

COMUNICACIÓN CORTA

**FORMULACIÓN DE POLVOS SECOS PARA ESPOLVOREO CON EL
FUNGICIDA MANCOZEB EMPLEANDO MINERALES CUBANOS**

**FORMULATION OF DRY POWDER FOR SPRINKLE WITH THE MANCOZEB
FUNGICIDE USING CUBAN MINERALS**

Abel Duménigo González^{1}, Bárbara González Dávila¹, Jesús Gibert Laureiro¹,
Belkis Rodríguez Arencibia², Milaidi Pérez Carballo¹ y Dulce María Calle Arencibia¹*

¹ Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas (CIIO). Vía Blanca s/n entre Infanta y Palatino.
Municipio Cerro, La Habana, Cuba.

² Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal (INISAV). Calle 110 No. 514 entre 5ta B y 5ta F.
Municipio Playa, La Habana, Cuba.

Recibido: Septiembre 6, 2019; Revisado: Septiembre 20, 2019; Aceptado: Noviembre 15, 2019

RESUMEN

En Cuba se han producido plaguicidas del tipo polvo seco en la Empresa Juan Luis Rodríguez, empleando talco importado. Entre estas producciones se encuentra la del fungicida Mancozeb al 15 % (Mancozeb P 15). Por tanto, el objetivo de este trabajo fue obtener formulaciones estables del fungicida Mancozeb al 15 %, empleando como diluentes diferentes minerales cubanos, para la sustitución de la materia prima de importación. Los formulados se obtuvieron mediante el procedimiento clásico de mezclado del producto técnico con los minerales: zeolita, carbonato de calcio y caolín gris. Se les realizó a las formulaciones el estudio de almacenamiento acelerado y los análisis físico-químicos correspondientes siguiendo las normas establecidas. Las variaciones en el contenido de bioactivo tras el estudio de estabilidad, no excedieron las desviaciones permisibles en las fórmulas con zeolita y caolín gris. Se lograron formulaciones estables de Mancozeb 15 % empleando los minerales cubanos zeolita y caolín gris.

Palabras clave: estudio de estabilidad; Mancozeb; polvos secos plaguicidas.



Copyright © 2019. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Abel Duménigo, Email: abeld@ciiq.cu



ABSTRACT

In Cuba, dry powder type pesticides have been produced in Juan Luis Rodríguez Company, using imported talc. Among these productions is the 15 % Mancozeb fungicide (Mancozeb P 15). Therefore, this work objective was to obtain stable formulations of 15 % Mancozeb fungicide, using different Cuban minerals as diluents, for the substitution of the import raw material. Formulations were obtained by the classic procedure of mixing the technical product with the minerals: zeolite, calcium carbonate and gray kaolin. Accelerated storage study and its corresponding physicochemical analyzes following the established norms were carried out to formulations. The bioactive content variations after the stability study did not exceed the permissible deviations in zeolite and gray kaolin formulas. Stable 15 % Mancozeb formulations were achieved using Cuban minerals as zeolite and gray kaolin.

Keywords: stability study; Mancozeb; pesticides of the dry powder type.

1. INTRODUCCIÓN

A mediados de la década de 1960, los fungicidas del grupo de los etilenbisditiocarbamatos se consideraban el grupo de fungicidas orgánicos más importante y versátil descubierto hasta la fecha (McCallan, 1967). Esta situación condujo al desarrollo del Mancozeb (Mn, Zn etilenbisditiocarbamato). En sus años de comercialización, las formulaciones que emplean Mancozeb se han utilizado en más de 70 cultivos para el control de numerosos hongos fitopatógenos. Los usos representativos clave para el espectro y la utilidad del Mancozeb se encuentran en una gama cosmopolita de grupos de plantas y enfermedades fúngicas (Gullino y col., 2010).

Entre las diversas formulaciones que emplean Mancozeb como ingrediente activo, con permiso de uso autorizado en Cuba por el Registro Central de Plaguicidas, se encuentra el polvo seco Mancozeb P 15, aprobado para el control del Moho Azul en espolvoreo en tabaco tapado (Lista Oficial de Plaguicidas Autorizados, República de Cuba, 2016), renglón que constituye a su vez uno de los principales rubros exportables cubanos. Esta formulación se produce en la Empresa Juan Luis Rodríguez de la provincia Artemisa. La producción de este y otros formulados por esta entidad, se ha realizado en los últimos años empleando como material diluyente el talco importado de la República Popular Democrática de Corea (RPDC). Por diversas razones, se ha imposibilitado la adquisición del talco coreano y si a esto se suma la política de sustitución de importaciones en la que está inmerso el país (Lineamientos de la Política Económica y Social del Partido y la Revolución para el período 2016-2021, 2017), la búsqueda de materias primas nacionales que puedan sustituir las adquiridas en el exterior, es una necesidad apremiante no sujeta a discusión. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es obtener formulaciones estables del fungicida Mancozeb al 15 % (Mancozeb P 15), empleando como diluentes diferentes minerales cubanos, para la sustitución de la materia prima de importación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. *Materias primas y fórmulas desarrolladas*

Se empleó Mancozeb técnico al 80 % (Nombre IUPAC: zinc; manganeso (2+); N-[2-(sulfidocarbotoilamino) etil] carbamoditioato,) (Base de datos PubChem, 2019. Mancozeb), suministrado por la Empresa Juan Luis Rodríguez.

Los minerales empleados como diluentes fueron:

1. Zeolita. Empresa Minera de Oriente. Yacimiento de San Andrés. Holguín.
2. Carbonato de calcio. Empresa Minera de Occidente. Yacimiento de Mayabeque.
3. Caolín gris. Yacimiento Río Callejón. Municipio Especial Isla de la Juventud.
4. Talco procedente de la RPDC.

Se seleccionaron estos minerales (1, 2 y 3), debido a que fueron los que el Grupo Empresarial Geominero Salinero (GEOMINSAL), manifestó disponibilidad en el país para garantizar la demanda que requiere esta producción. El talco coreano (4) se utilizó como patrón, ya que es el material inerte con el que está registrado este producto.

Los formulados se obtuvieron mediante las operaciones sucesivas de mezcla - molienda - homogeneización del producto técnico con cada uno de los minerales. En la tabla 1 se muestra la composición de las formulaciones obtenidas.

Tabla 1. Composición cuali-cuantitativa de las formulaciones desarrolladas

No.	<i>Ingrediente activo (g)</i>	<i>Diluyente (g)</i>
1, 2, 3, 4	Mancozeb (56,25)	Zeolita, Carbonato de calcio, Caolín gris, Talco (243,75)

2.2. *Métodos para la determinación de parámetros físico-químicos en las materias primas y las formulaciones*

La determinación de los principales parámetros físico-químicos que se cuantificaron tanto en las materias primas inertes como en las fórmulas, se realizó siguiendo los procedimientos establecidos por el Consejo Colaborativo Internacional de Análisis de Plaguicidas (CIPAC, por sus siglas en inglés) (Hemriet y col., 1985) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) (World Health Organization, 1961).

Las determinaciones realizadas fueron:

- Granulometría.
- pH de las dispersiones acuosas al 1 %.
- Contenido de humedad.
- Densidad a granel.
- Contenido de Mancozeb. Cuantificación de ditiocarbamatos (CIPAC).

2.3. *Estudio de Almacenaje Acelerado*

El estudio de “Almacenaje Acelerado” es un procedimiento que tiene como objetivo acelerar el envejecimiento del formulado mediante calentamiento en el laboratorio. Se realiza de acuerdo al procedimiento CIPAC MT 46 (Hemriet y col., 1985) y consiste en ocupar un volumen aproximado de 100 mL con un formulado, en un recipiente herméticamente cerrado y mantenerlo durante un tiempo de 14 días en una estufa a la temperatura de $54,0 \pm 2$ °C, evaluándose posteriormente de forma comparativa los resultados iniciales del formulado con los obtenidos al concluir el almacenaje.

2.4. Análisis estadístico

El trabajo se realizó siguiendo un diseño experimental completamente aleatorizado con cinco réplicas y se empleó la prueba F de Fischer como método de comparación de medias del contenido de Mancozeb. Se utilizó el Software *GraphPad Prism 6.0* y se consideraron diferencias estadísticamente significativas para valores de $p < 0,05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al seleccionar insumos agroquímicos para emplear en sus cultivos, los productores buscan productos que sean eficaces, seguros para el cultivo y el medio ambiente y, sobre todo, rentables. El Mancozeb encaja bien en todas estas categorías, y su continua popularidad a medida que se acerca al medio siglo en el mercado, es un testimonio del valor que lo sitúa como una herramienta útil dentro de muchos sistemas modernos de producción agronómica (Gullino y col., 2010).

3.1. Caracterización de los minerales empleados como diluentes en la formulación de Mancozeb P 15

En la tabla 2 se presentan los principales parámetros determinados a los minerales empleados como materia prima inerte en la obtención de las fórmulas de Mancozeb P 15. También se presentan los resultados de las mismas determinaciones, realizadas al talco coreano, empleado como materia control. Se observa que en el caso de los valores de pH variaron desde un intervalo cercano a la neutralidad para el talco y el caolín, hasta valores ligeramente alcalinos (> 8) para la zeolita y el carbonato de calcio, con el mayor valor para este último mineral. La densidad a granel también exhibió variaciones desde los 0,5 hasta más de 1 g/mL para el carbonato de calcio. Por su parte, la humedad y la granulometría (expresada como % de retención en un tamiz de 325 mesh) también presentaron valores variables entre los productos ensayados. De modo general, se aprecia que el caolín fue el inerte que presentó un comportamiento más similar al talco.

Tabla 2. Caracterización de los minerales empleados como inertes

<i>Mineral</i>	<i>pH</i>	<i>Densidad a granel (g/mL)</i>	<i>Humedad (%)</i>	<i>Granulometría (% de retención en tamiz de 325 mesh)</i>
Zeolita	8,41	0,8102	5	2
Carbonato de calcio	8,80	1,1554	1,5	0,5
Caolín gris	7,16	0,551	1,1	1
Talco coreano	7,23	0,495	1	5

3.2. Parámetros físico-químicos iniciales de las formulaciones de Mancozeb P 15. Comparación con los obtenidos al concluir el Almacenaje Acelerado

Durante el tiempo que dura el Almacenaje Acelerado, pudieron ser evidenciados diferentes grados de afectación en el contenido de Mancozeb con respecto al valor inicial, fundamentalmente en el producto donde se empleó carbonato de calcio como inerte. En este caso se pudo comprobar una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) con respecto al valor a tiempo cero, así como con respecto a la formulación con talco, empleada como control (Tablas 2 y 3). En el resto de los parámetros analizados no se comprobaron grandes diferencias, salvo en el pH de la formulación con caolín,

que exhibió un valor de 5,50; inferior al valor inicial; pero sin afectación significativa ($p > 0,05$) en el contenido de ingrediente activo.

La Norma Cubana, NC 574-2007, establece los límites máximos de desviaciones permisibles de acuerdo con el contenido de ingrediente activo de los diferentes tipos de formulaciones plaguicidas. Esta norma establece un $\pm 6\%$ de variación para productos con concentraciones de entre 100 y 250 g/kg, que es el rango de concentración en el que están formulados los productos del presente estudio, en este caso específico 150 g/kg. Expresado de manera porcentual, los límites de variación permitidos para esta concentración serían de $15 \pm 0,9\%$; es decir, todas las formulaciones con contenido de Mancozeb comprendido entre 14,1 y 15,9 % están dentro de los límites permisibles.

Teniendo en cuenta estas especificaciones establecidas, se puede afirmar que solo el formulado que empleó carbonato de calcio como inerte, presentó valores de contenido de ingrediente activo por debajo de los límites permisibles al concluir el ensayo de Almacenaje Acelerado, cuando se comparó tanto con el valor inicial, como con el que presentó la formulación con talco, empleada como referencia. En el caso del formulado con carbonato de calcio se comprobó una degradación del fungicida superior al 3,5 % como promedio. Los formulados que emplearon zeolita y caolín gris presentaron siempre valores de contenido de Mancozeb dentro de lo establecido por esta norma.

Tabla 3. Caracterización físico-química inicial de las formulaciones de Mancozeb 15 P

No.	pH	Densidad a granel (g/mL)	Humedad (%)	Contenido de Mancozeb (% p/p)
1	7,85	0,8058	1	$15,70 \pm 0,9^a$
2	7,90	0,5670	6	$15,10 \pm 0,7^a$
3	7,20	0,4752	1	$13,64 \pm 0,7^a$
4	7,32	0,5132	1,2	$15,21 \pm 0,8^a$

Tabla 4. Análisis de las variables físico-químicas al concluir el almacenaje acelerado

No.	pH	Densidad a granel (g/mL)	Humedad (%)	Contenido de Mancozeb (% p/p)
1	8,04	0,8434	1,1	$14,28 \pm 0,8^a$
2	8,10	0,5893	4	$11,34 \pm 0,5^{b*}$
3	5,50	0,5530	0,8	$14,63 \pm 0,9^a$
4	7,10	0,5321	1	$14,92 \pm 0,7^a$

Leyenda:

Letras diferentes representan diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto al valor inicial de contenido de ingrediente activo de cada formulado.

* Representa diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto al formulado que utilizó talco (empelado como patrón de referencia) al concluir el Almacenaje Acelerado.

Estudios similares a este se han realizado también por otros autores. Un ejemplo es la obtención de productos espolvoreables plaguicidas; con formulaciones que emplearon como inertes los denominados polvos de ciclón, considerados como residuos de molienda de las plantas industriales de procesamiento de zeolitas naturales cubanas. Los resultados de esta investigación fueron satisfactorios con formulaciones nominales de Cipermetrina 2,5 P; Permetrina 0,4 P y Propoxur 2,0 P (Aguilera y col., 2009). Las numerosas evidencias de las bondades tanto del caolín, como de las zeolitas en los cultivos, hacen que estas nuevas formulaciones adquieren incluso un valor agregado con

respecto a las producidas con talco. Por solo citar un ejemplo en este sentido: (De Smedt y col., 2015) plantean que las zeolitas pueden aplicarse como películas de partículas contra plagas y enfermedades. Su capacidad de absorción de CO₂ y de reducción del estrés térmico, las hace adecuadas como productos de revestimiento de hojas. Además, su capacidad de absorción de agua y sus tamaños de partículas pequeños, las hacen efectivas contra enfermedades fúngicas y plagas de insectos.

La presente investigación constituye un trabajo preliminar que debe complementarse con un estudio de estabilidad a temperatura ambiente de las formulaciones, por un tiempo de entre uno y dos años para la posible solicitud del cambio de inerte.

4. CONCLUSIONES

1. En el presente estudio se lograron formulaciones estables de tipo polvo seco del fungicida Mancozeb al 15 %, empleando como diluentes los minerales cubanos caolín gris y zeolita.
2. Los formulados que emplearon carbonato de calcio como material inerte, exhibieron una degradación promedio del ingrediente activo, que excede los valores permitidos por las normas vigentes, por lo que no se recomienda este material con esta finalidad.

REFERENCIAS

- Aguilera, A., Brown, L., Cruz, R., García, M., y Jiménez R., Productos espolvoreables pesticidas con zeolitas., Revista CENIC. Ciencias Químicas, Vol. 40, No. 2, Sept-Dic., 2009, pp. 107-109.
- Base de Datos PubChem., U.S. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. Mancozeb., Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13307026>. Consultado el 14/11/2019.
- De Smedt, C., Someus, E., y Spanoghe, P., Potential and actual uses of zeolites in crop protection., Pest Management Science, Vol. 71, No. 10, Mar., 2015, pp. 1355-1367.
- Gullino, M., Tinivella, F., Garibaldi, A., Kemmitt, G., Bacci, L., y Sheppard, B., Mancozeb: past, present, and future., Plant Disease, Vol. 94, No. 9, 2010, pp.1076-1087.
- Hemriet, J., Martijn, A., y Povlsen, H., CIPAC Handbook., Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited. Analysis of Technical and Formulated Pesticides, Herthfordshire, England, 1985, pp. 800-1010.
- Lineamientos de la Política Económica y Social del Partido y la Revolución para el período 2016-2021. La Habana, Cuba, Julio, 2017, Lineamiento 165, pp. 29-30.
- Lista Oficial de Plaguicidas Autorizados, República de Cuba, Ministerio de la Agricultura, Registro Central de Plaguicidas, 2016, pp. 99-100.
- McCallan, S., History of fungicides., Fungicides: an advanced treatise 1, Editorial DC Torgeson, Academic Press, New York, NY, USA, 1967, pp. 1-37.
- NC 574-2007., Plaguicidas-Contenido de Ingrediente Activo-Desviaciones Permisibles., Oficina Nacional de Normalización, La Habana, Cuba, pp. 3-5.
- World Health Organization., Specifications for pesticides., Insecticides, rodenticides, molluscicides, herbicides, auxiliary chemicals, spraying and dusting apparatus, Second Edition, Geneva, Switzerland, 1961, pp. 120-145.