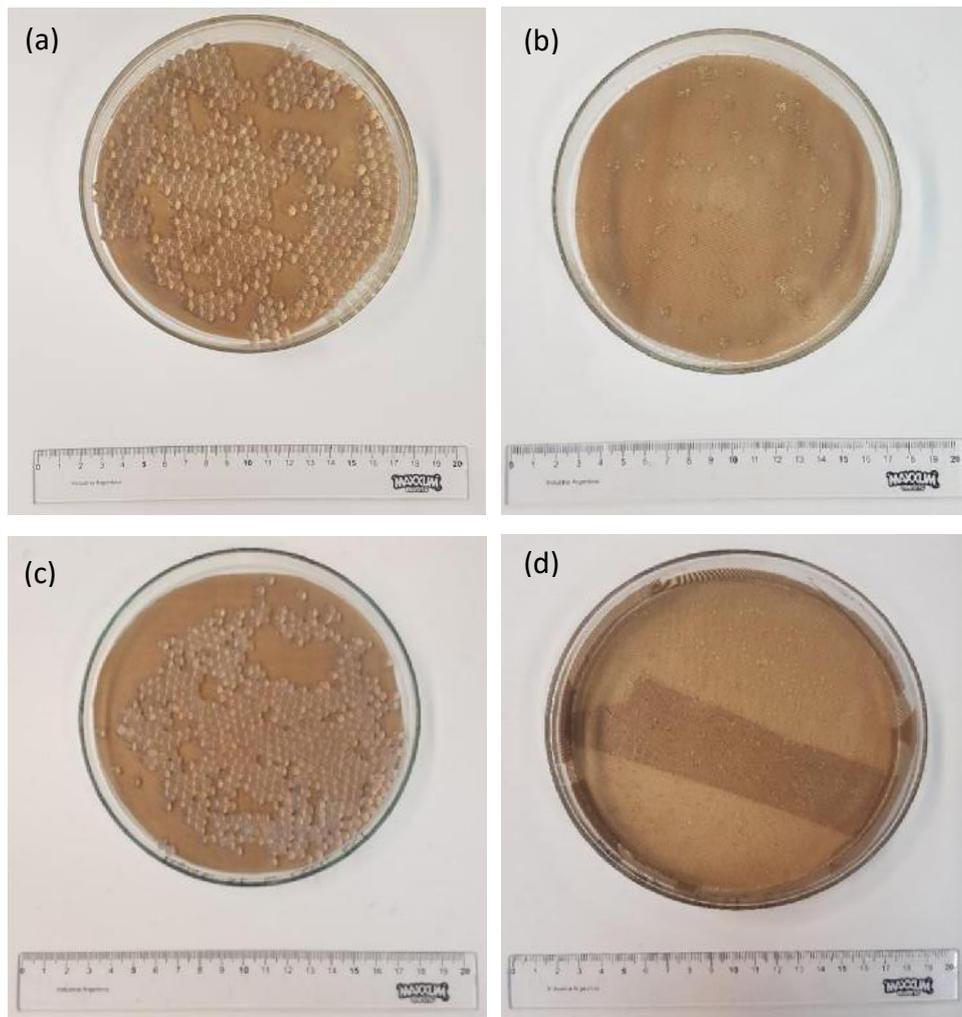
**Figura 1.6.** Esquema de producción de hidrogeles de alginato de sodio con herbicida mediante gelación ionotrópica.

Una vez obtenidas las muestras se las nombró como se especifica en la Tabla 1.1 teniendo en cuenta, principalmente, el herbicida encapsulado y la concentración de cloruro de calcio.

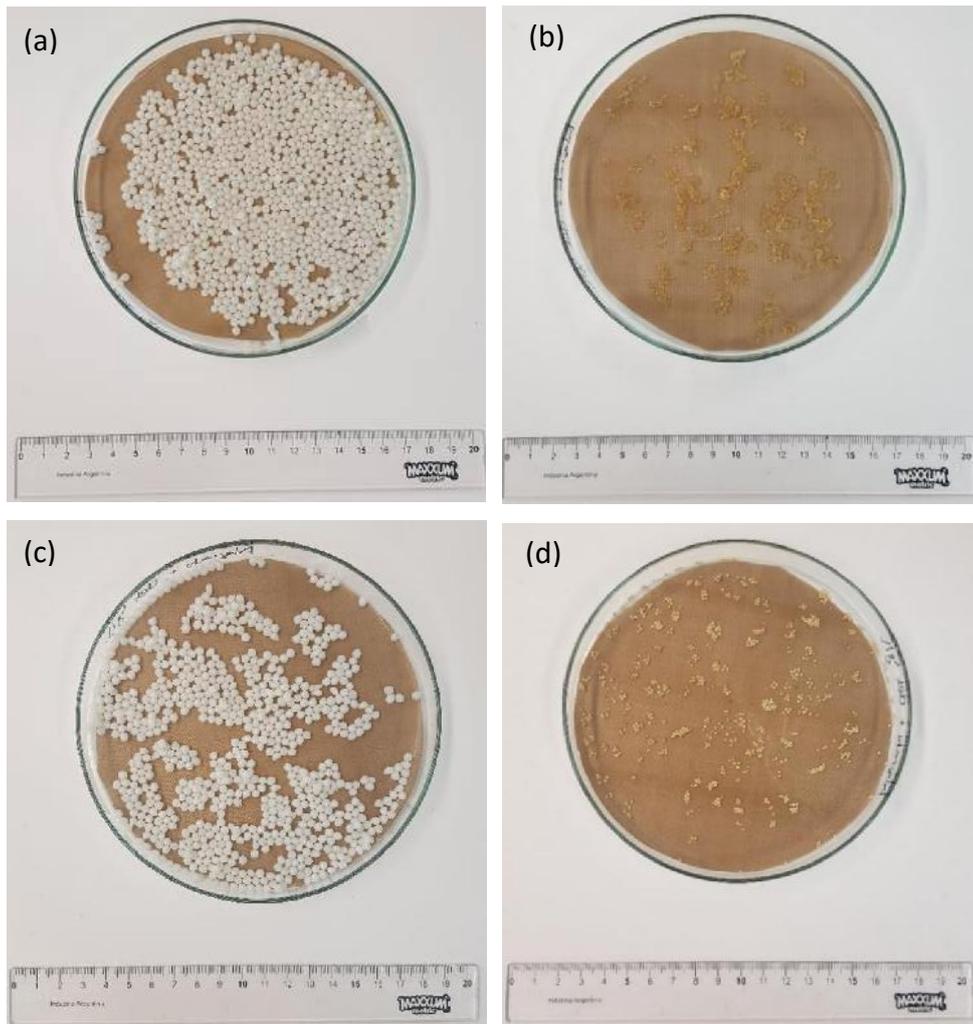
**Tabla 1.1.** Descripción de las muestras obtenidas.

Muestra	Alginato (% m/v)	CaCl <sub>2</sub> (% m/v)	Cletodim (g/L)	Sulfentrazona (g/L)	Tiempo de agitación (min)
Control0,25	3	0,25	0	0	20
Control0,50	3	0,50	0	0	20
Clet0,25	3	0,25	4	0	20
Clet0,50	3	0,50	4	0	20
Sulf0,25	3	0,25	0	4	20
Sulf0,50	3	0,50	0	4	20

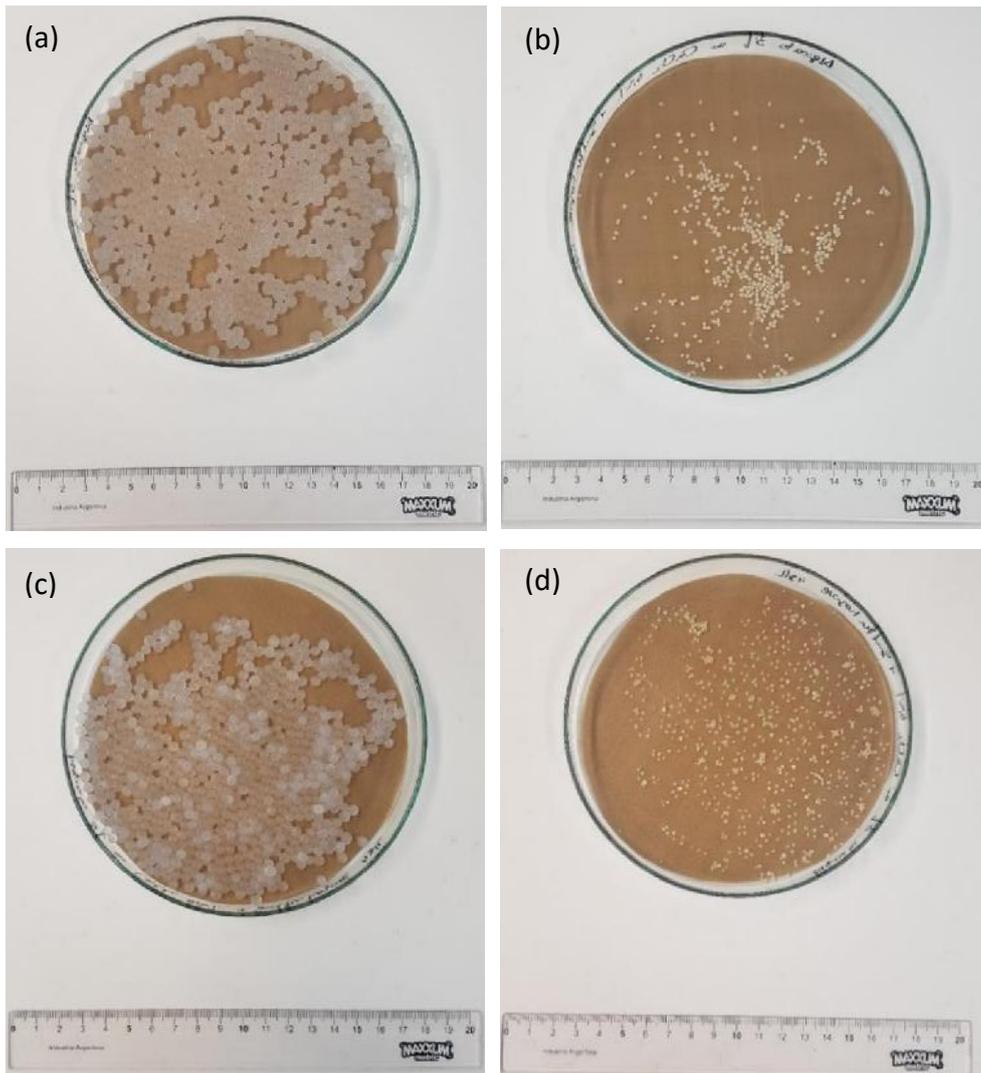
En las Figuras 1.7, 1.8 y 1.9 se muestran las distintas muestras de hidrogeles obtenidos (sin herbicida, con cletodim y con sulfentrazona, respectivamente), antes y después del secado.



**Figura 1.7.** Muestras de hidrogeles de alginato sin herbicidas: Control0,25 antes (a) y después (b) del secado; Control0,50 antes (c) y después (d) del secado.



**Figura 1.8.** Muestras de hidrogeles de alginato con cletodim: Clet0,25 antes (a) y después (b) del secado; Clet0,50 antes (c) y después (d) del secado.



**Figura 1.9.** Muestras de hidrogeles de alginato con sulfentrazona: Sulf0,25 antes (a) y después (b) del secado; Sulf0,50 antes (c) y después (d) del secado.

### 1.2.3. Determinación de las curvas de calibración

La Espectrofotometría ultravioleta - visible (UV-Vis) es una técnica que se basa en la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema en función de la longitud de onda de la radiación. De esta manera permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia<sup>60</sup>. Los herbicidas ensayados absorben en el espectro UV - vis. De esta manera, se cuantificaron mediante espectrofotometría para determinar tanto su eficiencia de encapsulación como su cinética de liberación.

En primer lugar, se realizaron las curvas de calibración correspondientes para ambos herbicidas. Para ello, se prepararon diluciones acuosas de cletodim y sulfentrazona de diferentes concentraciones y se midieron las absorbancias en un espectrofotómetro UV-Vis Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA) a 280 y 208 nm, respectivamente, obteniendo las Ecuaciones 1.1 y 1.2.

$$A_{280nm} = 144,31 [\text{cletodim}] \quad (\text{Ec. 1.1})$$

$$A_{208nm} = 73,11 [\text{sulfentrazona}] \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Donde [cletodim] y [sulfentrazona] son las concentraciones de los herbicidas expresadas en g/L. En las Figuras All.1 y All.2 del Anexo II se muestran las curvas de calibración del cletodim y sulfentrazona, respectivamente.

#### 1.2.4. Determinación de la eficiencia de encapsulación (EE) y carga de herbicida

La eficiencia de encapsulación (EE) se determinó de manera indirecta midiendo en un espectrofotómetro UV-Vis la absorbancia del remanente de cada herbicida en el sobrenadante (diluido apropiadamente) de acuerdo con Dourado Junior *et al.*<sup>36</sup>. La EE se evaluó como la diferencia entre la cantidad de herbicida en la solución de alginato y la cantidad de herbicida libre remanente en el sobrenadante luego de remover las perlas formadas (ver Ecuación 1.3).

$$EE (\%) = \frac{\text{Herbicida incorporado} - \text{Herbicida en el sobrenadante}}{\text{Herbicida incorporado}} * 100 \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Una vez obtenida la EE, se calculó la carga de herbicida (mg) por gramo de hidrogel teniendo en cuenta la cantidad de i.a. incorporado a la solución de alginato de sodio previo al goteo, la eficiencia de encapsulación y la masa total de la muestra luego del secado. Finalmente, se obtuvo la carga a partir de la Ecuación 1.4.

$$\text{Carga} \left( \frac{\text{mg de i.a.}}{\text{g de hidrogel}} \right) = \frac{\text{masa de herbicida} * EE}{\text{masa total de hidrogel seco}} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

### 1.2.5. Técnicas de caracterización

La caracterización es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás<sup>61</sup>. La caracterización de los hidrogeles estudiados debe permitir evaluar sus propiedades con respecto a las aplicaciones para las cuales fueron diseñados.

A continuación, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos, revelando así información sobre su composición, estructura, morfología y propiedades químicas y físicas.

#### 1.2.5.1. Determinación del grado de hinchamiento (GH)

El grado de hinchamiento (GH) se midió a través del tiempo para las distintas muestras, en dos medios diferentes: agua destilada y agua de red.

La evaluación del comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles se llevó a cabo debido a la gran importancia de esta propiedad sobre el control de humedad de suelos en aplicaciones agrícolas. Es por ello que es relevante la obtención de una curva de hinchamiento para evaluar la respuesta del hidrogel a través del tiempo y su variación en diferentes medios acuosos.

Para medir el GH se colocaron 100 mg de muestra seca de hidrogel ( $M_0$ ) en recipientes con 10 mL de agua (destilada o de red) a temperatura ambiente durante 24 horas. A distintos tiempos  $t$ , se removió la muestra del recipiente, se secó cuidadosamente el agua superficial y se registró su masa ( $M_t$ ) utilizando una balanza con una sensibilidad de 0,1 mg. Luego, el GH se calculó a partir de la Ecuación 1.5.

$$GH (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (\text{Ec. 1.5})$$

#### 1.2.5.2. Determinación de liberación de herbicidas

Al igual que para el GH, las mediciones de liberación se llevaron a cabo en agua destilada y en agua de red. Se colocaron 100 mg de cada muestra seca de hidrogel ( $M_0$ ) en

recipientes con 10 mL de agua (destilada o de red) para evaluar la liberación de los herbicidas en función del tiempo a temperatura ambiente durante un período de tiempo de 15 días. A distintos tiempos  $t$  se filtró la muestra y se midió la absorbancia del sobrenadante (a 208 o 280 nm, según corresponda) en el espectrofotómetro UV - vis. Finalmente, la liberación se calculó a partir de la Ecuación 1.6.

$$\text{Liberación (\%)} = \frac{\text{masa de herbicida liberada}}{\text{masa total de herbicida}} * 100 \quad (\text{Ec. 1.6})$$

#### 1.2.5.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (conocido por sus siglas en inglés como TGA, Thermal Gravimetric Analysis) es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura, resultado de transformaciones químicas o físicas, bajo condiciones de atmósfera inerte. La variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre estabilidad térmica y la composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del ensayo.

La caracterización térmica de las muestras secas se llevó a cabo en un equipo *TA Instrument Q500*, desde 30 °C hasta 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

#### 1.2.5.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (conocida por sus siglas en inglés como FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) es una forma de espectroscopía vibracional que implica la interacción de la materia con la radiación en el rango medio del espectro infrarrojo (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Las moléculas presentes en los compuestos del material poseen modos normales de vibración de sus enlaces, generando un espectro característico al interactuar con la radiación. Luego, los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción características en el espectro.

Dentro de las ventajas del uso de esta técnica se destaca que es rápida y que no requiere determinar la pureza de la muestra por separado como es el caso de otros métodos<sup>62</sup>.

De esta manera, para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie y caracterizar los hidrogeles obtenidos, las muestras se sometieron a un análisis de FTIR en modo de transmisión. El barrido se realizó entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  en el espectrofotómetro UV – Vis.

#### 1.2.5.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (conocida por sus siglas en inglés como SEM, Scanning Electron Microscope) es una metodología muy versátil para la caracterización bidimensional y tridimensional de los materiales. Esta técnica permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos en escalas micro y nanométricas<sup>63</sup>. Se basa en el principio de la microscopía óptica en el que un haz de electrones ilumina la muestra y mediante diferentes detectores, que recogen los electrones generados de la interacción con la superficie, se crea una imagen que refleja las características superficiales de la misma. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan información acerca del material analizado. Esta técnica se caracteriza por tener una elevada resolución que permite obtener imágenes con apariencia tridimensional. La muestra se recubre generalmente con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras<sup>60</sup>.

Luego, para analizar la morfología externa e interna de los materiales obtenidos, los hidrogeles se analizaron en el SEM en tres condiciones diferentes. En la primera condición, luego de la obtención y lavado de las perlas, las mismas se congelaron y liofilizaron. Este último tratamiento permite extraer el agua de la muestra de forma controlada, conservando así su estructura para poder observar la red del hidrogel hinchado. En la segunda condición, se obtuvieron las perlas, se lavaron y secaron, es decir que no se realizó ningún tratamiento posterior con el fin de visualizar la superficie externa de las muestras. Finalmente, en la tercera condición, las muestras también se prepararon, lavaron y secaron, pero una vez secas se sumergieron en agua destilada por

24 horas y se liofilizaron. Para la primera y tercera condición, luego del liofilizado las muestras se sumergieron en nitrógeno líquido por unos segundos hasta alcanzar una temperatura por debajo de su transición vítrea ( $T_g$ ). De esta forma el material es frágil y puede realizarse un corte a la mitad del mismo (crio-fractura) para poder estudiar su estructura interna. Por último, todas las muestras se adhirieron a talones de vidrio utilizando silicona y se cubrieron con una fina capa de oro para otorgarles propiedades conductoras y poder analizar su morfología con el microscopio electrónico *JEOL JSM-6460 LV* (Jeol, Japón). En la Tabla 1.2 se resumen las condiciones ensayadas.

**Tabla 1.2.** Condiciones de ensayo para el análisis morfológico.

Condición	Tratamiento		
	Secado	Hinchamiento por 24 horas	Liofilizado
1			
2			
3			

Finalmente, se utilizó el software de dominio público ImageJ para medir el diámetro de los poros en las imágenes SEM. Para ello, se realizaron 100 mediciones por muestra. Dicho programa fue desarrollado en los Institutos Nacionales de Salud de EE.UU. (NIH) (disponible en <http://rsb.info.nih.gov/ij/>).

### 1.3. Resultados y discusión

#### 1.3.1. Eficiencia de encapsulación (EE) y carga del herbicida

En la Tabla 1.3 se presentan los resultados obtenidos de eficiencia de encapsulación (EE) y carga del herbicida para las cuatro muestras, teniendo en cuenta la concentración del agente entrecruzante y el herbicida encapsulado.

**Tabla 1.3.** Eficiencia de encapsulación (EE) y carga de ambos herbicidas\*.

Muestra	EE (%)	Carga (mg de i.a./g de hidrogel)
Clet0,25	92,6 ± 0,5	83,7 ± 8,5
Clet0,50	92,1 ± 0,7	76,4 ± 5,4
Sulf0,25	83,1 ± 2,4	104,3 ± 6,2
Sulf0,50	81,3 ± 2,4	90,0 ± 2,1

\* La EE y la carga se presentan como el promedio ± la desviación estándar con n = 4.

Como se puede observar, la EE no se vio afectada por la concentración de cloruro de calcio, es decir que para las concentraciones evaluadas (0,25 y 0,50% m/v) no mostró diferencias considerables. Sin embargo, el herbicida encapsulado sí es una variable relevante para este parámetro, resultando la EE significativamente mayor para el cletodim, lo que puede relacionarse con la compatibilidad entre la matriz y el i.a. Por tal motivo, se calculó el valor promedio para cada herbicida obteniendo una EE de 92,4 ± 0,6 % para el cletodim y de 82,2 ± 2,4 % para la sulfentrazona.

#### 1.3.2. Técnicas de caracterización

##### 1.3.2.1. Comportamiento de hinchamiento (GH)

En la Tabla 1.4 se presentan los resultados obtenidos de grado de hinchamiento (GH) luego de 24 horas. Los mismos se reportan teniendo en cuenta la concentración de cloruro de calcio, el herbicida encapsulado y el medio de hinchamiento.

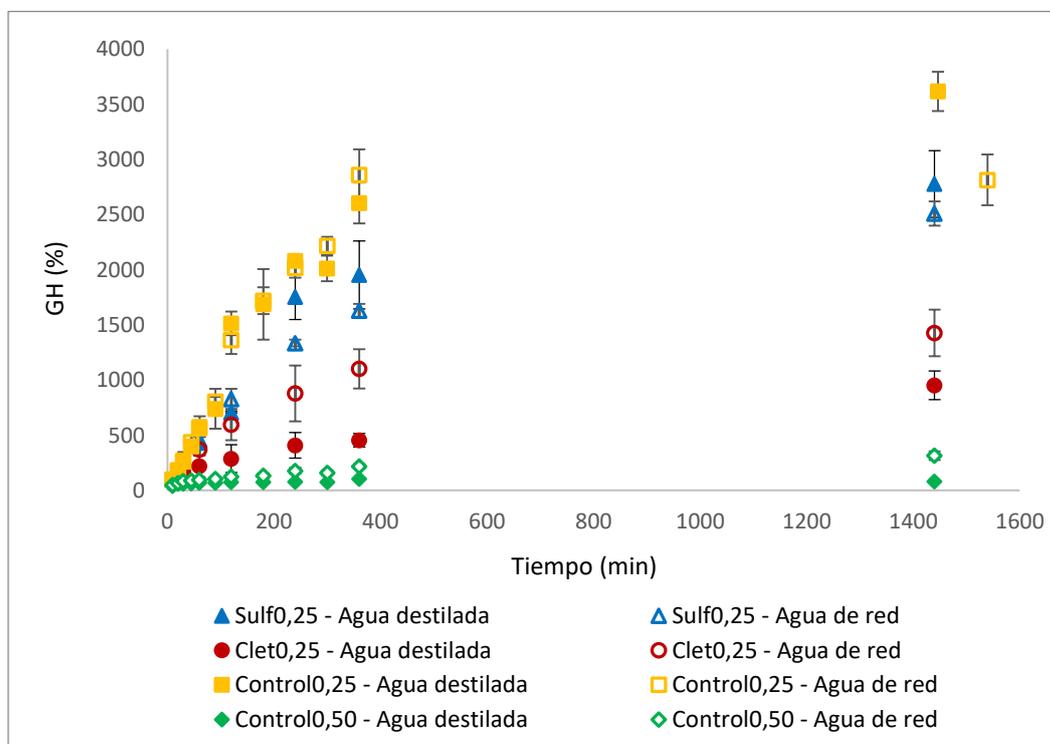
**Tabla 1.4.** Grado de hinchamiento (%) a t = 24 h para ambos herbicidas\*.

<b>Muestra</b>	<b>Medio de hinchamiento</b>	<b>Agua destilada</b>	<b>Agua de red</b>
<b>Control0,25</b>		3618,1 ± 178,2	2815,5 ± 230,3
<b>Control0,50</b>		83,3 ± 2,0	315,9 ± 39,0
<b>Clet0,25</b>		954,1 ± 130,7	1428,0 ± 210,4
<b>Clet0,50</b>		66,8 ± 7,0	79,0 ± 0,8
<b>Sulf0,25</b>		2778,8 ± 303,3	2510,1 ± 109,4
<b>Sulf0,50</b>		65,9 ± 8,4	82,3 ± 2,0
* El grado de hinchamiento se presenta como el promedio ± la desviación estándar con n = 2.			

En ambos medios de hinchamiento se obtuvieron mayores valores de GH para los hidrogeles preparados con una concentración de cloruro de calcio de 0,25% m/v. Esta última es una variable que afecta significativamente la absorción de agua, siendo mayor el hinchamiento cuanto menor es la concentración del agente reticulante. Este resultado es esperable, debido a que una menor concentración de cloruro de calcio genera un menor grado de entrecruzamiento, por lo que la red tridimensional formada puede absorber mayores cantidades de agua<sup>64</sup>. A su vez, se observa que las muestras que contienen cletodim presentaron una absorción de agua considerablemente menor que aquellas que contienen sulfentrazona, comparando las muestras con menor concentración de cloruro de calcio. Esto puede deberse a que, como el cletodim presenta una mayor eficiencia de encapsulamiento, el mismo tiene mayor afinidad con la red de alginato, lo que puede generar una reducción en el hinchamiento o absorción de agua. Finalmente, se observa que las muestras sin ingrediente activo (controles) manifestaron un GH superior a las muestras que sí contienen el herbicida, lo que también es un resultado esperado. Además, puede haber un impedimento estérico debido a la estructura química de los herbicidas.

En la Figura 1.10 se muestran las curvas de hinchamiento de los hidrogeles con ambos herbicidas y la menor concentración de cloruro de calcio (0,25% m/v) que, como se describió anteriormente, es la que permite que el hidrogel absorba una mayor cantidad

de agua. También se observan, a modo de comparación, las curvas de hinchamiento en función del tiempo para las muestras Control0,25 y Control0,50, en ambos medios de hinchamiento.



**Figura 1.10.** Curvas de hinchamiento para ambos herbicidas con la menor concentración de calcio, y los controles para  $\text{CaCl}_2$  0,25 y 0,50% m/v. Las barras representan la desviación estándar ( $n = 2$ ).

Como se mencionó anteriormente, el grado de hinchamiento depende no sólo de la concentración de  $\text{CaCl}_2$ , sino también del herbicida encapsulado y del medio de hinchamiento. Las muestras menos entrecruzadas (Sulf0,25 y Control0,25) presentaron un GH menor en agua de red, es decir que su capacidad de hinchamiento disminuye cuando se sumergen en un medio con alta salinidad. Abdel-Raouf *et al.*<sup>65</sup> explicaron que este fenómeno puede atribuirse al “efecto filtro de carga” de los cationes extra presentes en el medio de hinchamiento, que provocan una repulsión electrostática anión-anión imperfecta. Louzri y Bennour<sup>66</sup>, quienes estudiaron hidrogeles basados en Poli (N-hidroximetilacrilamida-co-ácido acrílico) [P (NHMA-AAx)], también explicaron que la capacidad de hinchamiento de los mismos se ve influenciada por la fuerza iónica del medio y que el GH disminuye a medida que aumenta la concentración de sal en el mismo. Por lo tanto, este hecho se atribuye a la diferencia de presión osmótica entre el

hidrogel y la solución salina externa al aumentar la fuerza iónica. Como resultado, la fuerza impulsada por el agua que se difunde en la red polimérica se debilita, lo que implica la disminución del contenido de agua de equilibrio de los hidrogeles<sup>66</sup>.

De manera contraria, para las muestras más entrecruzadas (Clet0,25 y Control0,50) el hinchamiento resultó ser mayor en agua de red. En este sentido, Cannazza *et al.*<sup>67</sup> explican que la capacidad de retención de los hidrogeles en agua de red podría ser mayor gracias a la presencia de cargas electrostáticas fijas en la red polimérica que favorecen la interacción global entre el hidrogel y el medio.

### 1.3.2.2. Liberación de herbicidas

Los mecanismos generales de liberación de herbicidas a través de partículas porosas y biodegradables pueden describirse mediante la difusión y dilución de herbicidas, y erosión de la superficie del polímero. En la partícula de polímero, la concentración de herbicida presenta tanto una fase líquida, relacionada con el herbicida en solución y determinada por procesos de difusión y disolución durante el tiempo, como una fase sólida relacionada con el herbicida en la matriz polimérica y se controla sólo por difusión<sup>50</sup>. La difusión se relaciona con la difusión de moléculas del i.a. en una solución acuosa diluida que, dependiendo del tipo de polímero, también puede ocurrir a través de la red polimérica. La disolución se utiliza para describir el proceso en el que el i.a. se disuelve de la matriz del polímero en el disolvente. Finalmente, la erosión explica la pérdida de volumen de la cápsula de polímero debido a la hidrólisis y desenredo de las cadenas del mismo, liberando el i.a. atrapado en el solvente<sup>68</sup>. Los polímeros que erosionan la superficie tienen un gran potencial para la administración de principios activos, en vista de su capacidad para lograr más patrones de liberación controlables<sup>69</sup>.

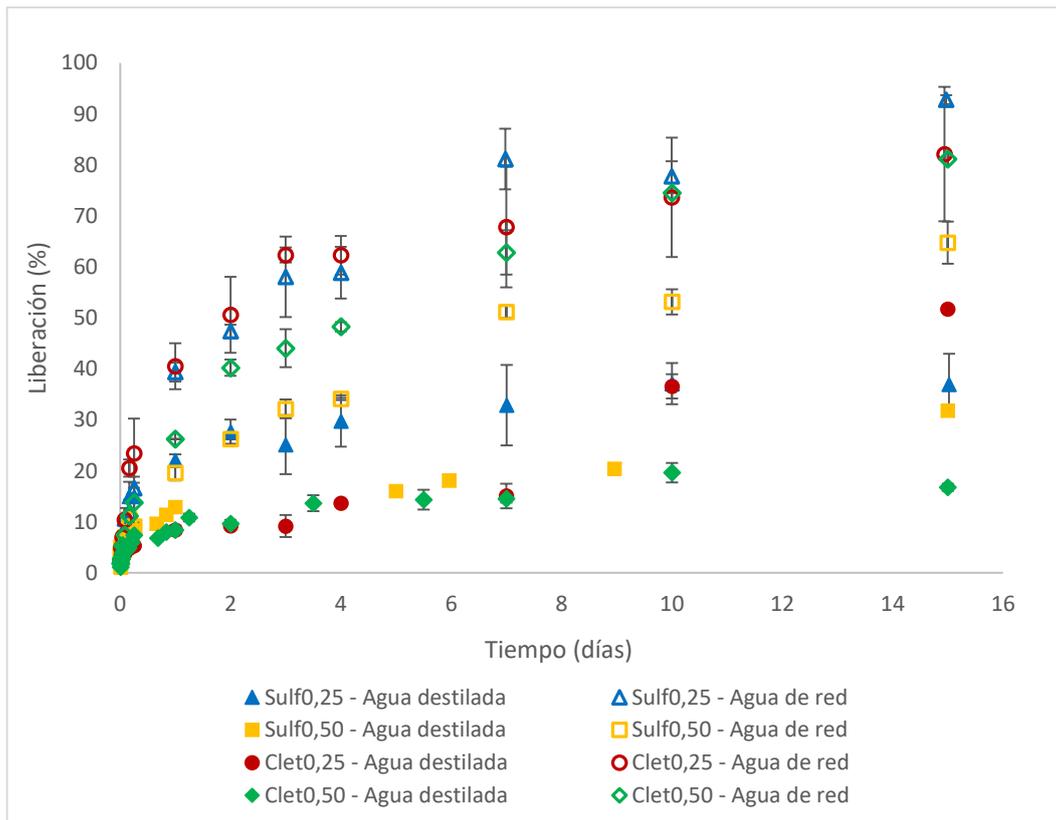
En los hidrogeles, el grado de hinchamiento y la cantidad de i.a. liberado dependen del grado de entrecruzamiento y del balance hidrófilo/hidrófobo de la matriz. Por lo tanto, la migración del i.a. hacia el medio acuoso conlleva procesos de absorción de agua y desorción del principio activo por difusión, de manera simultánea. Éste último es controlado por el comportamiento de hinchamiento del polímero<sup>70</sup>.

La cinética de liberación del principio activo, como así también su velocidad de difusión, dependen principalmente de su peso molecular y solubilidad en agua y en el hidrogel, entre otras propiedades físicas. También depende de la geometría, densidad y área superficial del hidrogel. La estructura y forma de la superficie son factores relevantes en la liberación, ya que el ingrediente activo debe atravesar la barrera formada por el hidrogel para llegar al exterior<sup>71</sup>. En la Tabla 1.5 se muestran resumidas las propiedades físicas de los herbicidas estudiados en el presente capítulo, incluyendo la fórmula empírica, peso molecular y solubilidad en agua.

**Tabla 1.5.** Propiedades físicas de los herbicidas cletodim y sulfentrazona.

Herbicida	Cletodim	Sulfentrazona
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>3</sub> S	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
<b>PM (g/mol)</b>	359,92	387,19
<b>Solubilidad en agua (g/L)</b>	Emulsiona en agua. Depende del pH. Solubilidad a 20 °C <sup>72</sup> : pH 4: 0,05 pH 7: 5,45 pH 9: 58,90	Se dispersa en agua. Depende del pH. Solubilidad a 25 °C <sup>73</sup> : pH 6: 0,11 pH 7: 0,78 pH 7,5: 1,60

Para la liberación en los distintos medios se analizaron las curvas de los dos herbicidas, con ambas concentraciones de cloruro de calcio (ver Figura 1.11).



**Figura 1.11.** Curvas de liberación controlada de herbicidas en función del tiempo. Las barras representan la desviación estándar (n = 2).

Se puede observar que la liberación varía con la concentración de cloruro de calcio, si bien el factor más significativo resultó ser el medio de liberación (principalmente para  $\text{CaCl}_2$  0,25% m/v), obteniéndose una liberación mucho mayor en aquellos ensayos realizados en agua de red. Esto puede deberse a la diferencia de pH entre los distintos medios, siendo mayor para el agua de red, en la cual la solubilidad de los herbicidas aumenta (ver Tabla 1.5). Por otro lado, como se mencionó anteriormente, si bien los hidrogeles absorben agua de red en menor proporción, poseen una mayor capacidad de retención de agua en estas condiciones, debido a las cargas electrostáticas. Es por ello que se puede deducir que la interacción de la matriz con el agua de red es superior a la de la matriz con el herbicida, por lo que lo libera más fácilmente.

En la Tabla 1.6 se reportan los porcentajes de liberación para ambos herbicidas en agua de red y agua destilada, luego de 15 días, para las dos concentraciones del agente entrecruzante.

**Tabla 1.6.** Porcentajes de liberación de herbicidas (%) para t = 15 días\*.

<b>Muestra</b>	<b>Medio de hinchamiento</b>	<b>Agua destilada</b>	<b>Agua de red</b>
<b>Clet0,25</b>		51,8 ± 0,7	82,2 ± 13,2
<b>Clet0,50</b>		16,8 ± 0,7	81,2 ± 1,3
<b>Sulf0,25</b>		37,0 ± 6,0	92,8 ± 0,9
<b>Sulf0,50</b>		31,9 ± 0,8	64,8 ± 4,1
* La liberación (%) se presenta como el promedio ± la desviación estándar con n = 2.			

A partir de los datos obtenidos se observó que efectivamente hay una liberación sostenida de los herbicidas en el tiempo, ya que los mismos se liberan de forma controlada en aproximadamente 15 días. Hacia el final del ensayo, para las muestras entrecruzadas con 0,25% m/v de cloruro de calcio, se observó una liberación del 40-50% del principio activo en agua destilada y del 80-90% en agua de red. Esto puede atribuirse a las sales presentes en el agua de red, las cuales como se explicó previamente, podrían facilitar la liberación de los herbicidas a través de la matriz de alginato. Es por ello que es de suma importancia conocer la composición del agua y el suelo a la hora de diseñar un sistema de liberación sostenida de agroquímicos.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que ambos herbicidas pueden vehiculizarse en una matriz de alginato con una eficiencia de encapsulación elevada, siendo mayor a 80% para la sulfentrazona y mayor a 90% para el cletodim. También cabe destacar que para los dos compuestos comerciales se obtuvo una liberación sostenida en un período de 15 días y que se alcanzó un alto grado de hinchamiento en las muestras preparadas con 0,25% m/v de cloruro de calcio. Esto es una ventaja para la aplicación deseada, ya que estos hidrogeles permiten la liberación controlada del ingrediente activo, al mismo tiempo que actúan como reservorios de agua.

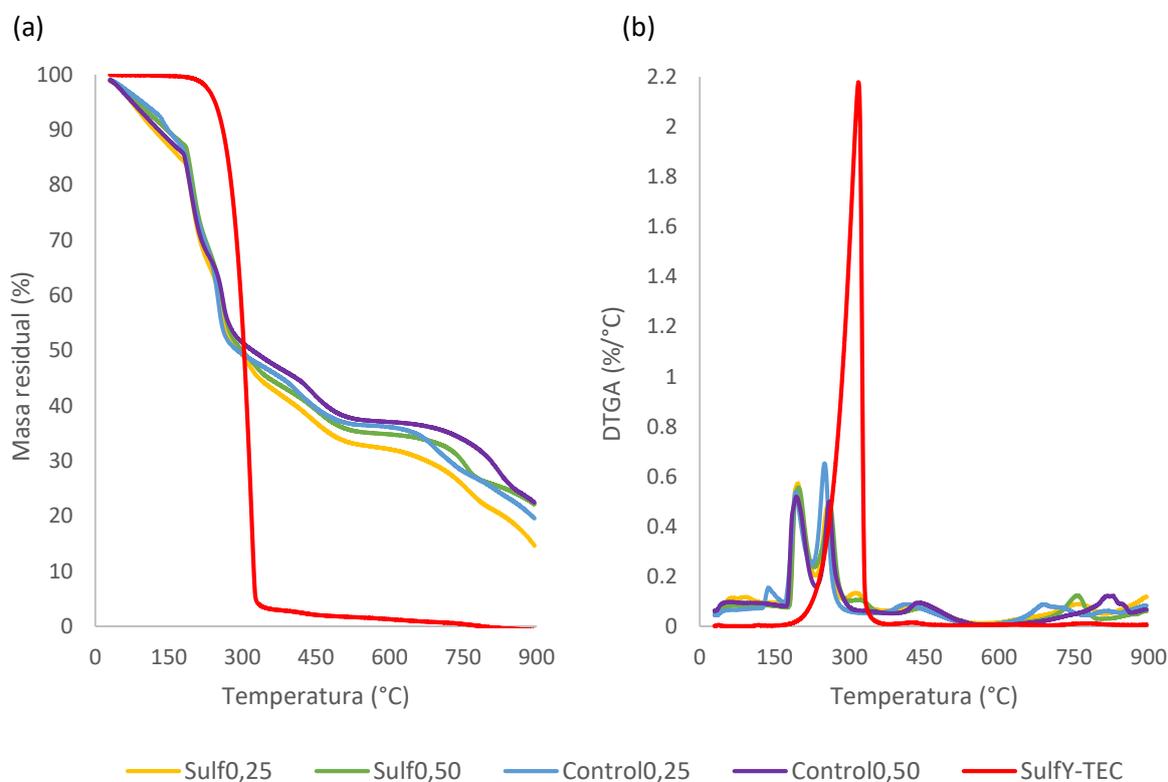
A partir de este punto y en adelante se caracterizarán de forma térmica, cualitativa y morfológica sólo las muestras con sulfentrazona. Esto se debe a que el mismo es un

herbicida pre-emergente con lo cual su aplicación a través de hidrogeles de alginato podría ser factible incorporando los mismos directamente en el suelo. Por lo contrario, el cletodim, al ser un herbicida post-emergente, debería vehiculizarse a través de cápsulas más pequeñas (microcápsulas) para poder ser aplicado en forma de spray, ya que el mismo debería utilizarse directamente sobre las hojas de las malezas ya desarrolladas, en etapa de crecimiento activo.

Para dicha caracterización se analizaron las muestras Sulf0,25 y Sulf0,50 con controles (Control0,25 y Control0,50, respectivamente).

### 1.3.2.3. Caracterización térmica (TGA)

En la Figura 1.12 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico (TGA y DTGA) de los hidrogeles de alginato con sulfentrazona y sus respectivos controles. Se incluyeron además las curvas de la sulfentrazona comercial, provista por Y-TEC, denominada SulfY-TEC.



**Figura 1.12.** Curvas de TGA (a) y DTGA (b) de los hidrogeles de alginato con y sin sulfentrazona, y del herbicida comercial.

Se puede observar que la curva de SulFY-TEC muestra una pérdida de masa significativa (95%) entre 230 - 335 °C, lo que es similar a lo reportado por Luo *et al.*<sup>52</sup>, quienes estudiaron los productos de descomposición y pirólisis térmica de la sulfentrazona en polvo. Con respecto a la curva de DTGA, la sulfentrazona muestra dos picos, a 320 y 425 °C, lo que significa que el herbicida tuvo dos etapas en el proceso de combustión, siendo la primera la principal etapa de combustión de la sulfentrazona<sup>52</sup>. En el trabajo realizado por Luo *et al.*<sup>52</sup> también se observaron dos picos, pero a 392 y 470 °C.

En el caso de los hidrogeles, los espectros de las muestras y sus controles fueron muy similares entre sí. A su vez, se puede visualizar que la cantidad de cloruro de calcio no es un parámetro significativo para la degradación térmica del material analizado, dentro de las concentraciones estudiadas en este proyecto, ya que las curvas de las muestras Sulf0,25 y Sulf0,50 no mostraron diferencias significativas entre sí, al igual que sus controles (Control0,25 y Control0,50). Todas las muestras de hidrogeles estudiadas presentaron un patrón de pérdida de peso secuencial. En primera instancia se observa una reducción asociada a la evolución de las moléculas adsorbidas de agua<sup>36</sup> con una pérdida de peso de 14 - 16% en el rango de temperatura de 30 - 180 °C. Luego se observan dos etapas bien marcadas: una pérdida de masa de 18% entre 180 - 230 °C y de 16 - 18% entre 230 - 295 °C. En ambos casos la evolución térmica se atribuye a la degradación de enlaces glicosídicos<sup>64</sup>. En el caso de los hidrogeles con herbicida, continúa con una pérdida de peso de aproximadamente 6% entre 295 y 370 °C, que puede asociarse con el proceso de descomposición de la sulfentrazona, debido a no se observa en los controles, y se asocia al pico del compuesto comercial que se encuentra a 320 °C. Entre 370 y 550 °C se observa una pérdida de peso correspondiente al 9 - 11% como consecuencia de la descomposición del compuesto intermedio (que se forma entre los 200 y 300 °C debido a la ruptura de puentes del alginato) en el producto final (óxido de sodio)<sup>36</sup>. Finalmente, a temperaturas mayores que 620 °C se observa que todas las muestras presentan una pérdida de masa del 10 - 14%, correspondiente a la última etapa de degradación térmica del alginato, que se debe a la formación de bicarbonato de sodio, dejando material carbonoso residual<sup>74</sup>.

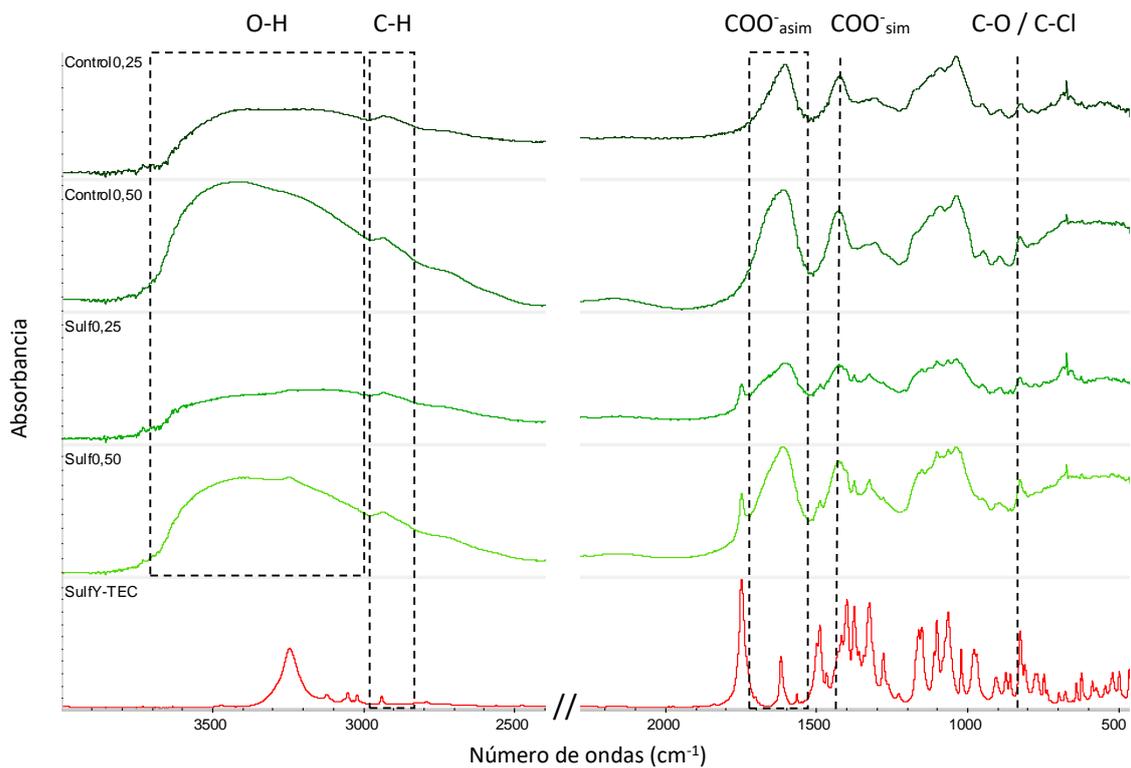
Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Tomadoni *et al.*<sup>64</sup>, dos Santos Araújo *et al.*<sup>74</sup> y Dourado Junior *et al.*<sup>36</sup> quienes estudiaron el desarrollo de hidrogeles de alginato.

De esta manera, se puede demostrar la presencia de sulfentrazona en los hidrogeles de alginato, además de presentar dichas muestras una estabilidad térmica similar a sus controles, es decir a los hidrogeles de alginato sin principio activo.

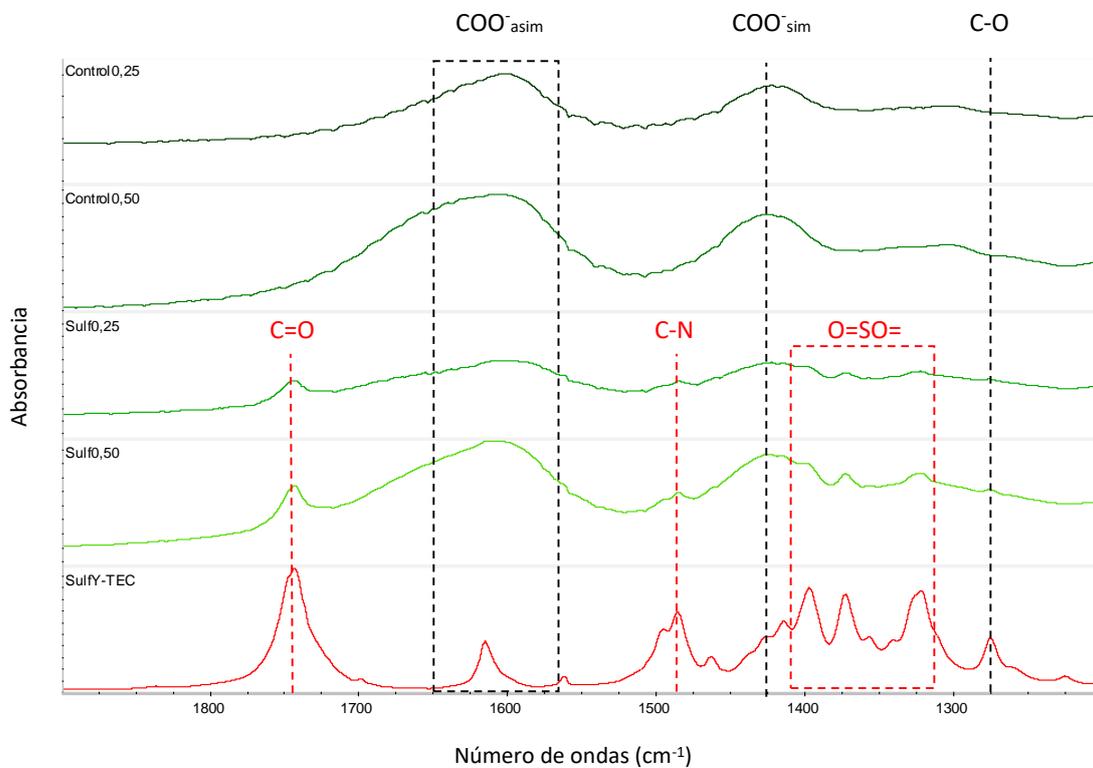
#### 1.3.2.4. Caracterización cualitativa (FTIR)

Los Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) obtenidos para las muestras Sulf0,25, Sulf0,50 y sus controles se registraron y compararon en la Figura 1.13. También se registró el FTIR del herbicida comercial provisto por Y-TEC.

En la Figura 1.14 se pueden observar los espectros en el rango  $1900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  para analizar con más detalle las diferencias existentes entre las muestras con sulfentrazona y sus controles, comparándolos con el espectro del herbicida comercial para poder confirmar su presencia en las muestras Sulf0,25 y Sulf0,50. En la misma se muestran en rojo los enlaces pertenecientes al herbicida comercial y presentes en las muestras que lo contienen.



**Figura 1.13.** Espectros FTIR completos de las muestras, sus controles y sulfentrazona comercial (Y-TEC).



**Figura 1.14.** Espectros FTIR de las muestras, sus controles y sulfentrazona comercial (Y-TEC) en el rango 1900 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

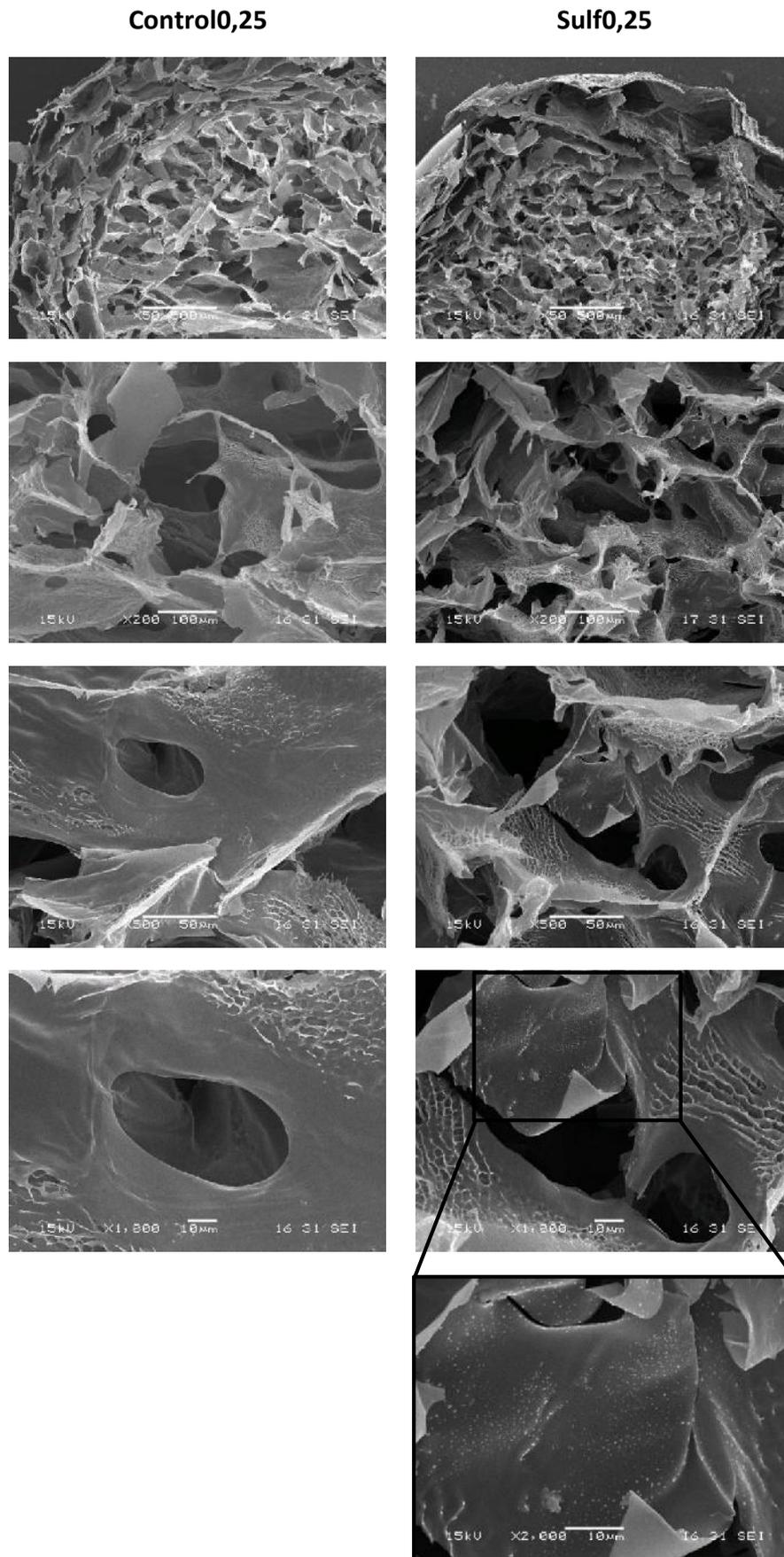
Los hidrogeles con sulfentrazona y sus controles presentaron espectros similares. Se observa una banda ancha en el rango  $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H del alginato de sodio<sup>75</sup> y entre  $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento de C-H<sup>76</sup>. También se visualiza una banda ancha característica del alginato de sodio en el rango  $1725 - 1525 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento asimétricas de  $\text{COO}^-$  y en  $1424 \text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones del estiramiento simétrico<sup>75</sup>. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el trabajo realizado por Tomadoni *et al.*<sup>64</sup>. El pico que se observa en  $821 \text{ cm}^{-1}$  se debe al enlace C-Cl proveniente de la molécula de sulfentrazona<sup>52</sup> y a la vibración de CO de grupos en una configuración de las unidades gulurónicas (pico característico del alginato de sodio que se atribuye a su estructura de sacárido)<sup>75</sup>.

En la Figura 1.14, a una longitud de onda igual a  $1743 \text{ cm}^{-1}$  se visualiza un pico característico de la sulfentrazona, que corresponde al enlace C=O, también presente en las muestras Sulf0,25 y Sulf0,50. El pico en  $1484 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace -CN, también confirmando la presencia de sulfentrazona, al igual que los picos presentes en el rango  $1450 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace O=SO=. Finalmente, el pico observado en  $1274 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del enlace C-O. Los resultados obtenidos se corresponden con los ensayos de FTIR reportados en el trabajo de Luo *et al.*<sup>52</sup>.

Como se describió, los espectros FTIR de las muestras presentan los picos y bandas características del alginato y la sulfentrazona, complementando así el análisis realizado de eficiencia de encapsulamiento, junto con el análisis termogravimétrico, mostrando que efectivamente el herbicida es encapsulado en la matriz de alginato.

#### 1.3.2.5. Caracterización morfológica (SEM)

Para la caracterización morfológica se seleccionaron solo los hidrogeles con sulfentrazona preparados con  $\text{CaCl}_2$  0,25% m/v, debido a que éstos presentaron un mayor grado de hinchamiento respecto de aquellos preparados con  $\text{CaCl}_2$  0,50% m/v. En la Figura 1.15 se presentan las micrografías SEM de la sección transversal de la muestra Sulf0,25 y su respectivo control, para la condición 1 (perlas sin secar y liofilizadas).

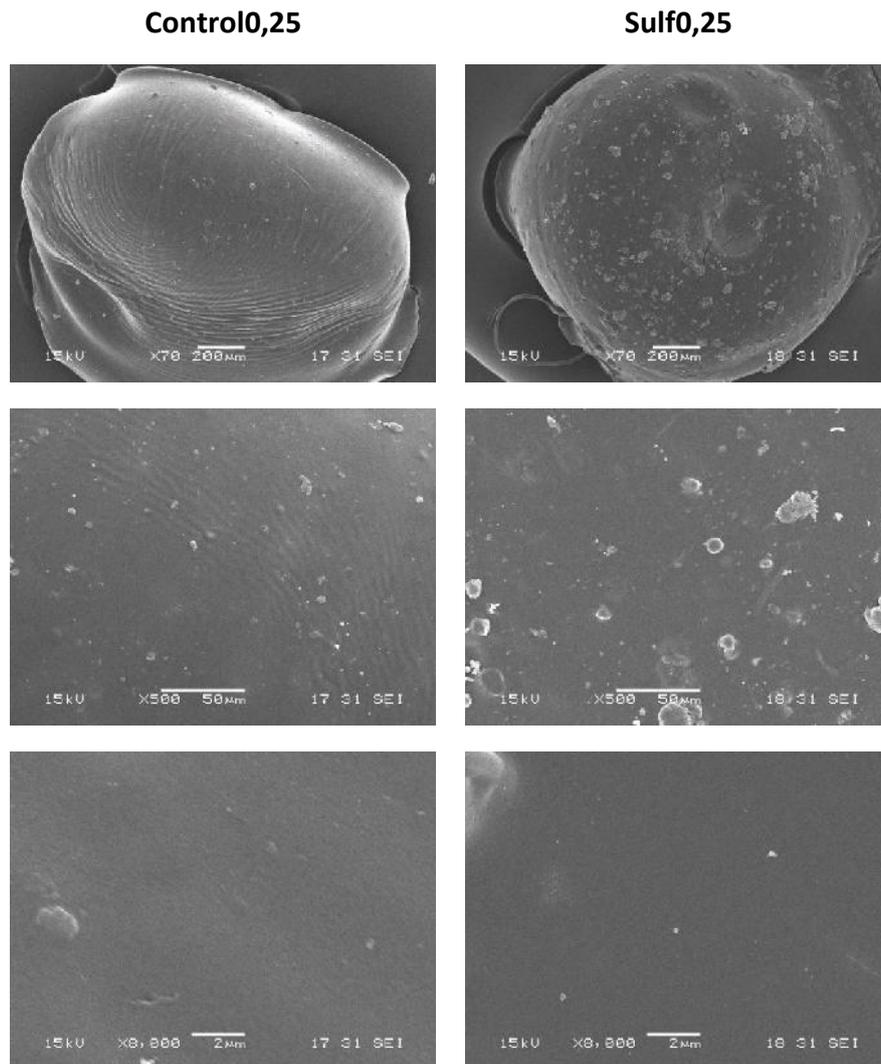


**Figura 1.15.** Micrografías SEM del interior del hidrogel Sulf0,25 y su control. Condición 1.

Se puede observar que la muestra y su control presentan estructuras similares. A grandes aumentos, en la micrografía a x1000 (y a x2000) de la muestra Sulf0,25 se visualizan puntos blancos, a diferencia del control, lo que puede deberse a la presencia del herbicida. También se ven poros más pequeños en la muestra Sulf0,25 con respecto a su control, lo que podría justificar su menor GH.

A partir de las micrografías se evaluó la morfología de los poros y la estructura de la matriz polimérica. Los hidrogeles pueden clasificarse según el tamaño de sus poros en microporosos (10 nm – 10  $\mu$ m) o macroporosos (> 10  $\mu$ m). Estos últimos presentan poros grandes y/o interconectados que les permite absorber agua rápidamente. En las micrografías se puede observar que los hidrogeles tienen estructuras macroporosas 3D, que pueden describirse como láminas irregulares conectadas entre sí. Este tipo de estructura les otorga a los hidrogeles una capacidad de absorción y retención de agua en un corto período de tiempo, lo que representa una ventaja con respecto al control de humedad de suelos agrícolas. La morfología del material es sumamente importante para el comportamiento de hinchamiento<sup>64</sup>.

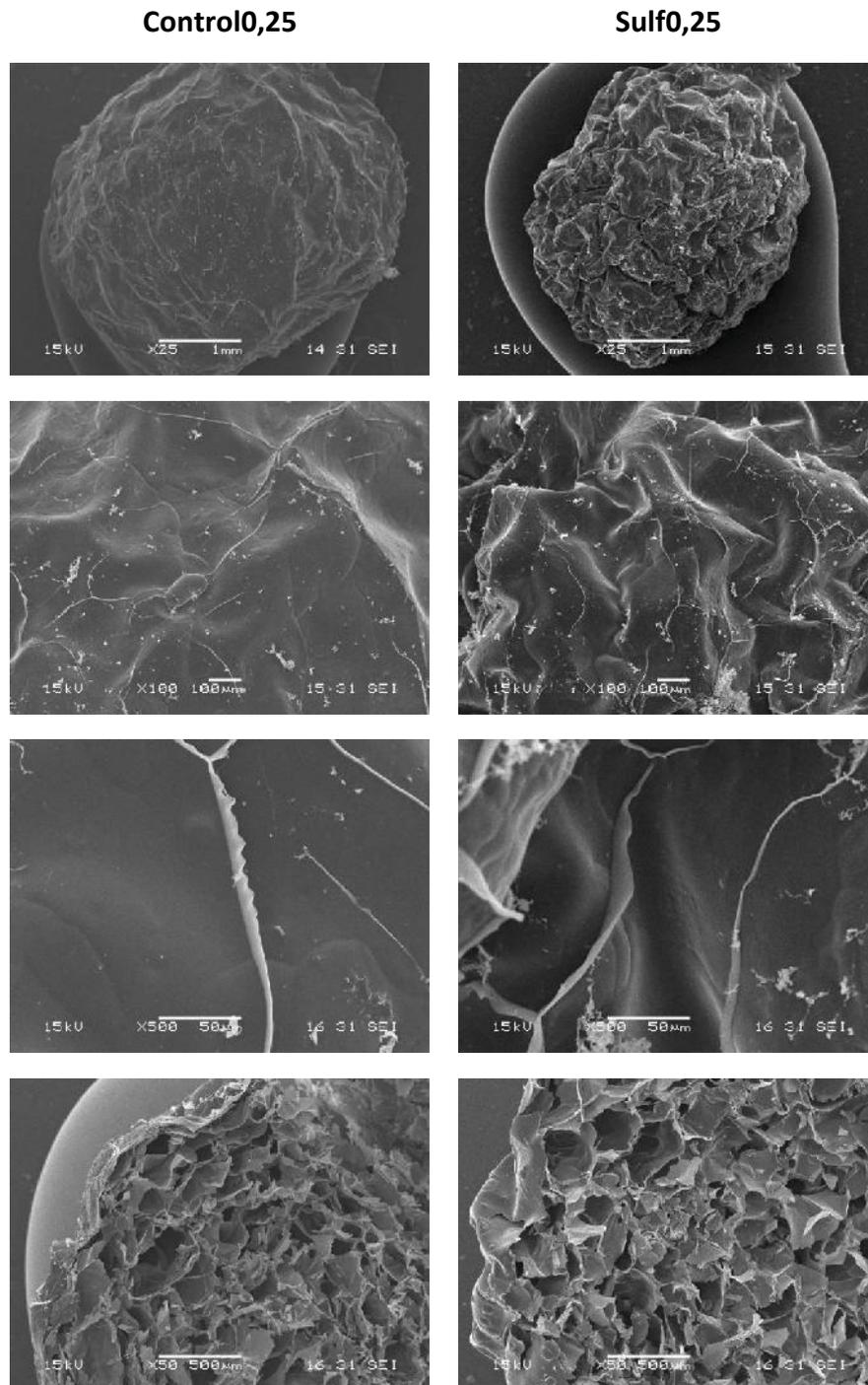
En la Figura 1.16 se muestran las micrografías SEM del exterior del hidrogel Sulf0,25 y su control, para la condición 2 (perlas luego del secado a temperatura ambiente).



**Figura 1.16.** Micrografías SEM del exterior del hidrogel Sulf0,25 y su control. Condición 2.

Se puede observar que la muestra y su control presentan superficies lisas y similares entre sí, lo que evidencia que el herbicida no se encuentra en la capa externa, por lo menos no en una cantidad significativa. Las partículas claras que se perciben en la superficie pueden ser cristales de cloruro de calcio, que no se eliminaron completamente luego del lavado de las perlas. Por otro lado, se midió el diámetro de las muestras utilizando el programa ImageJ, obteniendo para ambas muestras diámetros similares, entre 1,4 y 1,5 mm. Cuando los hidrogeles se secan, la red hinchada se colapsa por lo que el gel seco presenta un tamaño mucho menor al del gel hinchado<sup>25</sup>.

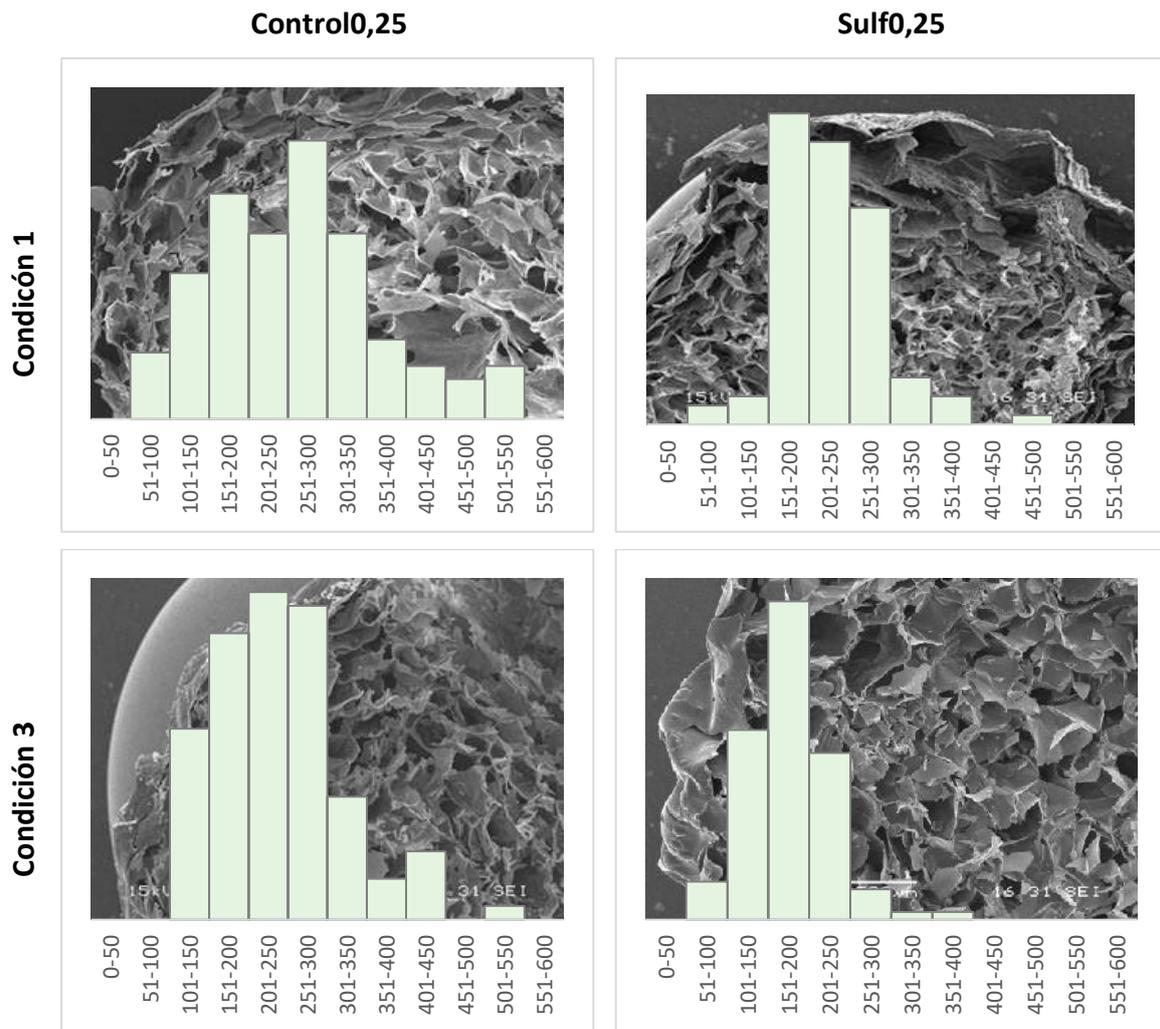
En la Figura 1.17 se presentan las micrografías SEM de la muestra y su control para el exterior e interior, en la condición 3 (perlas secadas a temperatura ambiente, hinchadas por 24 h en agua destilada y luego liofilizadas).



**Figura 1.17.** Micrografías SEM del exterior e interior del hidrogel Sulf0,25 y su control. Condición 3.

En ambas muestras se observa una superficie rugosa y nervaduras. Utilizando el programa ImageJ se midió el diámetro de las muestras, obteniendo un promedio de 3,4 mm para Sulf0,25 y de 4,1 mm para Control0,25. Es importante resaltar que a pesar de que las muestras secas (condición 2) presentaron un tamaño similar, una vez rehidratadas, el control presentó un tamaño mayor a la muestra con sulfentrazona. Esto coincide con los resultados obtenidos previamente para el grado de hinchamiento, en donde se demostró que los controles absorben un mayor porcentaje de agua que las muestras con herbicida. Como se puede observar en las micrografías, la muestra Sulf0,25 presenta una estructura más colapsada que su respectivo control, lo que es congruente con lo mencionado. Por otro lado, luego de comparar los tamaños de la muestra Sulf0,25 para la condición 1 (3,3 mm) y la condición 3 (3,4 mm), se puede afirmar que los hidrogeles retoman su tamaño original cuando se rehidratan luego de secarse.

Implementando el programa ImageJ se obtuvo la distribución de diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) para la muestra Sulf0,25 y su control, en las condiciones 1 y 3. En la Figura 1.18 se muestran los histogramas obtenidos.



**Figura 1.18.** Histogramas de diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) para los hidrogeles Sulf0,25 y Control0,25 en las condiciones 1 y 3.

A partir del análisis de los resultados es evidente que los hidrogeles recuperan su porosidad luego del secado e hinchamiento en agua destilada, lo que representa una ventaja como potenciales acondicionadores de suelos agrícolas al tener en cuenta que los mismos pueden responder a ciclos de hinchamiento/deshinchamiento sin alterar su estructura. Las estructuras de los hidrogeles en ambas condiciones son similares, obteniéndose una mayor distribución de tamaño de poro para las muestras control. Debe tenerse en cuenta que al crio-fracturar las muestras se pudo haber modificado en cierta medida la forma de los poros, lo que dificultó la medición de los mismos.

Las estructuras internas obtenidas para las condiciones 1 y 3 son consistentes con los resultados reportados en el trabajo realizado por Tomadoni *et al.*<sup>64</sup> en el que se

desarrollaron hidrogeles de alginato de sodio entrecruzados con cloruro de calcio, sin la incorporación de herbicidas. En dicho trabajo se obtuvo también una estructura similar de láminas interconectadas. Es por ello, que se puede decir que la incorporación de herbicidas, en la cantidad estudiada en el presente proyecto, no afecta de manera significativa a la estructura interna de los hidrogeles. Sin embargo, la presencia de la sulfentrazona si afecta el tamaño de las perlas y sus poros, obteniéndose hidrogeles con una estructura más colapsada que los controles sin el ingrediente activo y, por ende, un menor GH.

#### 1.4. Conclusiones

En el presente capítulo se estudió la formación y caracterización de sistemas de liberación controlada de herbicidas. Los hidrogeles basados en alginato de sodio entrecruzados con cloruro de calcio se obtuvieron de forma exitosa, a partir de un procedimiento simple de gelación iónica, de bajo costo, obteniendo un material 100% de origen natural y compatible con las prácticas agrícolas sustentables. Este material permite la vehiculización de herbicidas como sulfentrazona y cletodim, obteniendo una elevada eficiencia de encapsulamiento del ingrediente activo (mayor al 80%), siendo esta variable significativamente afectada por el herbicida encapsulado y no por la concentración de cloruro de calcio empleada para su entrecruzamiento.

Se demostró que las perlas obtenidas son matrices eficientes para la liberación sostenida de los herbicidas estudiados, resultando en una liberación mayor al 80% para el cletodim y mayor al 90% para la sulfentrazona luego de 15 días, ambos para una concentración de cloruro de calcio de 0,25% m/v y en agua de red. La liberación sostenida de principios activos podría mitigar los efectos negativos del uso tradicional de herbicidas en el sector agrícola.

Por otro lado, se observó un grado de hinchamiento notable principalmente en las muestras con sulfentrazona y  $\text{CaCl}_2$  0,25% m/v, siendo mayor a 2500%, tanto en agua de red como en agua destilada. Para la misma concentración de cloruro de calcio y el herbicida cletodim se obtuvo un alto GH, aunque menor que en las muestras con

sulfentrazona (mayor a 950% en agua destilada y mayor a 1420% en agua de red). Es importante remarcar que, debido a que la capacidad de absorción de agua de estos materiales se encuentra en el rango 950 - 2700%, se los puede clasificar como hidrogeles superabsorbentes (SA), siendo éstos muy adecuados para actuar como depósitos de agua para aplicaciones agrícolas, que fue uno de los objetivos planteados en el presente trabajo. También resultan ser altamente competitivos con los hidrogeles comerciales por ser amigables con el medio ambiente. Por otro lado, el medio de hinchamiento resultó ser otra variable significativa para el GH, por lo que es importante realizar ensayos con el medio al cual van a estar expuestos los hidrogeles debido a que podría variar su comportamiento de hinchamiento con respecto a los medios utilizados en este trabajo.

También fue posible realizar una caracterización térmica (TGA), cualitativa (FTIR) y morfológica (SEM), principalmente para las muestras con sulfentrazona. A partir de los TGA y FTIR se verificó la encapsulación del herbicida en la matriz de alginato, debido a que las muestras presentaron, en ambos ensayos, características de los compuestos comerciales y del resultado de la unión de los mismos. El análisis morfológico también evidenció la presencia del herbicida en las muestras, observándose pequeñas partículas que no se evidencian en los hidrogeles sin sulfentrazona. Si bien la presencia del agroquímico, en la cantidad evaluada en este proyecto, no modificó en gran medida la estructura interna de las muestras, sí se observó una variación en el tamaño de las mismas y una estructura más colapsada con respecto a sus controles, coincidente con los resultados obtenidos previamente para grado de hinchamiento.

# Capítulo 2

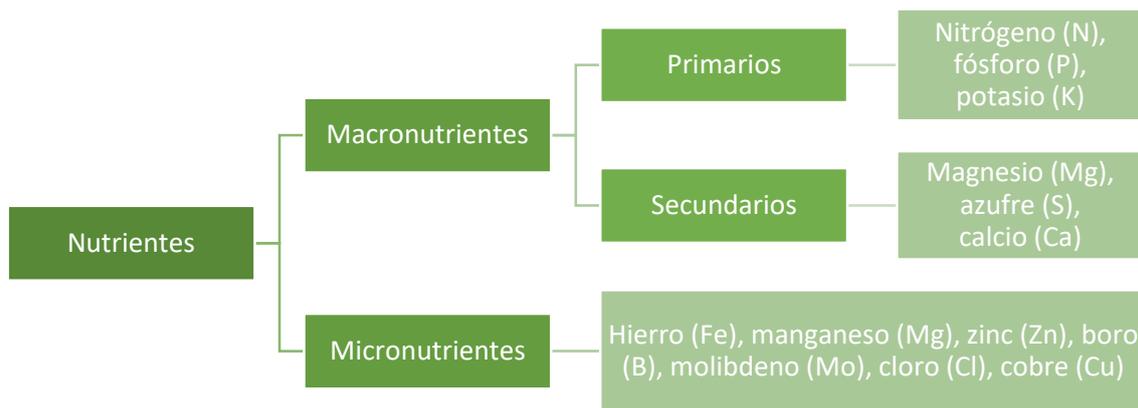
---

Liberación sostenida de fertilizantes

## 2.1. Introducción

El crecimiento poblacional mundial, con el consecuente aumento de la demanda de alimentos y la necesidad de maximizar la producción, llevó a un enorme incremento en la utilización de fertilizantes de síntesis química<sup>77</sup>. Los fertilizantes se definen como cualquier material sólido o líquido, natural o sintético, agregado al suelo para suministrar uno o más nutrientes esenciales para el correcto desarrollo y crecimiento de una planta. Es decir, son materiales que entregan los elementos esenciales que el sustrato no provee. En un sentido más amplio, son productos que mejoran los niveles de los nutrientes disponibles y/o las propiedades químicas y físicas del suelo, mejorando directa o indirectamente el crecimiento, rendimiento y calidad de la planta<sup>78</sup>. Su uso es esencial en la productividad de los suelos de cultivo dado que las plantas toman los nutrientes de los mismos para sus procesos biológicos y éstos deben reponerse antes del siguiente cultivo<sup>79</sup>. Un adecuado suministro de nutrientes es un factor indispensable en la búsqueda de una alta productividad en cualquier explotación agropecuaria, más aún en cultivos ubicados en suelos sin la capacidad natural para suministrarlos<sup>80</sup>.

Los fertilizantes pueden clasificarse según su origen en orgánicos, formados por desechos y residuos de animales y plantas, e inorgánicos, es decir, compuestos químicos sintetizados artificialmente por el hombre. Los avances en los procesos de síntesis de fertilizantes inorgánicos desde fines del siglo XIX y hacia mediados del XX han permitido aumentar considerablemente la producción de los cultivos, estimándose que en la actualidad la contribución de los fertilizantes comerciales en los rendimientos de los cultivos es aproximadamente de un 30 - 50%<sup>49</sup>. Por otro lado, los nutrientes que proveen los fertilizantes se dividen, según la FAO, en dos grandes grupos: los macronutrientes, a su vez divisibles en nutrientes primarios y secundarios, y los micronutrientes, necesarios en grandes, intermedias y pequeñas cantidades, respectivamente. Estos últimos son parte de las sustancias claves en el crecimiento de la planta, comparables con las vitaminas en la nutrición humana<sup>49,81</sup>. En la Figura 2.1 se muestra la clasificación de los nutrientes utilizados como fertilizantes.



**Figura 2.1.** Clasificación de los nutrientes presentes en los fertilizantes.

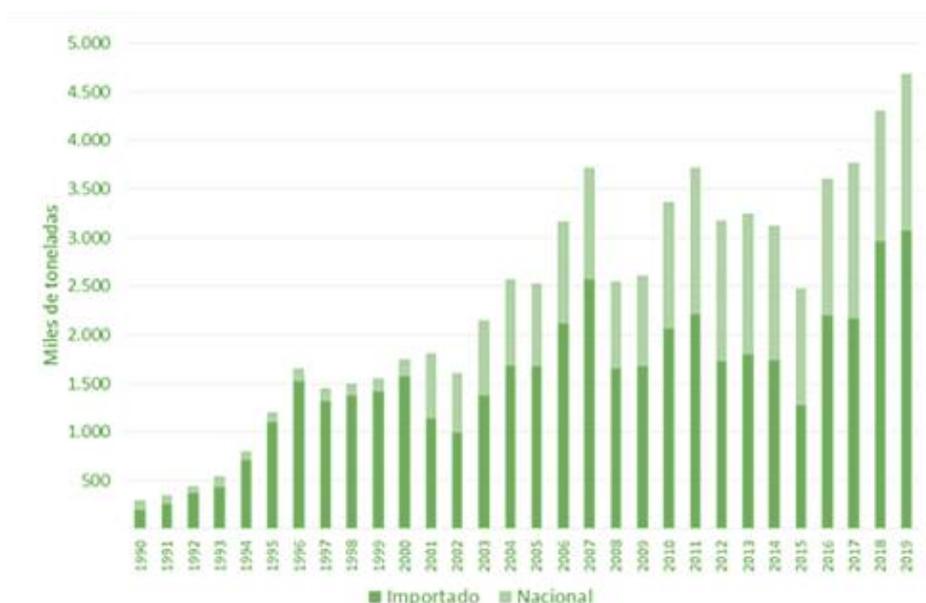
A continuación, se detallan los macronutrientes primarios (N, P y K) y sus principales funciones en los cultivos:

- 🌿 **Nitrógeno (N):** es el principal constituyente de la enzima *rubisco*, responsable del fenómeno de fotosíntesis en las plantas, siendo así fundamental en los procesos de desarrollo y crecimiento de los cultivos. Es esencial para la formación de ácidos nucleicos, proteínas, nucleoproteínas, enzimas y aminoácidos, así como de las paredes celulares y clorofila en los vegetales<sup>82</sup>.
- 🌿 **Fósforo (P):** es esencial para la fotosíntesis, la diferenciación de las células y para el desarrollo de los tejidos que forman los puntos de crecimiento de la planta. Promueve el desarrollo radical y ayuda a desarrollar resistencia a enfermedades<sup>49,81</sup>.
- 🌿 **Potasio (K):** activa más de 60 enzimas, jugando un papel fundamental en la síntesis de carbohidratos y proteínas, y fomentando la fotosíntesis. Mejora el régimen hídrico de la planta y aumenta su tolerancia a sequías, heladas y salinidad, por lo que sufren menos de enfermedades<sup>49,81</sup>.

N, P, K y el agua son considerados como los principales factores limitantes del crecimiento, desarrollo y rendimiento económico de los cultivos. Se ha reportado que bajos niveles de estos nutrientes tiene como consecuencia bajas tasas de fotosíntesis y un lento proceso de expansión de la hoja<sup>81</sup>. Aplicando los fertilizantes en forma oportuna y racional se logra mantener la fertilidad de los suelos y asegurar el uso más

eficaz de los mismos y especialmente del agua. Estas son consideraciones muy importantes cuando las lluvias son escasas o cuando los cultivos tienen que ser irrigados<sup>83,84</sup>. Sin embargo, sólo basta con que uno de los nutrientes necesarios sea escaso para que el crecimiento de las plantas se limite, reduciendo considerablemente los rendimientos de los cultivos<sup>84</sup>.

El fertilizante es un insumo fundamental para lograr rendimiento, calidad, rentabilidad y sustentabilidad de los cultivos, y la experiencia de los últimos años lo demuestra<sup>85</sup>. Según información de la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos (CIAFA), en las últimas tres décadas el consumo de fertilizantes en Argentina se incrementó más de 10 veces, pasando de 300 mil toneladas en 1990 a 4,6 millones de toneladas en 2019, marcando un récord histórico en nuestro país. La importante expansión del área agrícola, la intensificación tecnológica en las técnicas productivas, sumada a la mayor producción relativa de trigo y maíz en las últimas campañas (estos cultivos presentan el mayor uso de fertilizantes por ha implantada) han producido un importante impacto en el mercado de fertilizantes, aumentando fuertemente la demanda y, con ella, las importaciones de estos insumos indispensables para la actividad agrícola<sup>85</sup>. En la Figura 2.2 se muestra la evolución del consumo de fertilizantes en Argentina, tanto de origen nacional como importado.



**Figura 2.2.** Evolución del consumo de fertilizantes en Argentina. Adaptada de Terré and Treboux<sup>85</sup>.

Del total de los fertilizantes utilizados en el 2019, prácticamente el 56% corresponde a productos nitrogenados, el 37% a fosfatados y 2% a potásicos. El 5% restante se divide en productos azufrados y micronutrientes<sup>85,86</sup>.

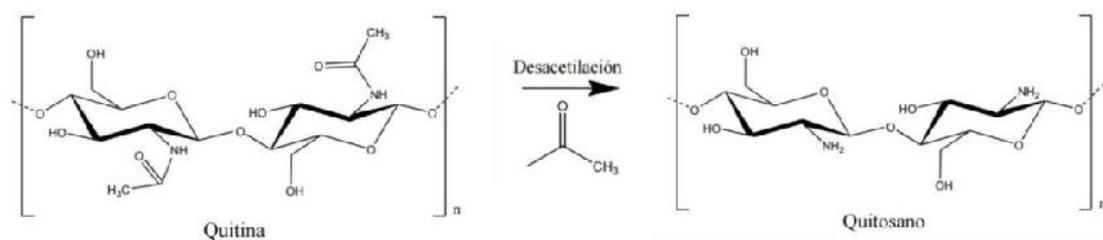
El nitrógeno es uno de los nutrientes más importantes en los fertilizantes. La fuente principal de nitrógeno para las plantas es la mineralización de la materia orgánica del suelo, a partir de la cual se forman nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Entre las fuentes disponibles en el mercado argentino se encuentran el amoníaco anhidro (82% N), la urea (46% N), el nitrato de amonio (34% N), el líquido UAN (Urea – Nitrato de amonio) (30% N), el nitrato de amonio calcáreo o CAN (27% N) y el sulfato de amonio (21% N). Los fertilizantes fosforados, como el fosfato diamónico o monoamónico, también aportan este nutriente, pero en menor proporción.

En Argentina, las regiones semiárida y sub-húmeda pampeana se caracterizan por la deficiente cantidad de nitrógeno, por lo que el nitrógeno orgánico y los nitratos son las formas fundamentales a tener en cuenta en la productividad de los cultivos<sup>82</sup>. Sin embargo, la eficiencia en el uso de nitrógeno es muy baja. Más del 50% se pierde por lixiviación en forma de nitratos solubles en agua, en emisiones gaseosas de amonio y óxidos de nitrógeno, y en la incorporación en la materia orgánica del suelo<sup>13,87</sup>. Esto obliga a aplicar más fertilizante del necesario para compensar las pérdidas y a realizar fraccionamientos para su aplicación<sup>81</sup>. No obstante, como se mencionó anteriormente, el uso excesivo o inadecuado de fertilizantes provoca un aumento de la contaminación<sup>22</sup>. Se estima que la agricultura es responsable de la emisión de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) en un 67, 33 y 25% de las emisiones totales, respectivamente. Éstos son gases de efecto invernadero que tienen un gran número de efectos negativos sobre el medio ambiente. Entre ellos se destacan la eutrofización de ecosistemas, la disminución del ozono estratosférico, la producción de ozono troposférico, la acidificación de las precipitaciones y el calentamiento global<sup>88</sup>. Desde la perspectiva ambiental el nitrógeno también está involucrado en la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, debido a la lixiviación y escurrimiento de nitratos<sup>82</sup>. La presencia de nutrientes como el nitrógeno en las aguas

subterráneas puede afectar negativamente sus atributos biológicos debido a su toxicidad y capacidad de bio-acumulación en la cadena alimentaria<sup>89</sup>.

Se considera que un fertilizante ideal debería tener como mínimo un alto porcentaje de recuperación, un mínimo impacto negativo sobre el medio ambiente y que una sola aplicación del producto sea suficiente para cubrir los requerimientos nutricionales durante el período completo de cultivo. Los fertilizantes de liberación controlada (FLC) son una tecnología que cumple con estas tres características en una medida considerable<sup>88</sup>. Se caracterizan por contener nutrientes de forma que la disponibilidad de los mismos sea significativamente más larga que fertilizantes de disponibilidad inmediata como el nitrato de amonio, urea y fosfato monoamónico, entre otros<sup>81</sup>.

Al igual que los herbicidas, los fertilizantes pueden ser vehiculizados en matrices poliméricas. En el presente capítulo se evaluó la liberación controlada de fertilizantes nitrogenados, específicamente nitrato de potasio, encapsulados en hidrogeles a base de alginato de sodio y quitosano. El quitosano es un polímero catiónico lineal constituido por unidades de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina distribuidas al azar, que se obtiene por la desacetilación parcial en medio alcalino de la quitina<sup>90</sup> (ver Figura 2.3). Este último es un polímero natural que se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza y, después de la celulosa (materia base del papel), es el segundo polisacárido en abundancia. Sus fuentes principales son el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos y algas, entre otros. Sin embargo, la producción industrial de este biomaterial se basa en el tratamiento de caparazones de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos y krill) debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las plantas procesadoras de estas especies<sup>91</sup>.

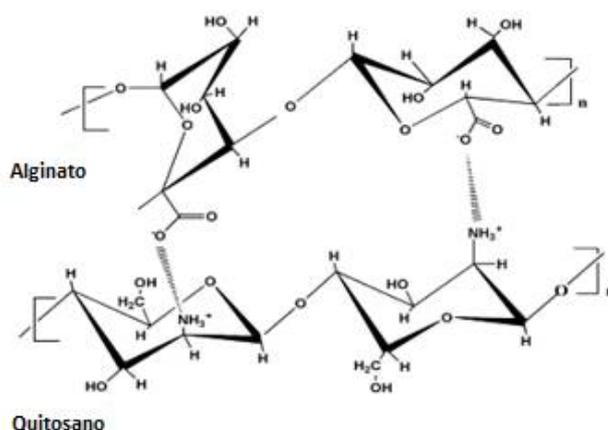


**Figura 2.3.** Obtención de quitosano a partir de la quitina<sup>92</sup>.

El quitosano presenta efecto antifúngico, antibacteriano y antiviral. Se ha reportado que causa la inhibición del crecimiento de hongos patógenos tales como *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, *Colletotrichum gleosporoides* y *Rhizopus stolonifer*, posee acción antibacteriana contra bacterias del tipo *Xanthomonas*, *Pseudomonas syringae*, *Agrobacterium tumefaciens* y *Erwinia carotovora*, y también es capaz de inactivar la replicación de virus y viroides. Adicionalmente, actúa como **elicitador**, es decir que presenta la capacidad de inducir los mecanismos de defensa innatos en las plantas. El uso de elicitores se está convirtiendo en una herramienta muy atractiva y ecológica que podría proporcionar alternativas eficientes al uso de pesticidas químicos para mejorar la resistencia de los cultivos agrícolas y para el manejo de enfermedades de plantas, reduciendo así sus impactos ambientales negativos<sup>93</sup>.

En los últimos años, los materiales basados en quitosano han sido uno de los biomateriales más investigados en los campos de la medicina, farmacéutica y agricultura. Los grupos funcionales que presentan estos polímeros pueden ser modificados químicamente ampliando el abanico de propiedades y aplicaciones. Por ejemplo, la principal limitación del uso de quitosano para aplicaciones farmacéuticas es su baja solubilidad en soluciones acuosas y medio fisiológico, por lo que generalmente se disuelve en medio ácido suave por protonación de sus grupos amino. La modificación de su grupo amino primario permite obtener carboximetil-quitosanos, trimetil-quitosanos o alquil-quitosanos, solubles en agua<sup>94</sup>.

Los polímeros que poseen carga, o la adquieren bajo determinadas condiciones de pH, son capaces de formar complejos polielectrolitos (PEC) mediante interacciones electrostáticas. Como se mencionó anteriormente, el quitosano es un polímero catiónico, mientras que el alginato de sodio es un polímero aniónico, por lo que son compatibles para dar lugar a un entrecruzamiento físico. La formación del PEC, en este caso, se produce a partir de la fuerte interacción electrostática entre los grupos amino del quitosano ( $-\text{NH}_3^+$ ) y carboxilato del alginato ( $-\text{COO}^-$ )<sup>95</sup> (ver Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Interacciones moleculares en estructuras autoensambladas de PEC basados en alginato de sodio y quitosano<sup>95</sup>.

Los hidrogeles de quitosano y alginato pueden prepararse con un núcleo de quitosano rodeado por una película de quitosano-alginato, al gotear la solución de quitosano en la de alginato. Por el contrario, puede obtenerse un núcleo de alginato goteando la solución de alginato en la de quitosano<sup>96</sup>. Se ha descubierto que el quitosano puede unirse de forma rápida a la superficie de la gota de alginato, sin embargo, su difusión en el interior del núcleo se limita. Para aumentar la estabilidad del complejo quitosano-alginato se incorpora cloruro de calcio a la solución de quitosano, para la gelificación del alginato. La presencia de iones calcio aumenta la capacidad del hidrogel para unirse al quitosano, por lo que este último se une más rápido y en mayor medida con concentraciones crecientes de  $\text{CaCl}_2$ . La presencia de sal de calcio da como resultado la formación de un gel más poroso que permite la difusión del quitosano. Esto resulta de la competencia de la reacción de gelificación y el complejo polielectrolítico<sup>96</sup>.

El objetivo del presente capítulo fue la preparación y evaluación de sistemas de liberación controlada de nitrato de potasio a partir de hidrogeles basados en alginato de sodio y quitosano, aprovechando así las propiedades de estos polímeros de origen natural. De la misma forma que para los herbicidas, los hidrogeles se sintetizaron mediante gelación ionotrópica y la liberación se analizó mediante espectroscopía UV-vis.

## 2.2. Materiales y métodos

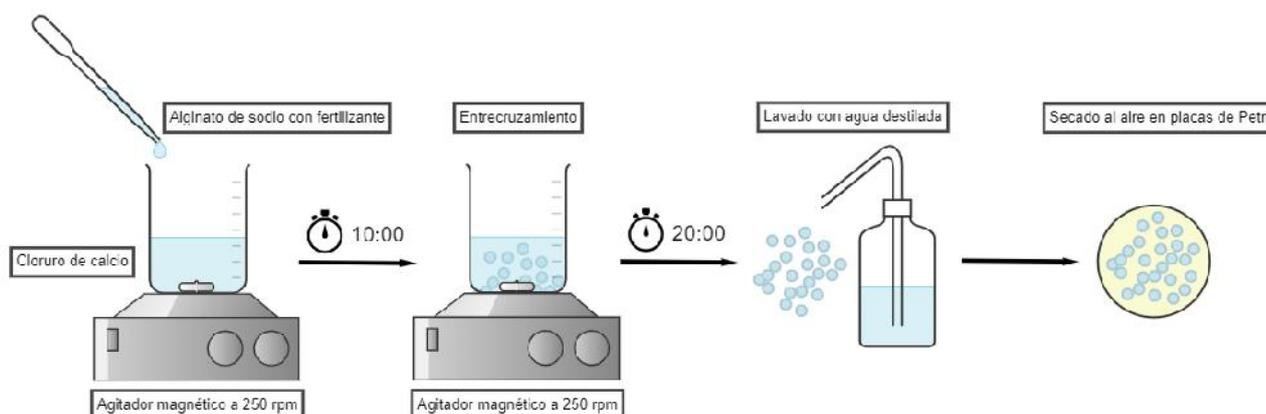
### 2.2.1. Materiales

El alginato de sodio fue comprado en Química Bolívar (Argentina), el cloruro de calcio de Biopack (Argentina), el nitrato de potasio en Cicarelli (Argentina) y el quitosano comercial con un PM de 223 kDa y un grado de desacetilación (GD) de 85% fue comprado en Parafarm (Argentina).

### 2.2.2. Obtención de hidrogeles a partir de polímeros naturales

#### 2.2.2.1. Hidrogeles de alginato de sodio y nitrato de potasio

Los hidrogeles se obtuvieron mediante gelación iónica, a partir del goteo de una solución de alginato de sodio 3% m/v y nitrato de potasio 0,5% m/v en una solución de cloruro de calcio 0,5% m/v. Las perlas permanecieron en agitación constante a 250 rpm durante 20 minutos. Luego, se filtraron, se lavaron con agua destilada para remover el exceso de solución de cloruro de calcio y se secaron a temperatura ambiente hasta peso constante para proceder con su caracterización (ver Figura 2.5).



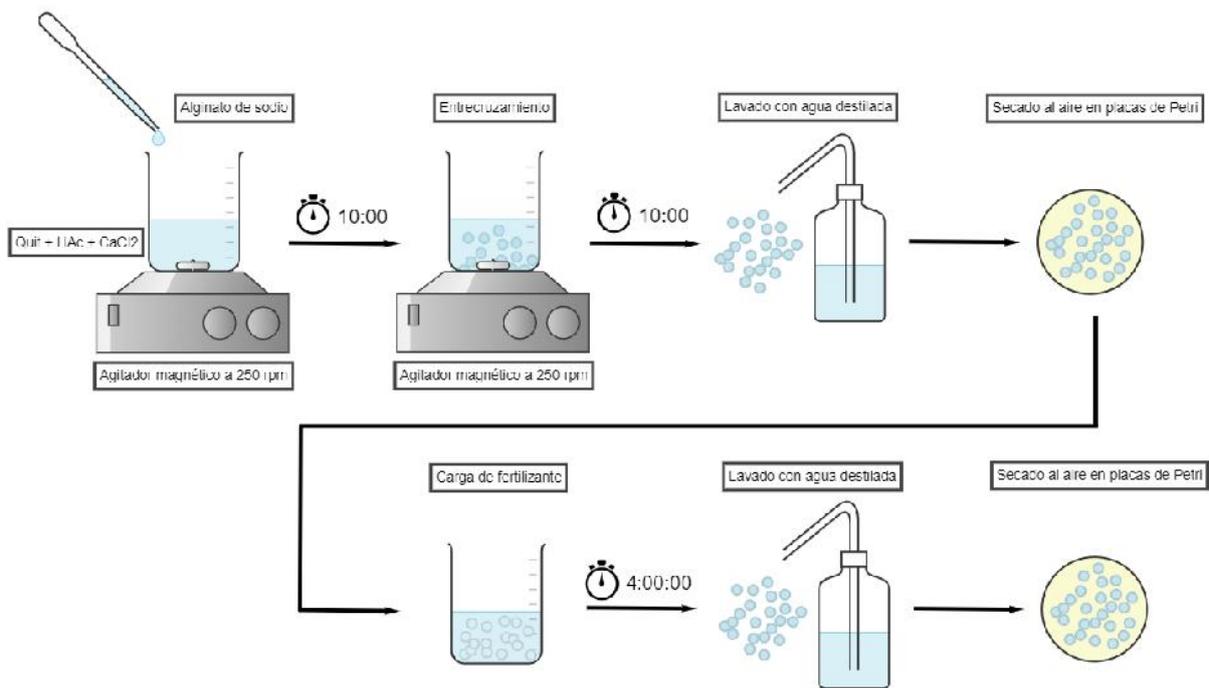
**Figura 2.5.** Esquema de producción de hidrogeles de alginato de sodio con fertilizante mediante gelación ionotrópica.

#### 2.2.2.2. Hidrogeles de alginato de sodio/quitosano

Se evaluó la obtención de hidrogeles de alginato de sodio entrecruzados con quitosano. Para ello, se preparó una solución de alginato de sodio 2% m/v y, utilizando una pipeta

Pasteur, se goteó sobre una solución de quitosano de bajo PM de 4% m/v (disuelta en ácido acético 1% v/v) y cloruro de calcio 0,1% m/v. Las concentraciones de alginato, quitosano, ácido acético y cloruro de calcio fueron optimizadas previamente por Marina Pascual, Ing. en Materiales, en CoMP durante el desarrollo de su proyecto final de grado.

Las perlas formadas permanecieron en agitación constante a 250 rpm durante 10 minutos. Luego se filtraron y se secaron a temperatura ambiente hasta peso constante. La carga del ingrediente activo se llevó a cabo sumergiendo 0,5 g de muestra seca ( $M_0$ ) en 50 mL de solución de nitrato de potasio durante 4 horas, evaluando dos concentraciones diferentes de  $\text{NO}_3^-$  (2500 y 5000 ppm). Luego las perlas se filtraron, enjuagaron y pesaron ( $M_f$ ). Las mismas se dejaron secar a temperatura ambiente hasta peso constante y, finalmente, se registró su peso seco ( $M_u$ ). En la Figura 2.6 se muestra la esquematización del proceso descrito.



**Figura 2.6.** Esquema de producción de hidrogel de alginato de sodio y quitosano mediante gelación ionotrópica, y carga con fertilizante.

En la Tabla 2.1 se detallan los valores de las variables para las muestras obtenidas descritas en las Secciones 2.2.2.1 y 2.2.2.2.

**Tabla 2.1.** Descripción de las muestras obtenidas.

Muestra	Alginato (% m/v)	Quitosano (% m/v)	KNO <sub>3</sub> (% m/v)	CaCl <sub>2</sub> (% m/v)	t <sub>agitación</sub> (min)	Solución de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)
AlgN	3	0	0,5	0,5	20	0
AlgQuit2500	2	4	0	0,1	10	2500
AlgQuit5000	2	4	0	0,1	10	5000

### 2.2.3. Método espectrométrico ultravioleta selectivo

Las medidas de absorbancia UV a 220 nm permiten la determinación de nitratos que son absorbentes a dicha longitud de onda. Debido a que la materia orgánica también puede absorber a esa longitud de onda, se realizó una segunda lectura a 275 nm para obtener una medida relativa únicamente a los nitratos, es decir, para determinar la interferencia. Para ello, cada 5 mL de muestra se incorporó 0,1 mL de solución de ácido clorhídrico (HCl) 1 mol/L. Finalmente, para las muestras y los patrones se restó 2 veces la absorbancia obtenida a 275 nm a la lectura a 220 nm para obtener la absorbancia debida a los NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y construir la curva de calibración de la cual se obtiene la concentración de la muestra. Es importante considerar que este método puede utilizarse si la muestra no contiene una cantidad apreciable de materia orgánica (es decir aguas naturales no contaminadas y suministros de agua potable) y si la concentración de nitratos es mayor a 10 mg/L.

### 2.2.4. Determinación de la curva de calibración

Previo a la obtención de las muestras se realizó la curva de calibración del fertilizante midiendo la absorbancia a 220 y 275 nm de soluciones con distintas concentraciones de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA). A partir de ello, se obtuvo la Ecuación 2.1.

$$A_{220nm} = 0,0427 [\text{NO}_3^-] + 0,1122 \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] corresponde a la concentración de nitratos en ppm. En la Figura AII.3 del Anexo II se muestra la curva de calibración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### 2.2.5. Determinación de la carga de fertilizante y grado de hinchamiento (GH)

La carga del ingrediente activo para los hidrogeles de alginato/quitosano se calculó a partir de la Ecuación 2.2, de acuerdo con Perez y Francois<sup>35</sup>.

$$\text{Carga} \left( \frac{\text{mg de KNO}_3}{\text{g de hidrogel seco}} \right) = \left( \frac{M_u - M_o}{M_o} \right) * 1000 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde  $M_o$  y  $M_u$  son las masas de los hidrogeles secos antes y después de la carga de fertilizante, respectivamente, expresadas en gramos.

El grado de hinchamiento (GH) se determinó, al igual que en el capítulo de herbicidas, a partir de la Ecuación 1.5. Sin embargo, en este caso, el GH se evaluó sumergiendo los hidrogeles de alginato/quitosano por 4 horas en soluciones de  $\text{NO}_3^-$  de 2500 y 5000 ppm.

### 2.2.6. Determinación de liberación de fertilizantes

Para determinar la cinética de liberación se colocaron 0,1 gramos de cada muestra seca en 50 mL de agua destilada. Para distintos tiempos  $t$  se retiró un mililitro de sobrenadante para medir su absorbancia en un espectrofotómetro UV-VIS y relacionarla con la cantidad de nitratos utilizando la Ecuación 2.1. Debido a que la extracción de parte del sobrenadante puede provocar modificaciones en lecturas posteriores, se prepararon varios recipientes con muestras para la liberación. Este procedimiento también se realizó en agua de red para estudiar la influencia del medio en la liberación del fertilizante. Finalmente, la liberación se calculó a partir de la Ecuación 2.3.

$$\text{Liberación (\%)} = \left( \frac{\text{masa liberada de NO}_3^-}{\text{masa total de NO}_3^-} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 2.3})$$

## 2.3. Resultados y discusión

### 2.3.1. Hidrogeles de alginato de sodio con nitrato de potasio

El método de goteo de nitrato de potasio junto con el alginato de sodio no fue efectivo, ya que entre el 95 y 98% del fertilizante permaneció en el sobrenadante. Es decir, no se logró encapsular una cantidad significativa de fertilizante, obteniéndose una carga promedio de  $3,38 \pm 1,69\%$  (con  $n = 4$ ), por lo que este método fue descartado.

A continuación, se estudió una alternativa para el desarrollo de FLC, evaluando su carga a través de la absorción de soluciones acuosas de nitrato de potasio de acuerdo con Perez y Francois<sup>35</sup>. Para evaluar esta metodología se decidió trabajar con una formulación de hidrogeles de alginato/quitosano previamente optimizada en el grupo CoMP en el marco del proyecto final de grado de la Ing. Marina Pascual. Dicha formulación facilitaría la absorción de la solución de  $\text{KNO}_3$  mediante esta metodología ya que demostraron un alto grado de hinchamiento (7.000%).

### 2.3.2. Hidrogeles de alginato de sodio/quitosano

Como alternativa, entonces, se prosiguió con la obtención de hidrogeles de alginato de sodio y quitosano, para luego, una vez secos, cargarlos con dos soluciones diferentes de nitrato (2500 y 5000 ppm). En la Tabla 2.2 se muestran los resultados obtenidos luego de la incorporación del fertilizante, para la carga de nitratos y el GH de los hidrogeles en las distintas soluciones evaluadas.

**Tabla 2.2.** Carga de  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NO}_3^-$  y grado de hinchamiento\*.

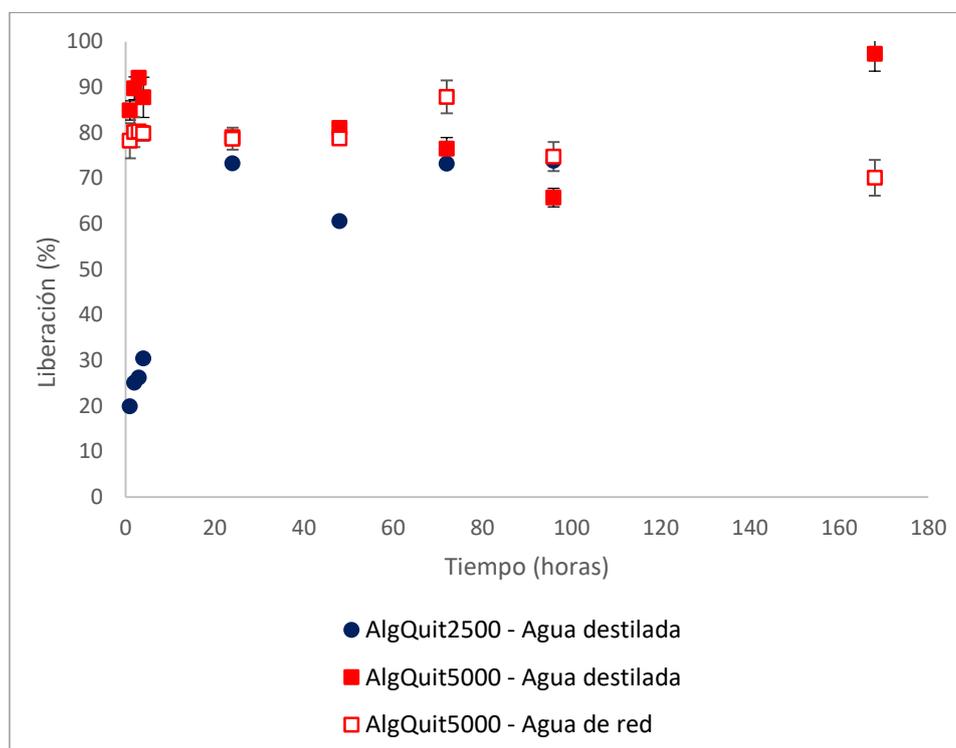
Muestra	Carga (mg de $\text{KNO}_3$ /g de hidrogel)	Carga (mg de $\text{NO}_3^-$ /g de hidrogel)	GH (%)**
AlgQuit2500	121,29	74,46	4192
AlgQuit5000*	$586,0 \pm 15,2$	$359,7 \pm 9,3$	$2148,0 \pm 75,0$

\* La carga y el GH se presentan como el promedio  $\pm$  la desviación estándar con  $n = 2$ .  
\*\* El GH se midió luego de 4 h en cada una de las soluciones de nitrato de potasio.

Se puede apreciar que, al sumergir los hidrogeles en una solución con una mayor concentración de nitrato, la carga del mismo es mayor. Sin embargo, el grado de

hinchamiento tiene un efecto contrario, el cual disminuye al aumentar la concentración de  $\text{KNO}_3$  en la solución. Esto puede deberse al efecto producido por los cationes extra en el medio de hinchamiento, los cuales generan una repulsión electrostática anión-anión imperfecta<sup>65</sup>.

En la Figura 2.7 se presentan las curvas de liberación en función del tiempo para la muestra AlgQuit2500 en agua destilada y para la muestra AlgQuit5000 en agua destilada y agua de red.



**Figura 2.7.** Curvas de liberación de nitratos para los hidrogel cargados con 2500 y 5000 ppm de  $\text{NO}_3^-$ .

Como se puede observar, para la muestra AlgQuit2500 la liberación se lleva a cabo principalmente dentro de las primeras 24 horas del ensayo, con un 73% de la carga total de nitratos. En consecuencia, no se puede decir que sea una liberación lenta, ya que el período de tiempo para la liberación es reducido. Esto difiere con las conclusiones obtenidas por Calcagnile *et al.*<sup>20</sup> en cuyo trabajo se estudió un hidrogel biodegradable SA a base de poli(ácido láctico) y celulosa como posible depósito de agua y fertilizantes en aplicaciones agrícolas. En el mismo se obtuvo una liberación del fertilizante en 4

horas y se consideró que el material obtenido permite su liberación para optimizar recursos.

Por otro lado, la muestra AlgQuit5000 libera la mayor parte del principio activo al ponerse en contacto con el medio, tanto agua destilada (85% en la primera hora) como en agua de red (80% en la primera hora). No se observa una diferencia significativa con respecto a la liberación en las distintas calidades de agua, ya que la muestra presentó un comportamiento similar en ambos casos. Sin embargo, hacia el final del ensayo se visualiza una mayor liberación en agua destilada, lo que puede deberse a un efecto osmótico.

A partir de estos resultados, se puede concluir que a pesar de que la matriz polimérica a base de alginato y quitosano resultó eficiente para la carga del fertilizante a través de una solución acuosa del mismo, no fue así con respecto a la liberación. Se esperaba una difusión del ingrediente activo hacia el medio acuoso en un tiempo prolongado (días), sin embargo, se obtuvo una liberación casi completa del fertilizante en menos de 24 horas.

Una alternativa para mejorar la cinética de liberación podría ser la vehiculización de fertilizantes a través de arcillas, que luego podrían incorporarse a la solución polimérica para obtener materiales compuestos con buenas propiedades de hinchamiento y una liberación sostenida del principio activo. Las arcillas poseen una gran superficie y su carga iónica las hace muy útiles para retener los nutrientes de las plantas. Además, juegan un papel fundamental como amortiguadoras de pH en el suelo. Estos materiales están disponibles, son amigables con el medio ambiente y son de bajo costo. Varios estudios han evaluado el uso de arcillas como vehículo de diferentes nutrientes y fertilizantes para las plantas, entre los que se encuentran la hidrotalcita (hidróxidos dobles laminares) para vehiculizar Zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y la montmorillonita para vehiculizar nitrato<sup>97</sup>.

## 2.4. Conclusiones

En el presente capítulo se estudió la preparación de sistemas de liberación controlada de fertilizantes, más específicamente nitrato de potasio. En primera instancia, la incorporación del fertilizante directamente en la solución de alginato de sodio previo a su gelación con cloruro de calcio no fue efectiva con respecto a la carga del ingrediente activo en la matriz polimérica, por lo que dicho método fue descartado. Se evaluó entonces la carga de fertilizantes sumergiendo los hidrogeles una vez secos en soluciones de nitrato de potasio. En este caso, se trabajó con hidrogeles de alginato/quitosano previamente optimizados en el grupo CoMP, con excelentes propiedades de absorción. A pesar de que la obtención de hidrogeles basados en alginato/quitosano fue exitosa y que se obtuvo un alto grado de hinchamiento en las soluciones de nitrato de 2500 y 5000 ppm (con una carga de nitratos mayor a 70 mg/g de hidrogel para la muestra AlgQuit2500 y mayor a 350 mg/g de hidrogel para la muestra AlgQuit5000), estos materiales no permitieron una liberación sostenida del ingrediente activo a través del tiempo. Es decir, la liberación de nitrato ocurrió de forma casi inmediata, liberando un 80 - 90 % del principio activo a lo largo de las primeras 4 horas del ensayo, por lo que no se considera como una liberación controlada o lenta para la aplicación en agricultura.

Para mejorar la cinética de liberación se podría evaluar el efecto de distintos factores de la formulación de los hidrogeles de alginato/quitosano para estudiar su impacto en la carga y liberación de nitratos. Otra alternativa podría ser evaluar la vehiculización de  $\text{KNO}_3$  a través de arcillas.

# Capítulo 3

---

Análisis económico

El análisis económico se realizó para la producción de hidrogeles de alginato de sodio entrecruzado con cloruro de calcio de concentración 0,25% m/v, para la liberación controlada de sulfentrazona. Esta selección se llevó a cabo a partir de los resultados obtenidos previamente para EE, GH y liberación presentados en el Capítulo 1.

### 3.1. Resumen ejecutivo

Las prácticas agrícolas implican un intensivo uso de agroquímicos que conllevan a la obtención de alimentos con un alto riesgo de toxicidad y agresividad al medio ambiente. Es por ello que uno de los desafíos científicos y tecnológicos en la actualidad consiste en desarrollar nuevos agroinsumos y bioproductos que produzcan la menor cantidad de efectos perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente.

En el presente proyecto de inversión se analizó la viabilidad de la producción nacional de hidrogeles biodegradables que permitan la vehiculización y liberación controlada de herbicidas, además del control de humedad de suelos agrícolas. El producto es un hidrogel a base de alginato de sodio, que se comercializará en bolsas de 20 kg en la República Argentina, con posibilidades de ampliar el mercado hacia el MERCOSUR.

Para ello, se planteó incorporar una planta de producción en el Parque Industrial General Manuel Savio, situado en la ciudad de Mar del Plata, con una vida útil de 5 años. La inversión total requerida para instalar la planta es de USD 307.273, la cual se afrontará en su totalidad con capital propio.

El análisis de rentabilidad económica se realizó a partir de la Tasa Interna de Retorno (TIR) y el Tiempo de Repago ( $n_r$ ), siendo el primero un método dinámico y el segundo un método estático. Al finalizar el proyecto, se obtuvo una TIR igual a 15,5%. La misma se comparó con la Tasa de Rentabilidad Mínima Aceptable (TRMA), cuyo valor es de 10%. Además, se obtuvo un tiempo de repago de 2,4 años, siendo éste el período necesario para la recuperación del capital invertido. Finalmente, debido a que la TIR resultó ser mayor que la TRMA considerada y que el tiempo de repago es menor a la mitad de la vida útil del proyecto, se considera que el mismo es rentable.

### 3.2. Antecedentes

El sistema agrícola contemporáneo se enfoca en alcanzar mayores rendimientos, a un costo económico menor, conservando el ambiente y la salud de los seres humanos. Por ello, tiene como objetivo conseguir un producto que satisfaga las necesidades de los clientes, lo que implica el uso de insumos agrícolas como semillas, fertilizantes y herbicidas, entre otros<sup>1</sup>. Sin embargo, las prácticas agrícolas son una de las principales actividades responsables de la liberación de sustancias contaminantes al ambiente. Los residuos de herbicidas que se encuentran en los suelos y en aguas superficiales y subterráneas aumentan continuamente como resultado de su creciente y continuado empleo en agricultura y otros campos de actividad<sup>9</sup>.

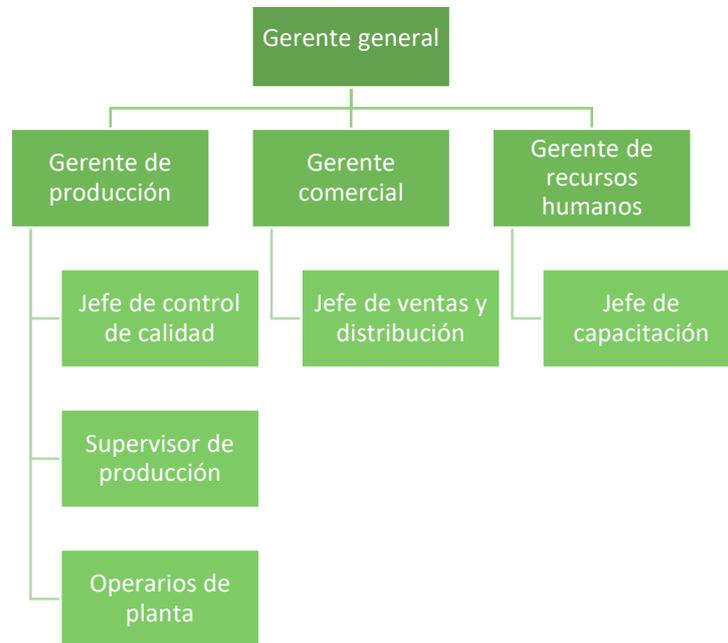
Los hidrogeles basados en polímeros biodegradables surgen como insumos de inocuidad alimentaria y ambiental, y como una alternativa sustentable a los hidrogeles basados en poliacrilamida que se utilizan en la agricultura, los cuales no son biodegradables y son levemente tóxicos. Además, debido a sus propiedades de absorción y retención de agua podrían mejorar los cultivos ante situaciones de estrés hídrico. El uso de estos hidrogeles para la liberación sostenida de agroinsumos podría mitigar los efectos ambientales negativos debido al uso tradicional de estos compuestos, incrementando su efectividad y reduciendo costos, el consumo de agua y la cantidad del ingrediente activo empleado.

Por tal sentido es que se justifica este tipo de inversión en el país al contarse con fuentes de materias primas, debido a que el alginato de sodio se obtiene de recursos naturales altamente renovables disponibles en la Argentina, y el potencial humano para la producción nacional, lo cual traería consigo el estímulo de la industria de este y otros rubros similares para el sector agrícola, unido a la generación de nuevos empleos para la comunidad donde se instalen dichos procesos.

### 3.3. Estructura organizacional

En toda organización es necesario conocer las relaciones que existen entre los elementos que la conforman, así como las posiciones y funciones que realiza cada uno de estos. Un organigrama es la representación gráfica y esquemática de la estructura

organizacional en la que se muestran las relaciones que guardan entre sí los órganos que la componen. En la Figura 3.1 se muestra el organigrama de la empresa.



**Figura 3.1.** Estructura organizacional de la empresa.

Este tipo de organización permite un control óptimo de cada aspecto de la empresa, lo que asegura el correcto funcionamiento de la misma.

### 3.4. Análisis de mercado

A partir del estudio de mercado se busca cuantificar la demanda que justifique la puesta en marcha de un proceso productivo, sus especificaciones y el precio que los consumidores estarían dispuestos a pagar por un bien o servicio. De esta forma, sirve como base para decidir si se lleva adelante o no la idea inicial de inversión. También permite identificar los elementos que deben tomarse en cuenta, no sólo en la evaluación del proyecto de inversión, sino en la estrategia de construcción y operación de la unidad económica que se analiza.

El mercado al cual se propone ingresar, constituido por el sector agrícola, está en constante crecimiento debido al aumento de la población y el consecuente incremento

del uso de agroquímicos, entre ellos los herbicidas, para obtener un mayor rendimiento de los cultivos<sup>9</sup>.

Una de las causas que más contribuyen a acentuar el impacto producido por los herbicidas aplicados a suelos agrícolas está relacionada con el hecho de que la mayoría de las formulaciones que se usan actualmente contienen el principio activo en forma libre o inmediatamente disponible, susceptible de transportarse rápidamente hacia puntos alejados del lugar de aplicación. El problema desde la perspectiva ambiental y económica reside en que se estima que tan solo un 1% del total del plaguicida aplicado (herbicidas, funguicidas, nematocidas e insectocidas, entre otros) alcanza el organismo objetivo, mientras que alrededor del 24% queda retenido en el follaje, el 30% llega al suelo y el 45% restante es exportado directamente a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación<sup>9</sup>.

Por otro lado, la agricultura es una de las principales producciones demandantes de agua, siendo el riego de cultivos una de las actividades que genera mayor preocupación respecto a la disponibilidad e impactos sobre la demanda de agua potable<sup>98</sup>. Es por ello que el cuidado del agua dulce en el mundo es cada día más intensivo, por lo que se realizan investigaciones de cómo hacer eficiente la utilización de este recurso<sup>99</sup>.

Los herbicidas pre-emergentes permiten el control de malezas y complementan las técnicas de manejo de lotes con alta abundancia y diversidad de las mismas. Existe una necesidad de contar con herramientas pre-emergentes que disminuyan la competencia en los primeros estadios del cultivo para lograr un buen establecimiento del mismo<sup>100</sup>. El herbicida pre-emergente más utilizado en Argentina es la atrazina. La misma se comercializa tanto en suspensión acuosa concentrada con una concentración de 50% m/v (líquida) como en forma de gránulos dispersables en agua con una concentración de 90% m/m (sólida). Según datos publicados por la Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) en 2010, en el año 2009 fue el segundo herbicida más empleado con 7.602.180 litros, luego del glifosato con 186.471.062 litros<sup>82</sup>. En la actualidad se estima que se utilizan alrededor de 200 millones de litros de glifosato al año, en distintas regiones del país<sup>101</sup>. Extrapolando dichos valores, se estima que se requieren 8.160.000 litros de atrazina al año. Este dato se utilizará como referencia para obtener la cantidad

de sulfentrazona encapsulada que se deberá producir, teniendo en cuenta que la misma es un herbicida pre-emergente al igual que la atrazina.

A partir del catálogo de productos de YPF, adquirido del canal de ventas integrales para el agro "YPF DIRECTO", se obtuvo que la dosis recomendada de atrazina es de 2,50 a 4,00 L/ha. En contraste, la dosis requerida de sulfentrazona es de 0,25 a 0,40 L/ha<sup>102</sup>. Es decir que el herbicida estudiado en este proyecto se aplica en una dosis 10 veces menor que la atrazina y, por lo tanto, se estima que su producción actual sería de 816.000 L/año. Además, la sulfentrazona se aplica en una concentración al 50% m/v (ver ficha técnica, Anexo I), por lo que para cubrir dicha demanda se requiere una producción del i.a. de 408.000 kg/año.

### 3.4.1. Segmentación del mercado

La segmentación del mercado implica dividir el mercado en grupos más pequeños de consumidores con necesidades, características o conductas diferentes. En este caso, el mercado está compuesto por el sector agrícola. La demanda se caracteriza por el uso de herbicidas solubles y de baja eficiencia, los cuales pueden ser fácilmente reemplazados por herbicidas vehiculizados a través de matrices poliméricas biodegradables para su liberación controlada. El producto estaría dirigido a los productores agrícolas que utilizan herbicidas pre-emergentes de manera convencional, es decir, que realizan una aplicación directa sobre las plantas y el suelo mediante pulverización u otros métodos.

La comercialización de hidrogeles para la liberación controlada de sulfentrazona y control de humedad en suelos agrícolas podría mejorar las problemáticas mencionadas relacionadas a la contaminación, disminución de la calidad de vida de los trabajadores en los campos y al elevado costo que conlleva la aplicación de agroquímicos de forma convencional. Al ser un producto nuevo, se encontraría en una situación de poca participación, pero en un mercado de alto potencial de crecimiento, debido a que la incorporación de prácticas sustentables en la agricultura está en constante aumento y a que es un producto que se obtiene a partir de materiales de bajo costo y abundantes en el país.

### 3.4.2. Participación objetivo en el mercado

Se plantea abastecer del 5 al 10% del consumo anual en el mercado nacional a lo largo de la vida útil del proyecto, es decir entre 20.400 y 40.800 kg de sulfentrazona libre por año. Sin embargo, para estimar la cantidad de hidrogeles a producir, se debe tener en cuenta la eficiencia del uso convencional de plaguicidas (1%)<sup>9</sup>, mencionada anteriormente. Debido a que este es un dato estimativo, se optó por otorgarle una eficiencia del 5%, es decir que para abastecer entre el 5 y el 10% del mercado anual se deberían producir entre 1.020 y 2.040 kg de sulfentrazona encapsulada por año. Finalmente, como se observó en el Capítulo 1, la carga del herbicida en la matriz polimérica de alginato es de aproximadamente 0,1 kg de sulfentrazona / kg de hidrogel seco (ver Tabla 1.3 de la Sección 1.3.1), lo que se traduce en una producción de hidrogeles de entre 10.200 y 20.400 kg/año para abastecer entre el 5 y el 10% del mercado objetivo, respectivamente.

En la Tabla 3.1 se detalla la cantidad de herbicida pre-emergente a encapsular y la cantidad de hidrogeles requeridos para tal fin para los 5 años del proyecto, luego de las consideraciones mencionadas.

**Tabla 3.1.** Mercado objetivo.

<b>Año</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Mercado objetivo (%)</b>	5,0	7,5	7,5	10,0	10,0
<b>Cantidad de sulfentrazona libre (Ton)</b>	20,40	30,60	30,60	40,80	40,80
<b>Cantidad de sulfentrazona encapsulada (Ton)</b>	1,02	1,53	1,53	2,04	2,04
<b>Cantidad de hidrogeles con sulfentrazona (Ton)</b>	10,20	15,30	15,30	20,40	20,40

Para la estimación del mercado objetivo se consideró que a lo largo de la vida útil del proyecto no hay un aumento significativo en la cantidad de herbicida pre-emergente utilizado, lo que resulta una simplificación.

### 3.5. Ingeniería de producción

La ingeniería de producción contempla todas las acciones que llevan a la operación del proyecto, cuantificando todas las variables involucradas.

Se planteó un proceso de producción de hidrogeles por goteo a través de un cabezal “tipo spray” para obtener un material lo más esférico posible y con el fin de simular las condiciones a escala laboratorio.

#### 3.5.1. Capacidad de la planta

La capacidad de la planta es la capacidad instalada y se expresa en unidades de producción por año, es decir, elaboración al 100%. Luego la planta puede trabajar a distintos porcentajes de utilización.

Debido a que la demanda del producto podría incrementarse como consecuencia del aumento del uso de herbicidas, es conveniente diseñar una planta con una capacidad superior al punto de operación máximo (20,40 toneladas) con el fin de abastecer a un mercado con demanda creciente. También debe tenerse en consideración la posibilidad de exportar el producto a países vecinos una vez abastecido el mercado local. Por lo tanto, la capacidad de diseño de la planta será de 34 toneladas de hidrogeles por año, trabajado 16 horas por día, 22 días por mes y 12 meses por año.

#### 3.5.2. Proceso de producción

El proceso de producción de los hidrogeles comienza con la preparación de una solución de alginato de sodio 3% m/v y sulfentrazona 4 g/L en agua destilada en un tanque. El alginato y la sulfentrazona, ambos en polvo, se incorporan al agua destilada y la solución permanece en agitación constante, a temperatura ambiente, hasta que se obtiene una solución homogénea. En un segundo tanque se prepara una solución de cloruro de calcio 0,25% m/v en agua destilada y se agita a temperatura ambiente hasta dilución completa. Luego, la solución de alginato de sodio con sulfentrazona se gotea sobre la solución de cloruro de calcio con un cabezal “tipo spray” ubicado en la parte inferior del primer reactor con agitación constante por 20 minutos. Finalmente, se filtran los hidrogeles

utilizando un tamiz, se realiza un lavado con agua a partir de rociadores que se disponen sobre el mismo y se los coloca en una cinta transportadora para proceder con el secado.

El tiempo de dilución del alginato de sodio y sulfentrazona en agua destilada comprende un período de 4 horas, aproximadamente. Es por tal razón que, para mantener una producción continua, dicha dilución debe realizarse previo al comienzo de la jornada laboral.

### 3.5.3. Especificaciones de los equipos

**Tanques industriales con agitadores de flujo radial.** Se utilizarán para la preparación de las soluciones de cloruro de calcio y alginato de sodio con sulfentrazona, previo al goteo. Para ello, se requieren dos tanques con una capacidad de 500 L y dos de 1000 L, respectivamente. Una vez homogénea la solución con el herbicida, se pasará la cantidad correspondiente a tanques de 200 L para continuar con el goteo. En la base de los mismos se deben incorporar cabezales que simulen el goteo realizado a escala laboratorio.

**Tamiz industrial.** Se utilizará para separar los hidrogeles de la solución de cloruro de calcio luego del tiempo de entrecruzamiento correspondiente. Sobre el tamiz se colocarán rociadores de agua para realizar el lavado del exceso del agente reticulante. Es importante controlar la presión del agua para no romper las perlas obtenidas, ya que luego de filtrarlas, éstas son blandas.

**Cinta transportadora.** La misma se utilizará para transportar los hidrogeles desde los tamizadores hacia la zona de secado.

**Secador industrial tipo túnel.** Se utilizará para acelerar el proceso de secado de los hidrogeles. El material a secar se pondrá en contacto con una corriente de gas, en corriente paralela.

**Máquina empaquetadora.** Se utilizará para envasar el producto en bolsas de polietileno para su posterior distribución.

#### 3.5.4. Localización

La planta se ubicará en el Parque Industrial General Manuel Savio, situado en la ciudad de Mar del Plata. El mismo se encuentra en un nudo de vías de comunicación que permite la ágil vinculación con otras localidades y con terminales de trenes, puerto y aeropuerto, lo que permite una rápida conexión con el MERCOSUR y el resto de los mercados. El predio cuenta con lotes de distintas superficies, con dimensiones adecuadas para cualquier requerimiento<sup>103</sup>. Debido a que la presentación del proyecto tiende al desarrollo económico de la región se posibilita la obtención de lotes en forma gratuita. Además, radicarse en el Parque Industrial General Savio significa quedar liberado de obligaciones municipales como Derecho de Construcción, de Oficina y Habilitación, tasas por Seguridad e Higiene, y por Alumbrado, Limpieza y Conservación de la Vía Pública (7 años). La exención abarca también impuestos provinciales: Ingresos Brutos (7,5 años), Inmobiliario (7,5 años), Automotores (7,5 años) y Sellos de los contratos derivados de la radicación<sup>103</sup>.

Para la elección de la localización se tuvo en cuenta la cercanía a las fuentes de abastecimiento, la cercanía al mercado, la conectividad, la disponibilidad de servicios para la producción, y el costo y la disponibilidad de terrenos.

### 3.5.5. Impacto social y ambiental

El desarrollo de hidrogeles a base de alginato de sodio podría impulsar la industria nacional, ya que éste es un recurso natural obtenido de algas pardas presentes en gran cantidad en Argentina. Este desarrollo llevaría a la generación de nuevos puestos de trabajo al instalar una nueva industria nacional que requerirá de mano de obra. Por otro lado, la producción de hidrogeles biodegradables, obtenidos a partir de recursos de bajo costo, para la liberación controlada de herbicidas mitigaría los efectos negativos del uso convencional de estos compuestos, reduciendo en gran medida la contaminación del suelo y agua, y mejorando la calidad de vida de las personas que trabajan en los campos y en sus alrededores.

Teniendo en cuenta los datos presentados en la sección 3.4, resulta evidente que en Argentina hay un mercado para la industria agrícola y existe un déficit de productos amigables con el medio ambiente en dicho sector, con lo cual la instalación de esta nueva planta sería beneficiosa para la sociedad.

Finalmente, la salud es uno de los pilares fundamentales en toda sociedad, por lo que resulta primordial contar con materiales que permitan obtener alimentos más seguros, en cantidades suficientes y que no contribuyan al aumento de la contaminación. Es por ello que es importante considerar los Objetivos de Desarrollo Sostenible planteados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU)<sup>104</sup>. En la Tabla 3.2 se detallan los objetivos que se proyecta alcanzar.

**Tabla 3.2.** Objetivos de Desarrollo Sostenible a alcanzar en el proyecto.

Objetivo	Descripción
	Garantizar una vida sana y promover el bienestar en todas las edades. Esto es posible debido a la reducción de la contaminación y el contacto de los seres humanos con sustancias tóxicas.
	Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos. La liberación controlada de herbicidas reduciría la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Además, los hidrogeles actúan como reservorios de agua, lo que disminuiría su consumo en la agricultura.
	Un crecimiento económico inclusivo y sostenido puede impulsar el progreso, crear empleos decentes para todos y mejorar los estándares de vida. Como se mencionó anteriormente, la generación de una planta de producción de estos insumos generaría nuevos puestos de trabajo.
	La industrialización inclusiva y sostenible, junto con la innovación y la infraestructura, pueden dar rienda suelta a las fuerzas económicas dinámicas y competitivas que generan el empleo y los ingresos. Éstas desempeñan un papel clave a la hora de introducir y promover nuevas tecnologías, facilitar el comercio internacional y permitir el uso eficiente de los recursos.
	El consumo y la producción mundiales dependen del uso del medio ambiente natural y de los recursos de una manera que continúa teniendo efectos destructivos sobre el planeta. El consumo y la producción sostenibles consisten en desvincular el crecimiento económico de la degradación medioambiental, aumentar la eficiencia de recursos y promover estilos de vida sostenibles.

## 3.6. Evaluación económica

### 3.6.1. Análisis de la inversión requerida

Para llevar a cabo la producción de los hidrogeles es necesario realizar un análisis de la inversión, en la cual se evalúan aspectos como el capital necesario para ejecutar el proyecto y la rentabilidad del mismo.

En la Tabla 3.3 se detallan los equipos y cantidad requerida de cada uno de ellos, junto con la estimación de la inversión para su compra.

**Tabla 3.3.** Descripción de equipos requeridos.

Equipo		Marca	Cantidad	Costo por unidad (USD)
Tanque industrial con agitador	200 L	Jinfeng	2	1.800
	500 L	LIANHE	2	3.000
	1000 L	LIANHE	2	5.000
Tamiz industrial		KARAT	2	3.000
Cinta transportadora		Interroll	1	1.470
Secador industrial		Fonfar	1	2.300
Máquina empaquetadora		Ketian	1	4.380
<b>Costo total de equipos</b>				<b>33.750</b>

El costo total de los equipos es de USD 33.750, sin embargo, este valor no incluye su instalación. El monto de instalación es función de la complejidad de los equipos y del tipo de planta donde se los instala. Considerando que la ingeniería del proceso es inmediata, la instalación puede estimarse como un 20% del valor de los equipos<sup>105</sup>. De esta manera, la inversión total en equipos instalados (IE) es de USD 40.500.

Para la calcular la inversión fija (IF) se utilizó el método de estimación por factores, mediante el cual puede extrapolarse dicho valor de un sistema completo a partir del precio de los equipos principales instalados (IE) con un error de 10 – 15% del valor real.

En la Tabla 3.4 se detallan los valores asumidos para los factores directos e indirectos y su categorización<sup>105</sup>.

**Tabla 3.4.** Factores directos e indirectos asumidos para la inversión fija.

	<b>Categorización</b>	<b>Factor</b>
<b>Factores directos</b>		
<b>Tuberías de proceso</b>	Proceso mixto	0,200
<b>Instrumentación</b>	Control parcialmente automatizado	0,075
<b>Edificios de fabricación</b>	Construcción cerrada	0,800
<b>Plantas de servicios</b>	Plantas de servicios totalmente nuevas	0,625
<b>Conexiones entre unidades</b>	Entre las unidades de servicios	0,025
<b>∑ Factores directos</b>		<b>1,725</b>
<b>Factores indirectos</b>		
<b>Ingeniería y construcción</b>	Ingeniería inmediata	0,275
<b>Factores de tamaño</b>	Unidad comercial pequeña	0,100
<b>Contingencias</b>	Variaciones imprevistas	0,250
<b>∑ Factores indirectos</b>		<b>0,625</b>

Una vez obtenida la IE y los factores directos e indirectos se calculó la IF a partir de la Ecuación 3.1<sup>105</sup>, obteniendo una IF de USD 179.339.

$$IF = IE * (1 + \sum \text{factores directos}) * (1 + \sum \text{factores indirectos}) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Con respecto al terreno, como se mencionó anteriormente, la planta se ubicará en el Parque Industrial General Manuel Savio que posibilita la obtención de lotes en forma gratuita en aquellos casos en que los proyectos tienden al desarrollo económico de la región. Debido a que el criterio de elección de estos proyectos no es claro y a que no se encuentran estimaciones de precios, se asume que el valor del terreno es de USD

100.000. De esta forma, a partir de la Ecuación 3.2<sup>105</sup>, se obtiene una inversión fija total (IFT) de USD 279.339.

$$IFT = IF + \text{terreno} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Luego, para obtener la inversión total (IT) es necesario realizar la estimación del capital de trabajo (IW). El mismo se considera como el capital adicional con el que se debe contar para que el proyecto comience a funcionar, esto es financiar la producción antes de percibir ingresos por ventas. El mismo puede estimarse como un 10% de la IFT en ausencia de otros datos, obteniendo de esta manera un IW de 27.934 USD. Finalmente, se obtiene una inversión total de 307.273 USD, obtenida a partir de la Ecuación 3.3<sup>105</sup>.

$$IT = IFT + IW \quad (\text{Ec. 3.3})$$

El precio de venta de los hidrogeles con herbicida pre-emergente se fijó en 17 USD/kg. Este valor resulta competitivo con el costo de la sulfentrazona para su aplicación convencional (11 USD/kg), debido a que un kilogramo de hidrogeles causaría el mismo efecto que 2 kg del herbicida libre, lo que resulta en un costo de 22 USD/kg.

### 3.6.2. Análisis de costos

El análisis de costos se llevó a cabo para la estimación de los costos de producción. De esta manera fue posible realizar una estructura de costos y evaluar aquellos que tienen mayor influencia en la rentabilidad del proyecto. A continuación, se especifican los costos de producción variables y fijos estimados para el análisis.

#### 3.6.2.1. Costos variables (CV)

##### Materia prima

Para la producción de los hidrogeles se requiere alginato de sodio, cloruro de calcio, agua destilada y sulfentrazona. La estimación de los requerimientos de materia prima se detalla en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Precio, cantidad requerida y costo de la materia prima.

Materia prima	Precio (U\$S/Kg)	Cantidad requerida por Kg de hidrogel	Costo por kg de hidrogel (USD)
Alginato de sodio	2 <sup>106</sup>	0,938 kg	1,876
Cloruro de calcio	2,49 <sup>107</sup>	0,310 kg	0,772
Agua destilada	0,015 <sup>108</sup>	125 L	1,875
Sulfentrazona	11 <sup>109</sup>	0,100 kg	1,100

### Envases / empaque

El envase consiste en bolsas de polietileno, cuyo precio es de 0,24 USD/m<sup>2</sup><sup>110</sup>. Debido a que por m<sup>2</sup> de bolsa se envasan 5 kg de hidrogeles y que el producto se distribuirá en bolsas de 20 kg, el precio unitario del envase corresponde a 0,96 USD/Kg.

### Mano de obra

El costo de mano de obra incluye los sueldos de los empleados cuyo trabajo está directamente asociado a la fabricación del producto. La empresa cuenta con 4 operarios por turno, con una jornada de trabajo de 8 horas por día, habiendo 2 jornadas laborales diarias. Para la capacidad de diseño (100%), la planta opera 22 días al mes, 12 meses al año. El costo de hora hombre, incluyendo las cargas sociales, es de 3,22 USD<sup>111</sup>.

### Supervisión

El costo de supervisión comprende los salarios del personal responsable de la supervisión directa de las operaciones. Para la capacidad de diseño (100%) se requieren dos supervisores, cuyo salario se estima como un 17,5% del costo de mano de obra<sup>112</sup>.

### Servicios

Este costo contempla los servicios que se requieren para la producción del bien, como energía eléctrica y agua, entre otros. El consumo eléctrico se estimó considerando el cuadro tarifario de Edea para medianas demandas<sup>113</sup>.

### Mantenimiento

Este costo incluye los costos de materiales y mano de obra (directa y supervisión) empleados en planes de mantenimiento preventivos y en reparaciones debidas a roturas o desperfectos en el funcionamiento, es decir en mantenimiento de rutina e incidentales. El costo de mantenimiento se estimó como un 6% de la inversión fija<sup>112</sup>.

### Suministros

Incluye los materiales utilizados por la planta industrial excluyendo los ítems que ya fueron considerados en los rubros correspondientes a materia prima, materiales de reparación o embalaje. Se incluyen material de vidrio, guantes, reactivos y material de limpieza. Este costo se estimó como un 0,75% de la inversión fija<sup>112</sup>.

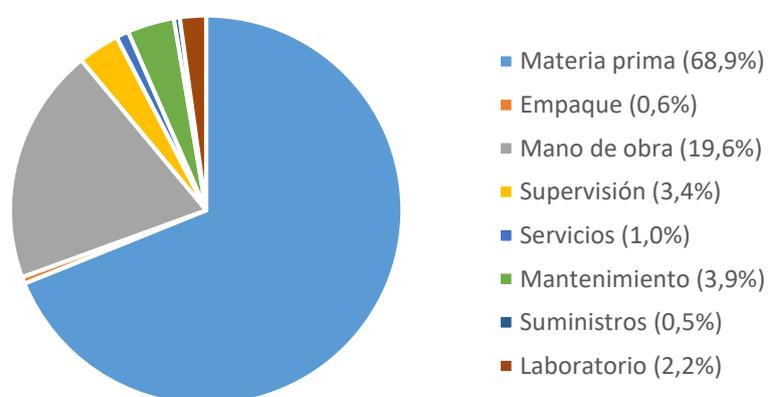
### Laboratorio

Incluye el gasto de los ensayos de laboratorio para el control de las operaciones y el control de calidad de los productos. En este caso, debido a que la planta no cuenta con laboratorio propio, corresponde al pago por servicios tercerizados. El costo de laboratorio se estima como un 11% del costo de mano de obra para la capacidad de diseño<sup>112</sup>.

En la Tabla 3.6 se detallan los costos variables (CV) de producción para los 5 años de vida útil de la planta y en la Figura 3.2 se presenta un gráfico de torta que muestra los costos variables en valor porcentual.

**Tabla 3.6.** Costos variables (CV) de producción en USD.

<b>COSTOS VARIABLES (USD)</b>					
	<b>Año</b>				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Materia prima</b>	57.982	86.973	86.973	115.964	115.964
<b>Empaque</b>	472	708	708	944	944
<b>Mano de obra</b>	16.508	24.763	24.763	33.017	33.017
<b>Supervisión</b>	2.889	4.333	4.333	5.778	5.778
<b>Servicios</b>	870	1.305	1.305	1.739	1.739
<b>Mantenimiento</b>	3.265	4.898	4.898	6.530	6.530
<b>Suministros</b>	408	612	612	816	816
<b>Laboratorio</b>	1.816	2.724	2.724	3.632	3.632
<b>CVT</b>	<b>84.210</b>	<b>126.315</b>	<b>126.315</b>	<b>168.420</b>	<b>168.420</b>



**Figura 3.2.** Costos de producción variables.

Como se puede observar, el costo de la materia prima es el más significativo de los costos variables de producción. Una alternativa para su reducción es la incorporación de una planta de tratamiento de agua, lo que disminuiría el costo del agua destilada, el cual es elevado. Además, se podría incorporar a la planta una línea de extracción de alginato de sodio a partir de algas pardas, las cuales contaminan las costas, por lo que también

resultaría una alternativa promisorio para el cuidado del medio ambiente. En ambos casos se requeriría una mayor inversión inicial, pero a largo plazo se reduciría el costo total de la materia prima.

### 3.6.2.2. Costos fijos (CF)

#### Depreciación

El costo de depreciación se estimó utilizando el método de la línea recta (ver Ecuación 3.4<sup>112</sup>) donde n es la vida útil del proyecto (5 años). Este es el método más simple en la aplicación y el más ampliamente usado. Se consideró un valor residual al final de la vida útil (L) igual al 30% de la inversión fija.

$$\text{Costo de depreciación anual} = \frac{1}{n} * (IF - L) \quad (\text{Ec. 3.4})$$

#### Impuestos

Corresponden a los impuestos fijos a la propiedad. Debido a que la planta se instalará en el Parque Industrial General Manuel Savio y que radicarse en el mismo implica la exención de varios impuestos, este costo se estima como un 1% de la inversión fija<sup>112</sup>.

#### Seguros

Incluye seguros sobre la propiedad contra incendio y robo, para el personal y para las mercaderías, entre otros. El costo de seguros se estimó como un 0,75% de la inversión fija<sup>112</sup>.

#### Ventas y distribución

Se considera que los gastos son medios porque existe poco personal de ventas, por lo que el gasto en salarios y transporte no será elevado. Se estima como un 2,5% de las ventas totales (al 100% de la capacidad de diseño)<sup>112</sup>.

### Administración y dirección

Incluye los costos de servicios adyacentes a la planta de producción, pero que no están en relación directa con ella. Es decir, comprende los gastos de administración de la empresa (salarios del personal administrativo y gastos generales), gastos de insumos y servicios (telefonía, internet) y gastos de dirección de la empresa (salario de gerentes, pago de servicios de asesoramiento legal, contable y de auditoría, servicio médico y de seguridad). Se estima como el 30% del costo de mano de obra. Debe tenerse en cuenta que debido a que el costo de mano de obra es variable, para calcular este costo fijo debe llevarse el valor de la mano de obra a la capacidad de diseño, es decir, al 100% de la capacidad de producción<sup>112</sup>.

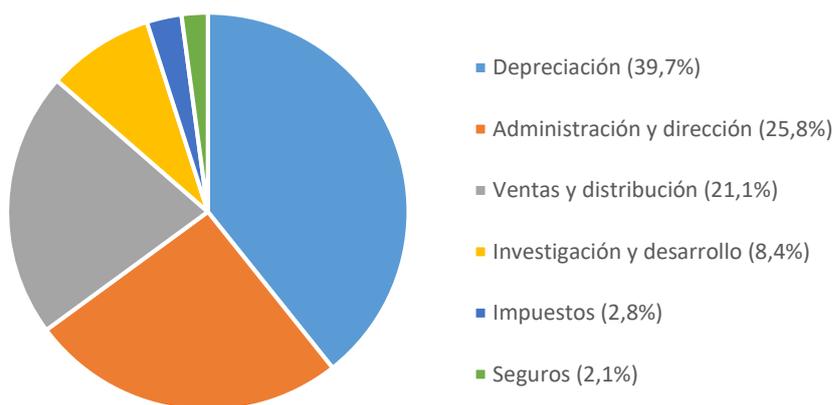
### Investigación y desarrollo

Se llevarán a cabo actividades de investigación y desarrollo orientadas a la innovación del producto y de los procesos. Sin embargo, este costo es bajo debido a que se consideran gastos para mejoras del diseño existente y eventual producción de nuevos productos. Por lo tanto, se estima como un 1% del valor de los ingresos por ventas anuales<sup>112</sup>.

En la Tabla 3.7 se detallan los montos obtenidos para cada costo fijo y en la Figura 3.3 se presenta un gráfico de torta que muestra los costos fijos en valor porcentual.

**Tabla 3.7.** Costos fijos (CF) de producción en USD.

<b>COSTOS FIJOS (USD)</b>		
<b>Costos de inversión</b>	<b>Depreciación</b>	25.107
	<b>Impuestos</b>	1.793
	<b>Seguros</b>	1.345
<b>Ventas y distribución</b>		13.770
<b>Administración y dirección</b>		16.322
<b>Investigación y desarrollo</b>		5.508
<b>CFT</b>		<b>63.845</b>



**Figura 3.3.** Costos de producción fijos.

En este caso se puede observar que los costos fijos más relevantes son la depreciación, ventas y distribución, y administración y dirección.

### 3.6.3. Análisis de rentabilidad

Para evaluar la rentabilidad del proyecto se confeccionó el cuadro de fuentes y usos de fondos (ver Tabla 3.8). Se utilizó una tasa impositiva (t) del 35% y una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) del 10%. Finalmente, se consideró un precio de venta de 17 USD.

**Tabla 3.8.** Cuadro de fuentes y usos de fondos del proyecto (en USD).

	Año				
	1	2	3	4	5
<b>FUENTES</b>					
<b>Capital propio</b>	307.273				
<b>Ingreso por ventas</b>	167.133	250.699	250.699	334.265	334.265
<b>Subtotal Fuentes</b>	474.405	250.699	250.699	334.265	334.265
<b>USOS</b>					
<b>Activo fijo (IF)</b>	279.339				
<b>Activo de trabajo (IW)</b>	27.934				
<b>Costos totales de producción (c/d)</b>	148.056	190.161	190.161	232.266	232.266
<b>Subtotal Usos</b>	455.329	190.161	190.161	232.266	232.266
<b>BNAI</b>	19.077	60.538	60.538	101.999	101.999
<b>Impuestos</b>	6.677	21.188	21.188	35.700	35.700
<b>BN</b>	12.400	39.350	39.350	66.299	66.299
<b>Depreciación</b>	25.107	25.107	25.107	25.107	25.107
<b>Flujo de caja</b>	<b>37.507</b>	<b>64.457</b>	<b>64.457</b>	<b>91.407</b>	<b>91.407</b>

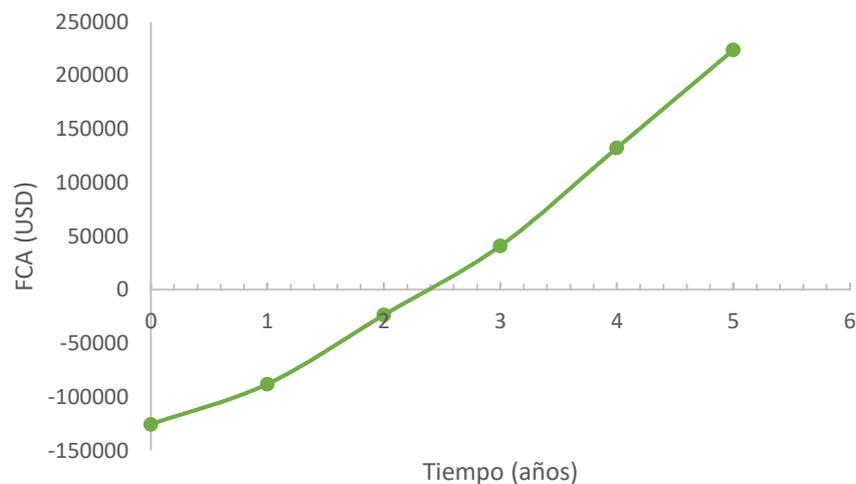
Para la estimación de la rentabilidad se utilizaron dos métodos: la tasa interna de retorno (TIR) y el tiempo de repago ( $n_r$ ), los cuales son un método dinámico y estático, respectivamente. Que un método sea dinámico significa que tiene en cuenta el valor temporal del dinero, mientras que, por el contrario, un método estático no lo considera.

La TIR se calculó a partir de la Ecuación 3.5<sup>14</sup>, donde  $FC_j$  es el flujo de caja de cada año (con  $j = 1$  a 5) e  $IT$  es la inversión total. Esta tasa indica la rentabilidad promedio anual que genera el capital que permanece invertido en el proyecto.

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} - IT = 0 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Debe considerarse que, para el cálculo de la TIR, se sumó al flujo de caja del último año (quinto) el capital de trabajo, el valor residual al final de la vida útil y el valor del terreno. Es decir, se establece la tasa de interés que debería aplicarse anualmente al flujo de caja de manera tal que la inversión original ( $IW + L + \text{terreno}$ ) sea reducida a cero durante la vida útil del proyecto.

Luego del análisis se obtuvo una TIR del 15,5%. Para que un proyecto sea factible la TIR debe resultar mayor a la TRMA considerada (10%). Debido a esta condición se cumple, se dice que el proyecto es viable y se continúa el análisis de la rentabilidad con un criterio adicional. En la Figura 3.4 se muestra la determinación gráfica del tiempo de repago como flujo de caja acumulado (FCA) en función del tiempo.



**Figura 3.4.** Determinación gráfica del tiempo de repago.

Para que un proyecto sea rentable, el tiempo de repago debe ser menor o igual a la mitad de la vida útil del proyecto, en este caso 2,5 años. Se puede observar que la curva corta el eje de las abscisas (FCA igual a cero) en 2,4 años. Por lo tanto, se puede concluir que el proyecto es rentable.

### 3.7. Conclusiones

Como se mencionó anteriormente, los hidrogeles comerciales que se utilizan actualmente en agricultura no son biodegradables y son relativamente tóxicos. Sin embargo, a pesar de que los materiales producidos a partir de recursos naturales poseen varias ventajas con respecto a los hidrogeles de PAAm y al uso convencional de herbicidas, el mercado de estos materiales para la liberación de principios activos en la agricultura se encuentra todavía en desarrollo. Es por ello, que el proyecto debe complementarse con campañas de concientización sobre el cuidado del medio ambiente y la divulgación de las ventajas económicas que representa este tipo de insumo.

Con respecto al análisis económico, se concluye que el proyecto es rentable debido a que se obtuvo una TIR mayor a la TRMA establecida y un tiempo de repago menor a la mitad de la vida útil del proyecto. Se estimó una inversión total de USD 307.273, que se recuperará en 2,4 años.

Finalmente, del análisis de mercado resulta que la demanda de herbicidas es creciente y sostenida, lo que podría resultar en un aumento constante de la demanda de hidrogeles para su liberación controlada debido a las ventajas que presenta esta tecnología con respecto a su aplicación convencional. Además, la sociedad se beneficiaría de la producción de insumos que disminuirían la contaminación en zonas de actividad agrícola y sus alrededores.

# Conclusiones generales y trabajos a futuro

## Conclusiones generales

A continuación, se resumen los principales resultados y conclusiones del presente proyecto.

- Los hidrogeles a base de alginato de sodio se obtuvieron de forma exitosa a partir de un proceso simple y de bajo costo como es la gelación ionotrópica. A partir de los mismos se logró vehicular herbicidas, tales como cletodim y sulfentrazona.
- Se logró realizar una caracterización termogravimétrica (TGA), cualitativa (FTIR) y morfológica (SEM) a los hidrogeles con sulfentrazona a partir de la cual se evidenció la presencia del herbicida en la matriz polimérica de alginato. A partir del análisis morfológico se relacionó la estructura de los hidrogeles con su capacidad de absorción y retención de agua, obteniéndose una estructura con gran porosidad.
- Las perlas también se caracterizaron con respecto a la eficiencia de encapsulación (EE), grado de hinchamiento (GH) y liberación de herbicidas obteniendo resultados favorables con respecto a la liberación controlada y comportamiento de hinchamiento para su aplicación en suelos agrícolas. Se obtuvo una EE mayor al 80%, siendo esta variable afectada en gran medida por el ingrediente activo vehiculado. Por otro lado, se obtuvo un GH mayor a 2500% (en ambos medios de hinchamiento) para las muestras con sulfentrazona obtenidas con  $\text{CaCl}_2$  0,25%. Para el cletodim, con  $\text{CaCl}_2$  0,25%, se obtuvo un GH mayor a 950% en agua destilada y mayor a 1420% en agua de red. Estos resultados de comportamiento de hinchamiento, para ambos herbicidas, vuelven a los hidrogeles muy competitivos para actuar como reservorios de agua para aplicaciones agrícolas, el cual fue uno de los objetivos propuestos. Finalmente, se obtuvo una liberación mayor al 80% para el cletodim, y mayor al 90% para la sulfentrazona, luego de 15 días de ensayo, con  $\text{CaCl}_2$  0,25% y en agua de red.
- Se concluyó que variables como la concentración de cloruro de calcio, el medio de hinchamiento y de liberación (agua destilada y de red, en ambos casos) son relevantes para el comportamiento de los hidrogeles con respecto al grado de

hinchamiento y a la liberación controlada de herbicidas. Particularmente, la disminución de la concentración del agente entrecruzante condujo a un aumento significativo en el grado de hinchamiento, debido al menor entrecruzamiento del alginato.

- ❧ Para el desarrollo de fertilizantes de liberación controlada (FLC), el goteo de nitrato de potasio en solución con el alginato de sodio no resultó eficiente debido a que más del 95% del principio activo quedó en el sobrenadante. Es por ello que este método fue descartado.
- ❧ La preparación de hidrogeles a base de alginato de sodio y quitosano resultó una alternativa viable para vehicular el fertilizante. En este caso, la carga del fertilizante se realizó por absorción, colocando los hidrogeles secos en distintas soluciones de nitratos de potasio (obteniendo una carga mayor a 70 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{g}$  de hidrogel para AlgQuit2500 y mayor a 350 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{g}$  de hidrogel para AlgQuit5000). Sin embargo, la mayor parte del mismo (80-90%) se liberó en las primeras 4 horas de los ensayos, por lo tanto, teniendo en cuenta la aplicación deseada, se concluyó que no se obtuvieron FLC.
- ❧ Se realizó un análisis de rentabilidad para la creación y puesta en marcha de una planta para la producción de hidrogeles de alginato de sodio para la liberación controlada de sulfentrazona. La inversión total se estimó en USD 307.273, considerándose una vida útil del proyecto igual a 5 años. Se obtuvo una TIR de 15,5%, la cual se comparó con una TRMA de 10%, y un tiempo de repago de 2,4 años. El proyecto es rentable debido a que la TIR resultó mayor a la TRMA considerada y el tiempo de repago es menor a la mitad de la vida útil del proyecto.
- ❧ El precio de venta de los hidrogeles con herbicida pre-emergente se fijó en 17 USD/kg. Este valor resulta competitivo con el costo de la sulfentrazona para su aplicación convencional (11 USD/kg), debido a que 1 kg de hidrogel con el i.a. provocaría el mismo efecto que 2 kg del herbicida libre, lo que resulta en un costo de 22 USD/kg.

- Finalmente, los hidrogeles obtenidos resultan competitivos en relación a los utilizados actualmente en agricultura debido a que, por prepararse a partir de polímeros naturales como el alginato de sodio, son biodegradables y no generan residuos tóxicos.

## Trabajos a futuro

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas a lo largo del presente proyecto se proponen los siguientes trabajos a futuro.

- Realizar ensayos para evaluar el comportamiento de los hidrogeles a ciclos de hinchamiento – deshinchamiento e incorporar un ensayo de biodegradabilidad de los materiales, con el fin de definir su vida útil.
- Realizar estudios de hidrogeles con sulfentrazona en plantas para evaluar su efectividad y mejora con respecto a la aplicación convencional del herbicida sobre las malezas y el suelo (ensayos en curso en el IIB (CONICET-UNMDP)).
- Preparar los hidrogeles de alginato de sodio con cletodim en un tamaño más pequeño (microesferas), ya que al ser un herbicida post-emergente debe evaluarse su comportamiento al pulverizarlo sobre las malezas.
- Caracterizar los hidrogeles a base de alginato de sodio y quitosano, y ajustar su formulación para optimizar la encapsulación y liberación controlada de fertilizantes.
- Evaluar la liberación controlada de distintos nutrientes, como el potasio, así como también evaluar la vehiculización de los fertilizantes a través de otros materiales como arcillas o nanocompuestos.

# Referencias

1. Hidalgo Dávila JL. La situación actual de la sustitución de insumos agroquímicos por productos biológicos como estrategia en la producción agrícola. 2017. Disponible en: [http://repositorio.uasb.edu.ec/bitstream/10644/6095/1/T2562-MRI-Hidalgo-La situacion.pdf?fbclid=IwAR2EFakBoLliZYrsCdkwShZl1yJFKhIXYDWDXOYcuL3zGeBkKXtYpea9PeU](http://repositorio.uasb.edu.ec/bitstream/10644/6095/1/T2562-MRI-Hidalgo-La%20situacion.pdf?fbclid=IwAR2EFakBoLliZYrsCdkwShZl1yJFKhIXYDWDXOYcuL3zGeBkKXtYpea9PeU)
2. Ramsden JJ. Nanotechnology in agriculture. *Ann Agrar Sci.* 2012;10(2):1-7.
3. FAO. Food and agriculture: Driving action across the 2030 Agenda for Sustainable Development. *J Chem Inf Model.* 2017;53(9):1689-1699.
4. Wang P, Lombi E, Zhao FJ, Kopittke PM. Nanotechnology: A New Opportunity in Plant Sciences. *Trends Plant Sci.* 2016;21(8):699-712. doi:10.1016/j.tplants.2016.04.005
5. Porto JP, Merino M. Definición de agroquímicos. 2017. Disponible en: <https://definicion.de/agroquimicos/>
6. Cajamarca Carrasco DI, Paredes Godoy MM, Cabrera Escobar CP, Velasco Matveev LA, Vaca Cárdenas ML. Agroquímicos: enemigos latentes para los polinizadores y la producción de alimentos primarios que agonizan. *Rev Contrib a las Ciencias Soc.* 2020.
7. Aparicio V, De Gerónimo E, Hernández Guijarro K, Pérez D, Portocarrero R, Vidal C. *Los Plaguicidas Agregados Al Suelo y Su Destino En El Ambiente.* INTA; 2015.
8. Benítez KM, López Falcón R, Salcedo Quintero G. El uso de agroquímicos en los andes venezolanos y su impacto ambiental. *Ecodiseño y sostenibilidad.* 2019:185-201.
9. Gómez KMT. Efectos de la contaminación del suelo por herbicidas en la productividad del arroz. 2020.
10. Pila MN. Remediación de aguas contaminadas con plaguicidas mediante adsorción sobre partículas de sílice funcionalizadas y materiales carbonosos. 2020.
11. Plan nacional de reducción de uso de agroquímicos. Red Universitaria de Ambiente y Salud. 2019. Disponible en: <https://reduas.com.ar/plan-nacional-de-reduccion-de-uso-de-agrotoxicos/>
12. Cabaleiro F. En la Argentina se utilizan más de 500 millones de litros/kilos de agrotóxicos por año. 2019. Disponible en: [http://www.biodiversidadla.org/Documentos/En-la-Argentina-se-utilizan-mas-de-500-millones-de-litros-kilos-de-agrotoxicos-por-ano#:~:text=En la Argentina se utilizan,año %7C Biodiversidad en América Latina](http://www.biodiversidadla.org/Documentos/En-la-Argentina-se-utilizan-mas-de-500-millones-de-litros-kilos-de-agrotoxicos-por-ano#:~:text=En%20la%20Argentina%20se%20utilizan,a%C3%B1o%207C%20Biodiversidad%20en%20Am%C3%A9rica%20Latina)
13. Dwivedi S, Saquib Q, Al-Khedhairy AA, Musarrat J. Understanding the Role of Nanomaterials in Agriculture. 2016:271-288. doi:10.1007/978-81-322-2644-4\_17

14. Ramos Campos EV, de Oliveira JL, Fraceto LF, Singh B. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. *Agron Sustain Dev.* 2014;35(1):47-66. doi:10.1007/s13593-014-0263-0
15. Panpatte DG, Jhala YK, Shelat HN, Vyas R V. Nanoparticles: The Next Generation Technology for Sustainable Agriculture. In: Al. DPS et, ed. *Microbial Inoculants in Sustainable Agricultural Productivity.* Vol 2. Springer; 2016:289-300. doi:10.1007/978-81-322-2644-4\_18
16. Pérez Torres CA. Liberación controlada: los plásticos en la agricultura. *Plastics Technology.* 2018. Disponible en: <https://www.pt-mexico.com/articulos/liberación-controlada-los-plsticos-en-la-agricultura>
17. Tomadoni B, Casalongué C, Alvarez VA. Biopolymer-Based Hydrogels for Agriculture Applications: Swelling Behavior and Slow Release of Agrochemicals. In: Gutiérrez TJ, ed. *Polymers for Agri-Food Applications.* ; 2019:99-125. doi:10.1007/978-3-030-19416-1
18. Pascoli M, Lopes-Oliveira PJ, Fraceto LF, Seabra AB, Oliveira HC. State of the art of polymeric nanoparticles as carrier systems with agricultural applications: a minireview. *Energy, Ecol Environ.* 2018;3(3):137-148. doi:10.1007/s40974-018-0090-2
19. Chen H, Yada R. Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development. *Trends Food Sci Technol.* 2011;22(11):585-594. doi:10.1016/j.tifs.2011.09.004
20. Calcagnile P, Sibillano T, Giannini C, Sannino A, Demitri C. Biodegradable poly(lactic acid)/cellulose-based superabsorbent hydrogel composite material as water and fertilizer reservoir in agricultural applications. *J Appl Polym Sci.* 2019;136(21):1-9. doi:10.1002/app.47546
21. FAO. *Water for Sustainable Food and Agriculture Water for Sustainable Food and Agriculture.*; 2017. [www.fao.org/publications](http://www.fao.org/publications)
22. Urbano JMM, Socías VMM, Ureña AMD. Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. *React Funct Polym.* 2019;141(April):82-90. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007
23. Olate Moya FA. Nanocompósitos hidrogeles biopoliméricos con óxido de grafeno para impresión 3D de andamios para ingeniería de tejido cartilaginoso. 2020.
24. Vanegas FA, Sierra BS. Sistema de enfriamiento cerámico a base de hidrogeles. *J Sains dan Seni ITS.* 2017. Disponible en: <http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf><http://fiskal.kemenkeu.go.id/ejournal><http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001><http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055><https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006><https://doi.org/10.1>

25. Ferrin Vera FE, Andrade Obando AE. Influencia de la fuente de agua de riego en la hidratación del hidrogel de uso agrícola. 2019;9.
26. Zohuriaan-Mehr MJ, Omidian H, Doroudiani S, Kabiri K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. *J Mater Sci.* 2010;45(21):5711-5735. doi:10.1007/s10853-010-4780-1
27. Joshi SJ, Abed RMM. Biodegradation of Polyacrylamide and Its Derivatives. 2017. doi:10.1007/s40710-017-0224-0
28. Bai C, Zhang S, Huang L, Wang H, Wang W, Ye Q. Starch-based hydrogel loading with carbendazim for controlled-release and water absorption. *Carbohydr Polym.* 2015;125:376-383. doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.004
29. Essawy HA, Ghazy MBM, El-hai FA, Mohamed MF. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *Int J Biol Macromol.* 2016;89:144-151. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.04.071
30. Qiao D, Liu H, Yu L, et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydr Polym.* 2016;147:146-154. doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.010
31. Ching SH, Bansal N, Bhandari B. Alginate gel particles – A review of production techniques and physical properties. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017;57(6):1133-1152. doi:10.1080/10408398.2014.965773
32. Guaresti O, Astrain CG, Palomares T, Varona AA, Eceiza A, Gabilondo N. Synthesis and characterization of a biocompatible chitosan – based hydrogel cross – linked via `click´ chemistry for controlled drug release. *Int J Biol Macromol.* 2017. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.003
33. Sobhani A, Rafienia M, Ahmadian M, Naimi-Jamal M-R. Fabrication and Characterization of Polyphosphazene / Calcium Phosphate Scaffolds Containing Chitosan Microspheres for Sustained Release of Bone Morphogenetic Protein 2 in Bone Tissue Engineering. *Tissue Eng Regen Med.* 2017. doi:10.1007/s13770-017-0056-z
34. Silva S, Sgarbi D, Grillo R, et al. Paraquat-loaded alginate / chitosan nanoparticles : Preparation , characterization and soil sorption studies. *J Hazard Mater.* 2011;190(1-3):366-374. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.057
35. Perez JJ, Francois NJ. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. *Carbohydr Polym.* 2016;148:134-142. doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.054
36. Dourado Junior SM, Nunes ES, Marques RP, et al. Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: preparation,

- characterization, mathematical modeling and release tests in field trial weed control. *J Mater Sci.* 2017;52(16):9491-9507. doi:10.1007/s10853-017-1103-9
37. Liu W, Tang M. Enantioselective Activity and Toxicity of Chiral Herbicides. In: Hasaneen MNAE-G, ed. *Herbicides - Mechanisms and Mode of Action*. InTech; 2011. doi:10.5772/2510
  38. Borda Huamán CM. Efecto del control de malezas con herbicida y métodos mecánicos en el crecimiento inicial de *Cedrela odorata* L. - Leoncio Prado - Huánuco. 2019.
  39. Li M, Ma X, Saleem M, et al. Biochemical response, histopathological change and DNA damage in earthworm (*Eisenia fetida*) exposed to sulfentrazone herbicide. *Ecol Indic.* 2020;115(January):106465. doi:10.1016/j.ecolind.2020.106465
  40. Díez de Ulzurrun P. *Manejo de Malezas Problema: Modos de Acción Herbicida*. (AAPRESID R-, ed.); 2013.
  41. Villalba A. Resistencia a herbicidas. Glifosfato. *Ciencia, Docencia y Tecnol.* 2009;XX:169-186. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=14512426010>
  42. Moyano García A. Estudio de los efectos del herbicida Triasulfurón sobre la estructura y composición de la microbiota edáfica en suelos enmendados con materia orgánica. 2015.
  43. Portales Torres C. Aplicación de herbicidas post-emergentes para el control de malezas en el cultivo de cebolla roja italiana bajo condiciones del valle de Tambo - Arequipa. 2011.
  44. Sabando Cantos IA. Determinación de la eficiencia en el control de malezas con herbicidas pre emergentes y post emergentes en el cultivo de girasol (*Helianthus annuus* L.) en la zona de Quevedo. 2018.
  45. Rojas Mestanza E del R. Control de malezas con tres herbicidas en el cultivo de fréjol (*Phaseolus vulgaris* L.) en la zona de ventanas, provincia de los ríos. 2019.
  46. Campoverde EV, Marble C, Norcini JG. Herbicidas Postemergentes para Uso en Ornamentales. 2019:1-3.
  47. García Bernardo R. Impacto del modelo productivo agrario en la industria química argentina en los años recientes (2006-2017). *H-industri@.* 2020:85-108. Disponible en: <http://ojs.econ.uba.ar/index.php/H-ind/article/view/1774>
  48. Solís ML. Impacto de agroquímicos en arroyos de cuencas rurales. 2016.
  49. Belada AP. Regulación de los agroquímicos en la Argentina: hacia una ley general de presupuestos mínimos regulatorios. 2017.

50. Slade GG, Macias S, Jr D, Oliveira RJ De, Moreto JA. Developing a Mathematical Model for the Controlled Release Over Time of Sulfentrazone Herbicide from Biodegradable Polymer. 2019;22(5):1-7. doi:<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0306> Developing
51. Gehrke V., Camargo ER, Avila LA. Sulfentrazone: Environmental dynamics and selectivity. *Planta daninha*. 2020;2016. doi:10.1590/S0100-83582020380100032
52. Luo T, Yang J, Li Y, et al. The effects of thermal pyrolysis and decomposition products on explosive characteristics of flufenacet and sulfentrazone. *Process Saf Environ Prot*. 2020;147:125-133. doi:10.1016/j.psep.2020.09.016
53. Urgilés Calle JD. Evaluación del efecto de herbicidas químicos y orgánicos para control de malezas en el cultivo de cacao CCN-51 (*Theobroma cacao* L.) en la zona de Naranjal, provincia de Guayas. 2018.
54. Xiong G, Zou L, Deng Y, Meng Y, Liao X, Lu H. Clethodim exposure induces developmental immunotoxicity and neurobehavioral dysfunction in zebrafish embryos. *Fish Shellfish Immunol*. 2019. doi:10.1016/j.fsi.2018.12.002
55. Wang H, Zhou L, Meng Z, et al. Clethodim exposure induced development toxicity and behaviour alteration in early stages of zebrafish life. *Environ Pollut*. 2019;255:113218. doi:10.1016/j.envpol.2019.113218
56. Lupo B, González C, Maestro A. Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. *Rev Venez Cienc y Tecnol Aliment*. 2012;3(1):130-151.
57. Rodríguez Sandoval E, Sandoval Aldana A, Ayala Aponte A. Hidrocoloides naturales de origen vegetal. Investigaciones recientes y aplicaciones en la industria de alimentos. *Tecnura*. 2003;7(13):4-13. doi:10.14483/22487638.6179
58. da Silva TL, Vidart JMM, da Silva MGC, Gimenes ML, Vieira MGA. Alginate and Sericin: Environmental and Pharmaceutical Applications. In: *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides*. InTech; 2017. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/65257>
59. Merino D, Mansilla AY, Casalongue CA, Alvarez VA. Preparation, Characterization, and In Vitro Testing of Nanoclay Antimicrobial Activities and Elicitor Capacity. *J Agric Food Chem*. 2018;66(12):3101-3109. doi:10.1021/acs.jafc.8b00049
60. Pasin BL. Estudio de la gelificación de alginatos para encapsulación: caracterización , preparación y aplicaciones en alimentos funcionales. 2014.
61. Goberna C, Faraldos M. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. (Goberna C, Faraldos M, eds.); 2011. Disponible en: [http://libros.csic.es/product\\_info.php?products\\_id=498](http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498)
62. Baxter A, Dillon M, Anthony Taylor KD, Roberts GAF. Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *Int J Biol Macromol*.

1992;14(3):166-169. doi:10.1016/S0141-8130(05)80007-8

63. Bonilla Valladares P. Formación y caracterización de nanosistemas terapéuticos con alginato. 2016.
64. Tomadoni B, Salcedo MF, Mansilla AY, Casalongué CA, Alvarez VA. Macroporous alginate-based hydrogels to control soil substrate moisture: Effect on lettuce plants under drought stress. *Eur Polym J.* 2020;137(July):109953. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109953
65. Abdel-Raouf ME, El-Saeed SM, Zaki EG, Al-Sabagh AM. Green chemistry approach for preparation of hydrogels for agriculture applications through modification of natural polymers and investigating their swelling properties. *Egypt J Pet.* 2018. doi:10.1016/j.ejpe.2018.09.002
66. Louzri F, Bennour S. Swelling behavior of poly (N-hydroxymethylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and release of potassium nitrate as fertilizer. *J Polym Eng.* 2017;38(5):437-447. doi:10.1515/polyeng-2017-0074
67. Cannazza G, Cataldo A, Benedetto E De, Demitri C, Madaghiele M, Sannino A. Experimental Assessment of the Use of a Novel Superabsorbent polymer (SAP) for the Optimization of Water Consumption in Agricultural Irrigation Process. *Open Access Water.* 2014:2056-2069. doi:10.3390/w6072056
68. Zhang M, Yang Z, Chow LL, Wang CH. Simulation of drug release from biodegradable polymeric microspheres with bulk and surface erosions. *J Pharm Sci.* 2003;92(10):2040-2056. doi:10.1002/jps.10463
69. You S, Yang Z, Wang CH. Toward Understanding Drug Release from Biodegradable Polymer Microspheres of Different Erosion Kinetics Modes. *J Pharm Sci.* 2016;105(6):1934-1946. doi:10.1016/j.xphs.2016.04.002
70. Soto Guzmán ME. Evaluación del mecanismo de liberación de diclofenaco sódico desde una matriz hidrofílica a base de alginato de sodio. 2007.
71. Arredondo Peñaranda A, Londoño López ME. Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. *Rev Ing Biomédica.* 2009;3:83-94.
72. National Institute for Public Health and the Environment. *Proposal for Harmonised Classification and Labelling.*; 2015.
73. Rama Praba Nalini R, Janaki P, Balusamy M, Chinnusamy C. Persistence of sulfentrazone in soil under soybean and its carryover effect on bioindicators. *Acta Agric Scand Sect B Soil Plant Sci.* 2016. doi:10.1080/09064710.2016.1246670
74. dos Santos Araújo P, Belini GB, Mambrini GP, Yamaji FM, Waldman WR. Thermal degradation of calcium and sodium alginate: A greener synthesis towards calcium oxide micro/nanoparticles. *Int J Biol Macromol.* 2019;140:749-760.

doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.103

75. Derkach SR, Voron NG, Sokolan NI, et al. Interactions between gelatin and sodium alginate: UV and FTIR studies. *J Dispers Sci Technol.* 2019:1-9. doi:10.1080/01932691.2019.1611437
76. Larosa C, Salerno M, Silva J, et al. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. *Int J Biol Macromol.* 2018;115:900-906. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.04.138
77. Quiroga M, Agüero D, Zapata R, Busilacchi H, Bueno M. Activadores de crecimiento y biofertilizantes como alternativa al uso de fertilizantes químicos en el cultivo de chía. *Energías Renov y Medio Ambient.* 2015;35:33-40.
78. Gowariker V, Krishnamurthy VN, Gowariker S, Dhanorkar M, Paranjape K. *The Fertilizer Encyclopedia*.; 2009.
79. Cogua Barrera HR. Estudio de la borra de café para su uso en formulaciones de liberación controlada de nutrientes. 2019.
80. Pablo J, Vélez P. Uso de los fertilizantes y su impacto en la producción agrícola. 2014.
81. Terán Soto AC. Efecto de dos fertilizantes de liberación controlada sobre el crecimiento de *Pinus Tecunumani* en la etapa de vivero - Oxapampa. 2018.
82. Candela RE. Comportamiento de atrazina y su relación con la práctica de fertilización nitrogenada en un suelo de la pedanía cañas, Departamento Colón, Provincia de Córdoba. 2016.
83. Rodríguez Díaz E, Guzmán M. Características de los fertilizantes para su uso en la fertirrigación. In: Guzmán, M. & López Gálvez J, ed. *FERTI-RIEGO: TECNOLOGÍAS Y PROGRAMACIÓN EN AGROPLASTICULTURA.* ; 2004:191-202.
84. Land and Water Division. *Los Fertilizantes y Su Uso*.; 2002. Disponible en: <http://www.fao.org/documents/card/es/c/b0f8bfc5-4c95-54b0-80cd-96b810006037/>
85. Terré E, Treboux J. Récord de consumo de fertilizantes en el 2019, con una participación de importados del 65%. Bolsa de Comercio de Rosario. 2020. Disponible en: <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/record-de-2#:~:text=Descargar-,Récord de consumo de fertilizantes en el 2019%2C con,participación de importados del 65%25&text=Argentina alcanzó un record de,2019%3A 4%2C6 Mt.>
86. De Bernardi LA, Stuhldreher G, Iglesias C. Producción granaria argentina y el consumo de fertilizante por cultivo campaña 2019/2020. 2020:1-32. Disponible

en:

[https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/ss\\_mercados\\_agropecuarios/publicaciones/\\_archivos/000101\\_Perfiles/999975\\_Utilización de Fertilizantes Campaña 2019-2020.pdf](https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/ss_mercados_agropecuarios/publicaciones/_archivos/000101_Perfiles/999975_Utilización de Fertilizantes Campaña 2019-2020.pdf)

87. DeRosa MC, Monreal C, Schnitzer M, Walsh R, Sultan Y. Nanotechnology in fertilizers. *Nat Nanotechnol.* 2010;5(2):91. doi:10.1038/nnano.2010.2
88. Aguilar Ráquira Ingrid Y. Preparación y evaluación en suelo de fertilizantes de liberación controlada (NPK) cubiertos con polímeros biodegradables. 2014.
89. Pushpamalar J, Langford SJ, Ahmad MB, Lim YY, Hashim K. Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer. *Int J Environ Sci Technol.* 2017;15(10):2059-2074. doi:10.1007/s13762-017-1598-2
90. Merino D, Casalengué C, Alvarez VA. Polysaccharides as Eco-Nanomaterials for Agricultural Applications. 2017;(October). doi:10.1007/978-3-319-48281-1\_124-1
91. Lárez Velásquez C. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Av en Química.* 2006;1(2):15-21.
92. Ortega Cardona CE, Aparicio Fernández X. Quitosano: una alternativa sustentable para el empaque de alimentos. *Rev Digit Univ.* 2020;21. doi:http://doi.org/10.22201/cuaieed.16076079e.2020.21.5.4 9
93. Orzali L, Corsi B, Forni C, Riccioni L. Chitosan in Agriculture: A New Challenge for Managing Plant Disease. In: Shalaby E, ed. *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides.* InTech; 2017:17-36. doi:http://dx.doi.org/10.5772/66840
94. David L, Martínez-Ohárriz MC. Chitosan: Strategies to Increase and Modulate Drug Release Rate. In: *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides Chitosan.*; 2017:107-127. doi:http://dx.doi.org/10.5772/65714
95. Wasupalli GK, Verma D. Molecular interactions in self-assembled nano-structures of chitosan-sodium alginate based polyelectrolyte complexes. *Biol Macromol.* 2018:1-28. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.075
96. Mi F, Sung H, Shyu S. Drug release from chitosan-alginate complex beads reinforced by a naturally occurring cross-linking agent. *Carbohydr Polym.* 2002;48:61-72. doi: 10.1016/S0144-8617(01)00212-0
97. Merino D, Tomadoni B, Salcedo MF, Mansilla AY, Casalengué CA, Alvarez VA. Nanoclay as Carriers of Bioactive Molecules Applied to Agriculture. In: Kharissova O V, Martínez LMT, Kharisov BI, eds. *Handbook Of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications.* Springer Nature Switzerland AG; 2020:1-22. doi:10.1007/978-3-030-11155-7\_62-1

98. Pengue WA. "Agua virtual", agronegocio sojero y cuestiones económico ambientales futuras. *Fronteras*. 2015;(August).
99. Rivera Fernández RD, Mesías Gallo F. Absorción de agua de hidrogel de uso agrícola y su humedecimiento de tres tipos de suelo. *Rev la Fac Ciencias Agrar*. 2018;50(2):15-21.
100. Oliva JH del C de M. Herbicidas Preemergentes en el Cultivo de Vicia villosa Roth: evaluación de selectividad en un cultivo del Área Central de la Provincia de Córdoba. 2020.
101. Lombardi V. Glifosato y arsénico: un dúo peligroso. 2019. Disponible en: <https://www.unsam.edu.ar/tss/glifosato-y-arsenico-una-dupla-peligrosa/>. Último acceso: 25 de febrero, 2021.
102. Catálogo de productos agro. YPF directo. 2018. Disponible en: [http://www.ascsr.com.ar/gallery/catálogo de productos agro ypf directo.pdf](http://www.ascsr.com.ar/gallery/catálogo%20de%20productos%20agro%20ypf%20directo.pdf). Último acceso: 2 de marzo, 2021
103. Municipalidad de General Pueyrredón. Disponible en: <https://www.mardelplata.gob.ar/parqueindustrial>
104. Objetivos de Desarrollo Sostenible. Disponible en: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>. Último acceso: 26 de febrero, 2021.
105. Cátedra de Ingeniería Económica, Facultad de Ingeniería (UNMDP). Inversión. 2020:1-17.
106. Haihang (China). Disponible en: [https://spanish.alibaba.com/product-detail/food-grade-sodium-alginate-9005-38-3-60465280387.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.651d7845AunDSt](https://spanish.alibaba.com/product-detail/food-grade-sodium-alginate-9005-38-3-60465280387.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.651d7845AunDSt). Último acceso: 4 de marzo, 2021.
107. ZH (China).. Disponible en: [https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-direct-selling-food-grade-anhydrous-calcium-chloride-1600149448694.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.6c383f48zWakfU&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/factory-direct-selling-food-grade-anhydrous-calcium-chloride-1600149448694.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.6c383f48zWakfU&s=p). Último acceso: 4 de marzo, 2021.
108. Química Delta. Disponible en: <http://www.quimicadelta.com.ar/>. Último acceso: 5 de marzo, 2021.
109. Qingdao Amgen Biotechnology Co., Ltd. Disponible en: [https://spanish.alibaba.com/product-detail/high-quality-sulfentrazone-with-best-price-cas-122836-35-5-1600187250050.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.50733771WylcFm](https://spanish.alibaba.com/product-detail/high-quality-sulfentrazone-with-best-price-cas-122836-35-5-1600187250050.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.50733771WylcFm). Último acceso: 3 de marzo, 2021.
110. Bolsas de polietileno. Guobao. Disponible en:

[https://spanish.alibaba.com/product-detail/1-3-meter-width-customized-thickness-transparent-pe-polyethylene-roll-plastic-film-for-various-kinds-of-packing-1600104262907.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.cafa27bfRgaQdh&s=p](https://spanish.alibaba.com/product-detail/1-3-meter-width-customized-thickness-transparent-pe-polyethylene-roll-plastic-film-for-various-kinds-of-packing-1600104262907.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.cafa27bfRgaQdh&s=p). Último acceso: 2 de marzo 2021.

111. UOYEP. Unión Obreros y Empleados Plásticos. Disponible en: <https://www.uoyepweb.org.ar/escala-salarial/>. Último acceso: 3 de marzo, 2021.
112. Cátedra de Ingeniería Económica, Facultad de Ingeniería (UNMdP). Costos de producción. 2020:1-21.
113. Edea. Cuadro tarifario. Disponible en: [https://www.edeaweb.com.ar/m\\_informacion/info\\_residenciales.php](https://www.edeaweb.com.ar/m_informacion/info_residenciales.php). Último acceso: 3 de marzo, 2021.
114. Cátedra de Ingeniería Económica, Facultad de Ingeniería (UNMdP). Rentabilidad. 2020:1-17.

# Anexos

## Anexo I: Fichas técnicas

### HERBICIDA / GRUPO A

**YPF**

**CLETODIM HD**

#### Concentrado emulsionable

##### COMPOSICIÓN:

cletodim: (E)-2-[1-[[[3-cloro-2-propenil]oxi]imino]propil]-5-[2-[etil]tio]propil]-3-hidroxi-2-ciclohexen-1-ona.....	24 g
solvente y emulsionante c.s.p.:.....	100 cm <sup>3</sup>

##### RECOMENDACIONES DE USO:

##### GENERALIDADES DEL PRODUCTO:

Es un herbicida selectivo postemergente sistémico, para el control de malezas gramíneas anuales y perennes. No controla malezas de hoja ancha ni ciperáceas. Cletodim se absorbe rápidamente por el follaje y se trasloca por floema y xilema, acumulándose en las regiones meristemáticas de las hojas, tallos y raíces; provocando una rápida detención del crecimiento de las malezas. En 3-4 días se produce una clorosis de las malezas y la muerte de los tejidos meristemáticos. A continuación se destruyen los tejidos, aparece una coloración rojiza a morada y finalmente ocurre la muerte de las malezas. La acción total demora entre 7-14 días. Cletodim inhibe la enzima ACCasa [Acetil CoA carboxilasa], responsable de la síntesis de ácidos grasos en especies gramíneas. Inhibe la división celular y la formación de cloroplastos y reduce la respiración.

##### INSTRUCCIONES PARA EL USO:

**PREPARACIÓN:** YPF CLETODIM HD es un concentrado emulsionable en agua. Para una correcta preparación respetar las siguientes instrucciones:

- Agregar agua al tanque de la pulverizadora, hasta la mitad de su volumen.
  - Poner a funcionar el sistema de agitación. Agregar la cantidad necesaria de YPF CLETODIM HD, de acuerdo a la calibración realizada, directamente al tanque y sin disolución previa.
  - Agregar el aceite agrícola a razón 1 lt. por cada 100 lts de agua. Luego completar el tanque con agua.
  - Verificar que el sistema de agitación funcione en todo momento. Usar YPF CLETODIM HD dentro de las 24 horas de haber realizado la mezcla de tanque, ya que la efectividad puede reducirse debido a la degradación del producto. Reagitar el caldo antes de reanudar la aplicación. Utilizar siempre agua limpia.
- Importante: El agregado de coadyuvante es fundamental para mejorar la emulsibilidad, reducir la tensión superficial de las gotas del pulverizado, permitir mejor mojado del follaje y absorción a través de la cutícula de las hojas. Ajustar el pH del agua de aplicación en el rango de 6-7.

##### EQUIPOS, VOLÚMENES Y TÉCNICAS DE APLICACIÓN:

Puede ser aplicado con equipos terrestres convencionales para herbicidas como aéreos. En aplicaciones terrestres el caudal debe oscilar entre 100 y 150 l/ha (normalmente se utilizan los volúmenes menores en mezclas de tanque de Cletodim + Glifosato). En aplicaciones aéreas no menos de 25l/ha. Utilizar preferentemente pastillas de aplicación abanico plano a una presión de 40 – 60 lb/pulg<sup>2</sup>.

Asegurarse de obtener 20 a 30 gotas /cm<sup>2</sup>, o un tamaño de gota de 200-300 µm de diámetro.

##### RECOMENDACIONES DE USO:

Ajustar siempre el pH del agua entre 6 y 7 para maximizar la actividad de Cletodim. Debe ser aplicado siempre con buenas condiciones de humedad en el suelo y con la maleza en activo crecimiento a fin que se produzca una buena traslocación del mismo hacia los puntos de crecimiento. No se recomienda aplicar en condiciones de sequía prolongada. No aplicar con vientos mayores a 10 km/h.

CULTIVOS	MALEZAS	DOSIS	MOMENTO DE APLICACIÓN
Alfalfa	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Algodón	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Cebolla	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Cola de zorro [ <i>Setaria verticillata</i> ], Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ], Paja vizcachera [ <i>Stipa sp.</i> ], Pasto salad, Pelo de chancho [ <i>Distichlis spicata</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ]	1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con las malezas en activo crecimiento.
Girasol	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ], Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
Girasol	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Maíz	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Papa	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Poroto	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con la maleza en activo crecimiento y un tamaño máximo de 30 – 40 cm de altura.
Soja	Capín arroz [ <i>Echinochloa crusgalli</i> ], Pasto cuaresma [ <i>Digitaria sanguinalis</i> ], Sorgo de alepo de semilla [ <i>Sorghum halepense</i> ], Pie de gallina [ <i>Eleusine indica</i> ], Trigo guacho [ <i>Triticum spp</i> ]	400 – 650 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar a partir de tres hojas verdaderas hasta macollaje, con la maleza en activo crecimiento.
	Gramón, Gramilla, Pasto bermuda, Pata de perdiz [ <i>Cynodon dactylon</i> ]	1200 – 1400 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar sobre estolones de hasta 15 cm de largo y desarrollo foliar de 10 cm de altura, estando la maleza en activo crecimiento.
	Maíz guacho RRRR2 [ <i>Zea mays</i> ]	400 – 600 cm <sup>3</sup> /ha	Utilizar la dosis menor en plantas de maíz en estado de desarrollo V2 a V3.
	Pasto puna [ <i>Stipa brachychaeta</i> ], Sorgo de alepo de rizoma [ <i>Sorghum halepense</i> ]	650 – 1000 cm <sup>3</sup> /ha	Aplicar con las malezas en activo crecimiento.

Figura A1.1. Ficha técnica del cletodim.

**YPF**

# SULFENTRAZONE HC

## Suspensión concentrada

### COMPOSICIÓN:

sulfentrazone: N-[2,4-dicloro-5-[4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]fenil] metanesulfonamida	50 g
coadyuvantes c.s.p.	100 cm <sup>3</sup>

**GENERALIDADES:** YPF SULFENTRAZONE HC es un herbicida del grupo de las "aril triazolinas", que se absorbe por las raíces de las plantas tratadas. Controla las malezas mediante un proceso de "disrupción" de membrana, el cual se inicia por la inhibición de la enzima protoporfirinogea oxidasa, interfiriendo de ese modo en la biosíntesis de la clorofila, y con la consiguiente formación de intermediarios tóxicos. Las plantas que emergen del suelo tratado, se tornan necróticas y mueren al poco tiempo de exponerse a la luz. Es selectivo para el cultivo de soja, maíz y girasol, aplicándose en pre-emergencia del cultivo y malezas.

### INSTRUCCIONES PARA EL USO:

**PREPARACIÓN:** Llenar el tanque de la pulverizadora con agua, hasta la mitad o tres cuartas partes de su volumen. Verter lentamente la cantidad necesaria de YPF SULFENTRAZONE HC con los agitadores en funcionamiento. Luego completar el llenado del tanque con agua.

**EQUIPOS, VOLÚMENES Y TÉCNICAS DE APLICACIÓN:** YPF SULFENTRAZONE HC debe ser aplicado con pulverizadoras terrestres con una presión de 30-45 lbs/pulg<sup>2</sup>, provistas de una barra o botalón con picos para herbicidas. El volumen de aplicación debe ser de 180-200 litros de agua. Evite que la deriva caiga sobre cultivos adyacentes. Evite la superposición durante la aplicación. Densidad de gotas recomendada: 20-30 gotas/cm<sup>2</sup>.

### RECOMENDACIONES DE USO:

CULTIVO	MALEZAS CONTROLADAS	DOSES	OBSERVACIONES
Soja	Alfata ( <i>Sida rhombifolia</i> ); Bejuco ( <i>Ipomoea nil</i> ); Cebollín* ( <i>Cyperus rotundus</i> ); Chamico ( <i>Datura ferox</i> ); Chinchilla* ( <i>Tagetes minuta</i> ); Chufa* ( <i>Cyperus esculentus</i> ); Lecheron ( <i>Euphorbia</i> spp); Malva cimarrona ( <i>Anoda cristata</i> ); Quinoa ( <i>Chenopodium album</i> ); Verdolaga* ( <i>Portulaca oleracea</i> ); Yuyo colorado ( <i>Amaranthus quitensis</i> )	Suelos livianos: 0,8 l/ha	Siembra convencional y siembra directa con mediana o alta infestación de ciperáceas.
	Cebollín ( <i>Cyperus rotundus</i> )	Suelos medianos: 1,0 l/ha  1,0 – 1,5 l/ha: Utilizar las dosis menores para control de Cebollín y las mayores para un programa de erradicación.	
Girasol	Quinoa ( <i>Chenopodium album</i> ); <i>Chenopodium pumilio</i> ; Chamico ( <i>Datura ferox</i> ); Malva ( <i>Anoda cristata</i> ); Verdolaga* ( <i>Portulaca oleracea</i> ); Yuyo colorado ( <i>Amaranthus quitensis</i> ); Sanguinaria ( <i>Polygonum aviculare</i> ); Moco de pavo ( <i>Polygonum persicaria</i> ); Cardo ruso ( <i>Salsola kali</i> ); Bejuco ( <i>Ipomoea rubriflora</i> ) ( <i>Ipomoea grandiflora</i> ); Alfata ( <i>Sida rhombifolia</i> ); Albahaca silvestre ( <i>Galinsoga parviflora</i> )	Suelos medianos: 0,4 l/ha  Suelos pesados: 0,5 l/ha	
Girasol Barbecho Químico	Bejuco ( <i>Ipomoea nil</i> ); Bowlesia ( <i>Bowlesia incana</i> ); Chamico ( <i>Datura ferox</i> ); Malva ( <i>Anoda cristata</i> ); Peludilla ( <i>Gnaphalium subulcata</i> ); Quinoa ( <i>Chenopodium album</i> ); Sanguinaria ( <i>Polygonum aviculare</i> ); Senecio ( <i>Senecio</i> spp); Verdolaga* ( <i>Portulaca oleracea</i> ); Yuyo colorado ( <i>Amaranthus quitensis</i> )	Suelos livianos: (arenosos francos y franco arenosos): M.O. menor 1% 0,25-0,28 l/ha M.O. 1 a 2%: 0,28-0,30 l/ha M.O. mayor 2%: 0,3-0,35 l/ha  Suelos medianos: (francos-francos limosos): M.O. 1 a 2%: 0,3-0,35 l/ha M.O. mayor 2%: 0,35-0,4 l/ha  Usar dosis mayores en suelos de pH menores a 7.	Aplicar hasta 30 días antes de la siembra. Para el control de malezas presentes, adicionar glifosato 48%.  Las dosis de YPF SULFENTRAZONE HC están directamente relacionadas con las características de los lotes en que se utilizará el producto. Por ello se debe tener especialmente en cuenta, el tipo de suelo, textura, contenido de materia orgánica, pH, relieve, etc.

### IMPORTANTE:

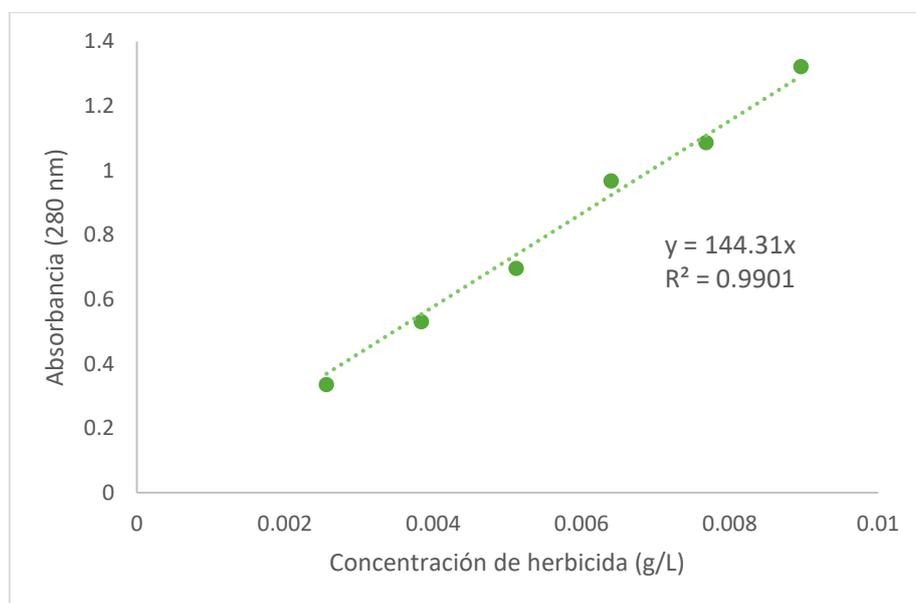
LA EMPRESA no se responsabiliza por los daños que pudiera atribuirse al empleo de este producto y sobre todo si se hiciese en forma distinta a la indicada en este marbete.

CULTIVO	MALEZAS CONTROLADAS	DOSES	OBSERVACIONES
Soja Barbecho Químico	Bejuco [ <i>Ipomoea nil</i> ]; Bowlesia [ <i>Bowlesia iniana</i> ]; Chamico [ <i>Datura ferox</i> ]; Malva [ <i>Anoda cristata</i> ]; Petudilla [ <i>Gnomochea subfalcata</i> ]; Quinoa [ <i>Chenopodium album</i> ]; Sanguinaria [ <i>Polygonum aviculare</i> ]; Senecio [ <i>Senecio spp.</i> ]; Verdolaga* [ <i>Portulaca oleracea</i> ]; Yuyo colorado [ <i>Amaranthus quitensis</i> ]	Suelos livianos: M.O menor 1%: 0,25-0,28 l/ha M.O 1 a 2%: 0,28-0,3 l/ha M.O mayor 2%: 0,3-0,35 l/ha  Suelos medianos: M.O 1 a 2%: 0,3-0,35 l/ha M.O mayor 2%: 0,35-0,4 l/ha Usar dosis mayores en suelos de pH menores a 7.	Aplicar hasta 30 días antes de la siembra. Para el control de malezas presentes, adicionar glifosato 48%.
Maní	Quinoa [ <i>Chenopodium album</i> ]; Yuyo colorado [ <i>Amaranthus quitensis</i> ]; Cardo ruso [ <i>Salsola kali</i> ]; Verdolaga* [ <i>Portulaca oleracea</i> ]	250 a 350 cm <sup>2</sup> /ha	Las dosis de YPF SULFENTRAZONE HC están directamente relacionadas con las características de los lotes en que se utilizará el producto. Por ello se debe tener especialmente en cuenta, el tipo de suelo, textura, contenido de materia orgánica, pH, relieve, etc. Aplicar en pre-emergencia del cultivo. Para el control de gramíneas anuales agregar acetoclor o S-metolactor a las dosis recomendadas para el cultivo. No aplicar en variedades alto oleico.

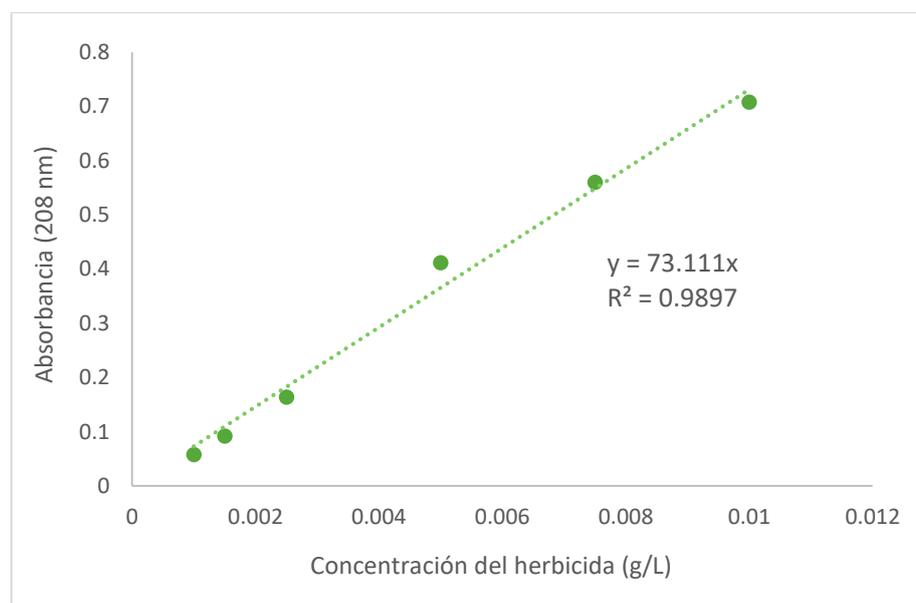
\*Para estas malezas el control es parcial.

Figura A1.2. Ficha técnica de la sulfentrazona.

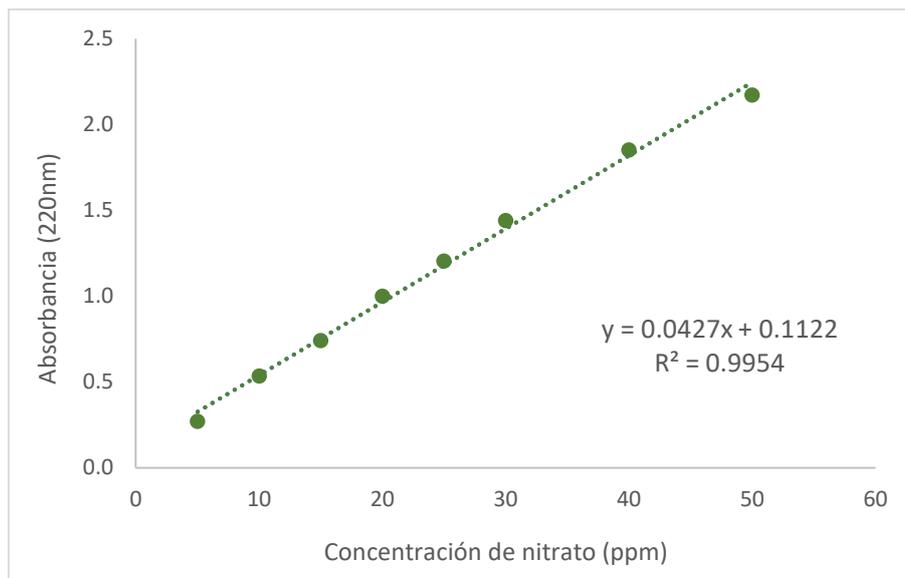
## Anexo II: Curvas de calibración



**Figura AII.1.** Curva de calibración del cletodim.



**Figura AII.2.** Curva de calibración de la sulfentrazona.



**Figura AII.3.** Curva de calibración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## Anexo III: Glosario

### C

---

#### **Ciperáceas**

Forman una familia de plantas monocotiledóneas parecidas a los pastos, muchas de ellas polinizadas por el viento.

### D

---

#### **Dicotiledóneas**

Plantas con flores cuyas semillas poseen dos cotiledones. Un cotiledón es una estructura similar a una hoja que se encuentra en la semilla, es una hoja embrionaria.

### E

---

#### **Elicitor**

Compuesto capaz de actuar como molécula de señal que induce a la planta a desencadenar las respuestas defensivas. Cuando las plantas son atacadas por patógenos activan un sistema de señalización que da como resultado la activación de genes relacionados con la defensa, entre otros. El tratamiento de plantas con diversos agentes desencadenantes conduce a una resistencia inducida contra ataques posteriores de patógenos, tanto a nivel local como sistémico.

#### **Eutrofización**

Proceso natural y/o antropogénico que consiste en el enriquecimiento de las aguas con nutrientes, a un ritmo tal que no puede ser compensado por la mineralización total, de manera que la descomposición del exceso de materia orgánica produce una disminución del oxígeno en las aguas profundas. Sus efectos pueden interferir de modo importante con los distintos usos que el hombre puede hacer de los recursos acuáticos (abastecimiento de agua potable, riego, recreación, etc.).

## G

---

### **Gramíneas**

Plantas herbáceas

### **Gramíneas anuales**

Gramíneas de un ciclo, que se reproducen una vez al año. Por ejemplo: trigo y avena.

### **Gramíneas perennes**

Gramíneas que se reproducen más de una vez al año. Por ejemplo: pastos y bambú.

## H

---

### **Herbicida de contacto**

Herbicida que afecta la parte aérea de la planta sobre la que se aplica, sin llegar a la raíz.

### **Herbicida residual**

Herbicida que ejerce su acción a lo largo de un período de tiempo. Se aplica en el suelo y permanece en el mismo, formando una película que elimina las malezas cuando emergen y entran en contacto con ella.

### **Herbicida sistémico**

Herbicida que ingresa en la planta y se trasloca por su interior con la savia, actuando de forma general.

## L

---

### **Lixiviación**

Fenómeno de desplazamiento de sustancias solubles o dispersables (arcilla, sales, hierro, humus) causado por el movimiento de agua en el suelo. Esto provoca que algunas capas del suelo pierdan sus compuestos nutritivos, se vuelvan más ácidas y a

veces, también se origine toxicidad. Por lixiviación pueden perderse grandes cantidades de fertilizantes porque descienden a los horizontes inferiores del suelo, adonde no llegan las raíces de los cultivos.

## **M**

---

### **Monocotiledóneas**

Plantas con flores cuyas semillas tienen un cotiledón.

## **O**

---

### **Organismos “no blanco”**

Seres vivos que pueden llegar a ser afectados por los agroquímicos de manera no intencional.

## **P**

---

### **Plaguicidas**

Sustancias que tienen como objetivo combatir plagas. Normalmente son de origen químico, pero en algunos pocos casos pueden ser de origen biológico o, inclusive, mineral. La FAO definió a los plaguicidas como cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar plagas incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de animales, especies no deseadas de plantas o animales que causen perjuicios o que interfieran de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas no elaborados, madera o que puedan administrarse a animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos.