

## **Nanoformulación de plaguicidas en cápsulas de halloysita/alginato.**

### **Nanoformulation of pesticides in halloysite/alginate capsules.**

**Erick Alejandro Oyarvide Carmona<sup>1</sup>, Erika Padilla Ortega<sup>1</sup>, Pablo Delgado Sánchez<sup>2</sup>, Raúl Ocampo Pérez<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Dr. Manuel Nava Martínez #6 Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, México, 4441862538, [A228374@alumnos.uaslp.mx](mailto:A228374@alumnos.uaslp.mx), [erika.padilla@uaslp.mx](mailto:erika.padilla@uaslp.mx).

<sup>2</sup>Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Agronomía y Veterinaria, Carretera San Luis - Matehuala Km. 14.5, Ejido Palma de la Cruz, 78321 Soledad de Graciano Sánchez, S.L.P. México

**Palabras clave:** bionanocompuesto, nanocápsulas, nanoformulación, plaguicida.

**Key words:** bionanocomposite, nanocapsules, nanoformulation, pesticide.

### **Introducción**

La agricultura es una de las actividades primarias que ha desarrollado el hombre a través de los años. Una de las prácticas más comunes en ella, es el uso de plaguicidas para la eliminación y control de diversas plagas. Si bien, estos compuestos son necesarios para la producción agrícola, a tal grado que en muchas ocasiones sólo es posible alcanzar la producción y rentabilidad haciendo uso de ellos, son sustancias que, en general, presentan un alto grado de toxicidad. La mayor problemática del uso de estas sustancias radica en las formulaciones, en donde el plaguicida se encuentra en altas concentraciones, que en combinación con los componentes “inertes” (surfactantes, solventes orgánicos, espesantes, etcétera) suelen llegar a ser más tóxicos que el propio ingrediente activo por sí solo. Otra de las desventajas de las formulaciones actuales es que el plaguicida se agrega en grandes cantidades o en exceso directamente sobre los cultivos, disminuyendo su eficiencia y aumentando el riesgo de la acumulación del ingrediente activo en el suelo, aire, corrientes de agua y, por lo tanto, en plantas, animales y seres humanos (Lascaña y Ramírez, 2001).

El uso de la nanotecnología ofrece una alternativa novedosa con la ayuda de nanomateriales que aumenten la eficiencia y el control del uso de los plaguicidas. Materiales como las arcillas y biopolímeros muestran interesantes propiedades como rigidez, solubilidad y biodegradabilidad que, en conjunto, pueden utilizarse para la síntesis de nanoformulaciones de liberación lenta y controlada (Kookana y col., 2014). La halloysita es una arcilla hidrofílica y debido a que los plaguicidas son compuestos de elevada hidrofobicidad, es necesario modificar la superficie para lograr la interacción arcilla-plaguicida.

De acuerdo con lo anterior, se sintetizarán nanocápsulas biohíbridas a partir del biopolímero alginato y de la arcilla halloysita. Gracias a sus propiedades nanométricas se favorecerán las interacciones resultando en materiales con propiedades más estables, con la capacidad de retener al herbicida atrazina (ATZ) dentro de su estructura, de tal manera que pueda ser liberada de forma lenta y controlada, evitando así el uso excesivo, tanto del ingrediente activo, como de los componentes inertes que suelen contener las formulaciones actuales.

## **Metodología experimental**

### *Materiales*

Se utilizó la arcilla Halloysita, los surfactantes Bromuro de hexadecil trimetil amonio, Span 20, Span 80, Tween 20 y Tween 85 y el biopolímero Alginato cálcico, todos suministrados por la empresa Sigma Aldrich.

### *Adsorción de surfactantes sobre halloysita*

Se realizaron isotermas de adsorción de los 5 surfactantes en solución acuosa sobre halloysita colocando en 40 mL de soluciones de diferente concentración de surfactante en cierta masa de arcilla cada una. Se dejaron en contacto durante 7 días a 30 °C y se midió la concentración inicial y final mediante el método Bradford (Markwell y Olson, 2007). La cantidad adsorbida se calculó mediante un balance de masa en la solución.

### *Modificación de halloysita a organohalloysita*

Se prepararon diferentes muestras de HDTMA al 5, 30 y 60 mmol/L en 5 g de arcilla manteniendo la agitación constante por 3 días. Luego la arcilla modificada se lavó con agua desionizada hasta quitar el excedente de surfactante y seco a una temperatura de 30 °C por 24 h. Las organoarcillas resultantes se denominaron OHy/5HDTMA, OHy/30HDTMA y OHy/60HDTMA

### *Adsorción de atrazina sobre organohalloysita*

Se prepararon diferentes concentraciones de ATZ en agua desionizada, y se pusieron en contacto con 0.2 g de halloysita y organohalloysita, a 25 °C y durante 7 días. La concentración de ATZ en la solución acuosa se midió en Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) bajo las condiciones de flujo de 1 mL/min a temperatura de 30 °C en un flujo isocrático de la fase móvil compuesta por 40% agua y 60% acetronitrilo, a 227 nm.

### *Síntesis de las nanocápsulas*

Se agregó una solución de alginato de sodio al 2 % W/V a una suspensión de halloysita con el mismo porcentaje en peso, se añadió energía mediante un procesador de ultrasonido durante 10 minutos, se dejó en agitación magnética durante tres días. Posteriormente, la mezcla resultante se añadió a una solución de  $\text{CaCl}_2$  mediante un método de goteo para formar esferas, las cuales actúan como cápsulas conteniendo halloysita-surfactante-atrazina en su interior.

### *Caracterización*

La caracterización de la halloysita, organohalloysita y las nanoesferas se llevó a cabo mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión y Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier.

### **Resultados preliminares**

Las isothermas de adsorción de los surfactantes sobre la halloysita demostraron que la cantidad adsorbida en mmol/g de arcilla disminuye en el siguiente orden Span 20 > Span 80 > HDTMA > Tween 85 > Tween 80, a una concentración en el equilibrio de 15 mmol/L (Figura 1a). Un factor importante es el equilibrio lipófilo-hidrofílico (HLB), el cual es una escala que va de 0 a 20 para determinar qué tan hidrófilo o lipófilo es un tensoactivo, siendo el 0 correspondiente a la molécula más hidrófoba y el 20 a la más hidrofílica. Así, los surfactantes con mayor capacidad de retención sobre la halloysita son los surfactantes con un HLB bajo, Span 20 (HLB=8.6) y Span 80 (HLB=4.3), lo cual puede deberse a la hidrofobicidad de dichas moléculas. El siguiente es el HDTMA, un surfactante catiónico, que se adsorbe principalmente por contribución electrostática, ya que la superficie de la halloysita se encuentra cargada negativamente. Finalmente, las moléculas más hidrófilas, Tween 80 (HLB=14.9) y Tween 85 (HLB=11.0), son las que presentan una menor retención sobre la arcilla. Una vez evaluada la afinidad de la halloysita respecto a la naturaleza del surfactante, inicialmente se modificó con el HDTMA a diferentes concentraciones y se evaluó la adsorción de ATZ. Se encontró que a mayor concentración de surfactante en la superficie de la halloysita, mayor es la capacidad para adsorber ATZ. Este hecho se puede atribuir a que la parte hidrófoba del surfactante interactúa con el plaguicida mediante atracciones de London.

Como resultados preliminares del encapsulamiento, se analizó las interacciones entre la arcilla y el biopolímero y para ello se obtuvieron nanoesferas compuestas de halloysita-alginato, las cuales resultaron de un tamaño de 4 mm aproximadamente y se demostró que éstos interactúan principalmente por fuerzas electrostáticas entre la superficie externa de la arcilla cargada positivamente y los grupos carboxílicos desprotonados del alginato. Esta síntesis se extenderá, de la misma manera, para la halloysita que contiene el plaguicida en su interior, la cual se ha estudiado mediante el equilibrio de adsorción tanto de surfactantes sobre la arcilla para modificarla, como del plaguicida sobre la arcilla natural y modificada.

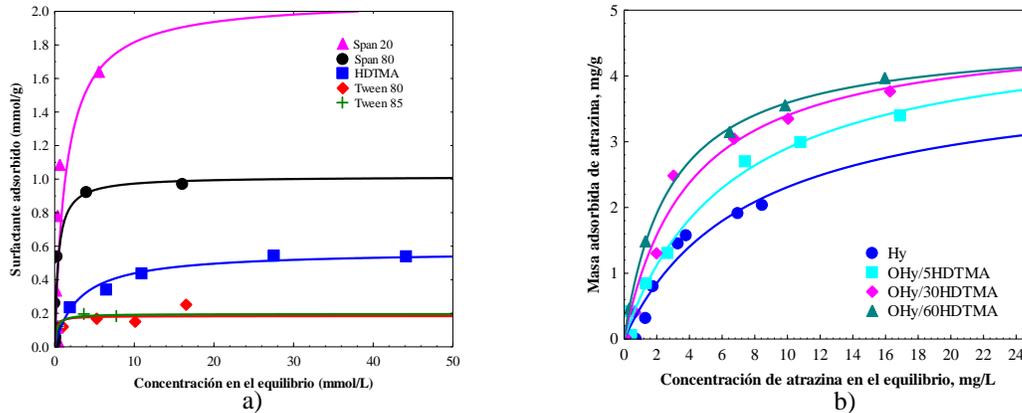


Figura 1. a) Isothermas de adsorción de surfactantes sobre halloysita y b) Isothermas de adsorción de ATZ sobre halloysita y organohalloysita. Las líneas continuas representan el modelo de Langmuir.

## Conclusiones

Se sintetizaron nanoesferas de alginato-halloysita de manera satisfactoria. Simultáneamente, la modificación de la halloysita mediante HDTMA resultó en un material con mayor capacidad de adsorción del herbicida. Con lo anterior se espera que las nanoesferas funcionen como cápsulas contenedoras de ATZ, generando así una formulación novedosa de plaguicidas, que sean utilizadas de forma práctica y teniendo en cuenta diversos beneficios como su liberación controlada, menor contenido de ingrediente activo, mayor eficiencia, disminución de solventes, espesantes, etcétera, y por supuesto, un menor daño ambiental. Otra de las consideraciones es que el estudio de dicha formulación se puede extender a diferentes tipos de plaguicidas que se comercializan actualmente, generando así, un campo bastante amplio de estudio y desarrollo para la aplicación de nuevas alternativas en el sector agrícola.

## BIBLIOGRAFÍA

- Kookana, R. S., Boxall, A. B. A., Reeves, P. T., Ashauer, R., Beulke, S., Chaudhry, Q., Van den Brink, P. J. (2014). *Nanopesticides: Guiding Principles for Regulatory Evaluation of Environmental Risks*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62(19), 4227–4240.
- Olson, B. J. S. C., & Markwell, J. (2007). *Assays for Determination of Protein Concentration*. *Current Protocols in Pharmacology*. 38(1), A.3A.1–A.3A.29.
- Ramírez, J. A. y Lascaña, M. (2001). *Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición*. *Arch Prev Riesgos Labor*. 4(2),67-75.