

Solubilidad de compuestos cúpricos usados en tratamientos fitosanitarios en los cítricos.

Franco Bologna
Alvaro Otero
INIA Salto Grande

Introducción.

Los compuestos a base de cobre en sus distintas formulaciones han sido y serán una de las herramientas más utilizadas en el control de enfermedades en las plantas. A pesar del extendido uso, su eficiencia muchas veces ha sido cuestionada, especialmente por la posibilidad de inducir resistencia en los microorganismos fitopatógenos y a su fitotoxicidad. La correcta dosificación del Cu (mg de Cu por superficie de tejido), el conocimiento de los factores que afectan su solubilidad y la determinación de la eficacia relativa, pasan a tener un papel importante en los programas de producción integrada de plagas, especialmente si debemos tomar en cuenta el daño que se puede originar en los tejidos, fitotoxicidad. Las distintas formas químicas de cobre liberado tienen un efecto diferente, desde el punto de vista biocida.

Varias formas de cobre han sido reportadas y evaluadas por su distinta eficiencia biocida, y por su relación con la permanencia del Cu en la hoja, (reservorio, velocidad de liberación de Cu^{++}), (Menkissoglu et al, 1991a; Menkissoglu et al, 1991b y Lee et al, 1993) con especial énfasis en bacterias.

Como toda reacción química, y desde un punto de vista práctico la solubilidad del cobre no solo va a depender del pH y del tipo de formulación que utilizemos, sino también de los compuestos (iones) adicionales que empleemos en la solución. Más propiamente, con que otros

compuestos fitosanitarios acompañamos la solución cúprica o que tipo de ácido empleamos para acidificar la misma, si fuera el caso.

Con motivo de consultas por parte del sector citrícola, Fanaproqui S.A. (Chíndamo 2001), realizó medidas sobre la solubilidad de cobre con distintas fuentes: sulfato de cobre, caldo bordelés y oxiclورو de cobre mostrando así la disponibilidad de cobre en solución a distintos pH.

El objetivo de este trabajo es determinar la concentración de cobre disuelto en la solución, de acuerdo al pH de la misma y a los iones complementarios en la acidificación, así como a la presencia de otros compuestos en la solución.

Materiales y Métodos.

Se eligieron dos fuentes de compuestos cúpricos: oxiclورو de cobre (Fanavid 85) con 50% cobre metálico y óxido cuproso (Nordox super 75) con 75% de cobre metálico. Se preparó un litro de cada solución a las siguientes concentraciones:

- 1) Oxiclورو de cobre 1.50 g / l.
- 2) Oxiclورو de cobre 1.50 g / l + Mancozeb 0.75 g / l.
- 3) Oxiclورو de cobre 1.50 g / l + Urea 5.00 g / l.
- 4) Oxido cuproso 0.75 g / l.
- 5) Oxido cuproso 0.75 g / l. + Mancozeb 0.75 g / l.
- 6) Oxido cuproso 0.75 g / l + Urea 5.00 g / l.

Cuadro 1. pH y conductividad eléctrica de las soluciones originales, sin corrección de pH.

Soluciones	pH sol	Conductividad (mS/cm)
Oxicloruro Cobre 1,50 g / l	6.5	0.264
Oxicloruro Cobre 1,50g / l + Mancozeb 0,75g / l	6.4	0.492
Oxicloruro Cobre 1,50g / l + Urea 5,00g / l	6.3	0.281
Oxido Cuproso 0,75g / l	6.2	0.256
Oxido Cuproso 0,75g / l + Mancozeb 0,75 g / l	6.4	0.441
Oxido Cuproso 0,75g / l + Urea 5,00 g / l	6.2	0.267

La solución fue realizada con agua de pozo, de pH 6.4 y con una conductividad eléctrica de 0,211 mS/cm. Una alícuota de 100 ml de cada solución se llevó a pH 4, 5, 6, 7, y 8. Se empleó ácido sulfúrico y ácido fosfórico por separado, para la acidificación de la solución e hidróxido de sodio para la alcalinización de la misma. El pH fue medido con papel indicador pH 3.4 ~ 6.4 y pH 5.8 ~ 8.2.

Para la separación del cobre disuelto en la solución se fraccionó la alícuota de 100 ml filtrándola por un filtro millipore de 0.45 μm . Este filtro permite retener todas las partículas superiores a 0.45 μm , considerándose la solución obtenida compuesta en casi un 98% de cobre disuelto. De la solución filtrada se determinó la cantidad de cobre total (mg/l de solución) por espectrofotometría de absorción atómica (Laboratorio de Suelos, INIA LE).

Los resultados son expresados en mg de Cu por litro de solución y en porcentaje del cobre total disuelto en el total de cobre metálico expresado por el fabricante, para cada una de las soluciones en los diferentes pH.

Resultados

En el cuadro 1 se puede apreciar el valor de pH y la conductividad eléctrica de cada solución original, sin la corrección posterior del pH.

El pH de las soluciones originales no presentó grandes diferencias entre ellas (cuadro 1), pero cuando se adicionaron otras sustancias a la solución inicial, la conductividad eléctrica de algunas soluciones incrementó. Las soluciones que contenían Mancozeb alcanzaron una conductividad eléctrica mayor que las otras.

El cuadro 2 muestra la concentración de cobre en solución expresada en mg/l a diferentes pH, la solución fue acidificada con ácido fosfórico.

 Cuadro 2. Concentración de Cu^{++} disuelto en la solución (mg/l) a distintos pH.

pH	Oxicloruro	Oxicloruro + Mancozeb	Oxicloruro + Urea	Nordox	Nordox + Mancozeb	Nordox + Urea
4	20.2	22.6	30.7	12.8	11.8	14.0
5	3.2	4.2	4.4	6.7	2.4	8.4
6	0.9	1.0	0.8	2.7	1.7	3.9
7	0.4	1.0	0.5	2.4	1.3	3.2
8	0.6	0.3	0.5	2.6	1.0	3.3

El contenido de cobre disuelto en la solución es afectado por el pH (cuadro 2). La concentración de cobre disuelto varió con la fuente de cobre y con los compuestos acompañantes en la solución. Cuanto más bajo es el pH de la solución mayor es la concentración de cobre libre en la misma. La cantidad de cobre libre a pH 4 es 50 veces mayor que a pH 7, para la solución de oxiclورو y 5.3 veces mayor para el óxido cuproso (cuadro 2).

El Nordox parecería ser más estable que el oxiclورو (Fanavid) en el rango de pH estudiado; el cobre disuelto del oxiclورو es especialmente bajo a pH entre 6 y 8, y aumenta considerablemente su solubilidad a pH más bajos (pH 4 y 5).

El agregado de urea tiene un comportamiento distinto de acuerdo a la fuente de cobre. Cuando se combina con oxiclورو aumenta mucho la solubilidad del cobre a pH muy bajos (pH 4), mientras que cuando acompaña al Nordox aumenta la solubilidad del Cu en todos los pH estudiados.

El agregado de Mancozeb no cambia en forma muy significativa la solubilidad del Cu cuando la comparamos sin su adición y en el caso del Nordox tiende a bajar la solubilidad del Cu.

misma se mantiene prácticamente constante entre pH 6 y 8, por debajo de pH 6 se observa un aumento considerable en la solubilidad del mismo (figura 1).

El oxiclورو de cobre presentó el porcentaje de cobre disuelto mayor a pH 4, a este pH la solubilidad del Nordox fue menor en todas las condiciones. A pH mayores de 5 las soluciones con Nordox presentaron mayor porcentaje de cobre libre por ml de solución. El uso de diferentes ácidos para disminuir el pH de la soluciones cambia el comportamiento de éstas. A pH muy bajos el agregado de ácido sulfúrico induce mayor liberación de Cu que con ácido fosfórico; a un pH 6, el comportamiento es similar entre ambos.

Conclusiones

El pH es un factor importante a tener en cuenta en el momento de la preparación de las soluciones de fitosanitarios. A pH de 6 o menores las cantidades de cobre aportadas son realmente considerables en relación a

El porcentaje de cobre disuelto en la solución respecto al cobre total de la

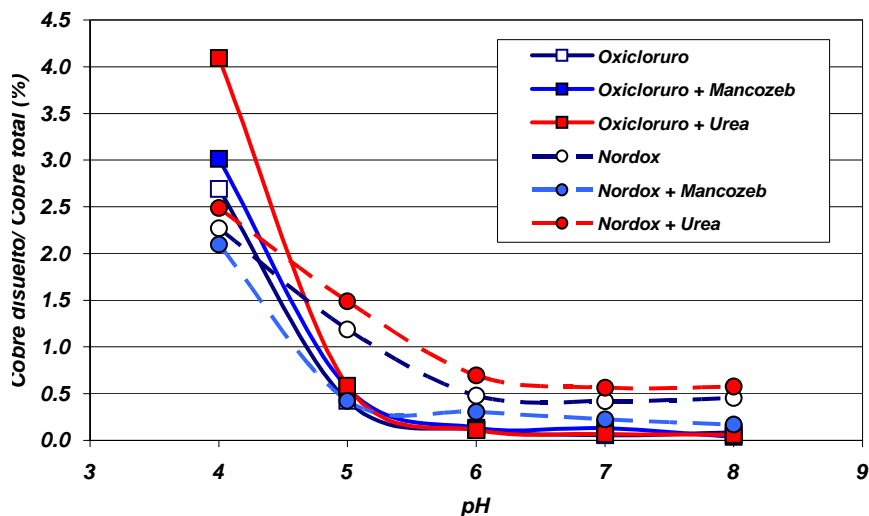


Figura 1. Variación del cobre en solución respecto al cobre total (%) en función del pH.

Cuadro 3. Variación del cobre soluble de la solución (mg/l) en función del ácido empleado.

pH	Oxicloruro		Oxicloruro + Mancozeb		Oxicloruro + Urea		Nordox		Nordox + Mancozeb		Nordox + Urea	
	Ac.F*	Ac.S**	Ac.F	Ac.S	Ac.F	Ac.S	Ac.F	Ac.S	Ac.F	Ac.S	Ac.F	Ac.S
4	20.2	61.4	22.6	27.1	30.7	43.0	14.0	23.8	11.8	11.8	12.8	19.9
5	3.2	13.4	4.2	4.2	4.4	9.0	6.7	15.1	2.4	1.3	8.4	6.7
6	0.9	0.7	1.0	0.7	0.8	0.5	2.7	2.9	1.7	1.2	3.9	4.1

*Ac.F. Ácido fosfórico. **Ac.S. Ácido sulfúrico.

la cantidad de cobre soluble a pH 7. Las variaciones de cobre libre en la solución del fitosanitario no son sólo importantes desde el punto de vista fitosanitario sino desde el punto de vista fitotóxico, especialmente en el manchado de los frutos.

El pH de la solución afecta la cantidad de cobre solubilizado, ya sea utilizando oxicloruro de cobre (Fanavid 85) o óxido cuproso (Nordox 75). Cuanto menor es el pH mayor es la solubilidad del Cu.

El Nordox tiene un comportamiento más estable, en cuanto a la solubilidad de Cu para los distintos pH. Las variaciones en cobre soluble son más importantes con el pH en el oxicloruro.

A pH muy bajos la urea aumenta la cantidad de cobre soluble, especialmente con oxicloruro. El agregado de mancozeb a la solución duplica en muchos casos la conductividad eléctrica de la solución.

Solution of Organic Compounds. Phytopathology 81:1258-1263.

Menkissoglu, O. y Lindow, S.E.

1991b. Chemicals forms of copper on leaves in relation to the bacterial activity of cupric hydroxide deposits on plants. Phytopathology 81:1263-1269.

Bibliografía

Chíndamo, R. 2001. Informe. Contenido de cobre libre (Cu⁺⁺) en función del pH. Fanaproqui S.A.

Lee, Y-A., M.N. Schroth, M. Hendson, S.E. Lindow, X-L. Wang, B. Olson, R.P. Buchner y B. Teviotdale. 1993. Increased toxicity of Iron-amended cooper-containing bactericides to walnut blight pathogen *Xanthomonas campestris* pv. *juglandis*. Phytopathology 83:1460-1465.

Menkissoglu, O. y Lindow, S.E. 1991a. Relationship of Free Ionic Copper and Toxicity to Bacteria in