

**EFICIENCIA DE CONTROL DE PLAGAS (ARTHROPODA:
INSECTA) Y RESIDUALIDAD DE INSECTICIDAS EN GRANOS
DE GIRASOL ALMACENADOS EN BOLSAS PLÁSTICAS
HERMÉTICAS**

Bárbara Bettina Carpaneto

Trabajo de Tesis para ser presentado como requisito parcial para optar al Título
de

MAGISTER SCIENTIAE en PRODUCCIÓN VEGETAL

ÁREA CIENCIAS DE LAS PLANTAS Y RECURSOS NATURALES

**PROGRAMA DE POSGRADO EN
CIENCIAS AGRARIAS**

FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

Balcarce, Argentina

Abril, 2014

**EFICIENCIA DE CONTROL DE PLAGAS (ARTHROPODA:
INSECTA) Y RESIDUALIDAD DE INSECTICIDAS EN GRANOS
DE GIRASOL ALMACENADOS EN BOLSAS PLÁSTICAS
HERMÉTICAS**

Bárbara Bettina Carpaneto

PhD Ricardo Enrique Bartosik

Director de Tesis

DEA Pablo Manetti

Co-Director de Tesis

MSc Dora Carmona

Asesora

**EFICIENCIA DE CONTROL DE PLAGAS (ARTHROPODA:
INSECTA) Y RESIDUALIDAD DE INSECTICIDAS EN GRANOS
DE GIRASOL ALMACENADOS EN BOLSAS PLÁSTICAS
HERMÉTICAS**

Bárbara Bettina Carpaneto

Aprobada por:

.....
Evaluador/a

.....
Evaluador/a

.....
Evaluador/a

**EFICIENCIA DE CONTROL DE PLAGAS (ARTHROPODA:INSECTA) Y
RESIDUALIDAD DE INSECTICIDAS EN GRANOS DE GIRASOL
ALMACENADOS EN BOLSAS PLÁSTICAS HERMÉTICAS**

*a mamá, papá
tía Bochi, Padrino,
Carolina, Martiniano y
Alfonso*

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
I) Volumen de la producción y de exportación de granos, y capacidad de almacenamiento en Argentina	3
II) Pérdidas a causa de insectos: diferencia entre pérdida y daño. Cuantificación .	4
III) Insectos plaga sobre granos de girasol: Descripción de las especies estudiadas	5
IV) Los insectos en la comercialización. Límite Máximo de Residuos (LMR)	8
Tiempo de carencia.....	14
V) Control químico de insectos	14
VI) Fumigantes y Gases	16
Propiedades generales de los fumigantes.....	17
1) Difusión / Tamaño molecular	17
2) Sorción	17
3) Relación de Concentración por Tiempo – Producto (ct – producto)	18
4) Factores determinantes de la concentración	19
VII) Fosfina (PH ₃).....	19
VIII) Atmósferas controladas y automodificadas	22
A) Composición atmosférica del almacenamiento.....	22
B) Tipos de atmósferas	23
1) Atmósfera modificada.....	23
2) Atmósfera controlada	23
C) Alta concentración de dióxido de carbono e hipercabía	24
D) Ventajas y desventajas de las atmósferas modificadas	24
IX) Dióxido de carbono (CO ₂)	25
X) Silo bolsa: descripción, usos, difusión	26
XI) Nivel de hermeticidad de la bolsa plástica y Test de hermeticidad	30
HIPÓTESIS DE TRABAJO	32
OBJETIVOS GENERALES.....	33
Objetivos Específicos.....	33
MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
I) Caracterización de temperatura y humedad y análisis de la composición gaseosa CO ₂ / O ₂ (Común a todos los tratamientos)	34
II) Ensayo del fumigante Fosfina (PH ₃) y de los productos no fumigantes	35
A) Ensayo de productos residuales.....	36
1) Tratamientos residuales.	36
2) Eficiencia de control.	37
3) Análisis de residuos.....	38
B) Ensayo de fumigante Fosfina (PH ₃).....	39
1) Fosfina 1: Aplicación “a la carga”.....	39
2) Fosfina 2: Aplicación tradicional.	39
3) Fosfina 3: Reaplicación de PH ₃ en el silo bolsa Fosfina 1.....	39
4) Medición de la concentración de Fosfina.	40
5) Eficiencia de control.	41
III) Ensayo de Atmósfera Controlada con Dióxido de carbono (CO ₂).....	42

A)	Evaluación de hermeticidad en bolsa plástica	42
B)	Cálculo de la ct - producto	49
C)	Estimación de la cantidad de CO ₂ necesaria	49
D)	Medición de la concentración de CO ₂ inicial	51
E)	Medición de CO ₂ durante la inyección	51
F)	Medición de CO ₂ luego de la inyección.....	51
G)	Cálculo de la eficiencia de purgado	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		54
I)	Caracterización de temperatura y humedad y análisis de la composición gaseosa CO ₂ / O ₂ (Común a todos los tratamientos)	54
A)	Registro de temperatura y humedad.....	54
B)	Composición gaseosa (CO ₂ / O ₂).....	55
II)	Ensayo de Productos Residuales.....	57
A)	Eficiencia de control de insectos.....	57
1)	Tribolio castaño	57
2)	Carcoma achatada de los granos	60
3)	Carcoma del pan	62
4)	Gorgojos.....	63
5)	Recomendaciones para futuros trabajos	65
B)	Análisis de residuos.....	65
1)	Degradación de insecticidas	65
2)	Curvas de degradación y diferencia entre estratos	68
III)	Ensayo de fumigantes Fosfina (PH ₃).....	74
A)	Tratamiento de control con PH ₃ : Fosfina 1	74
1)	Ct - producto y adsorción de PH ₃ por semilla de girasol	74
2)	Eficiencia en el Control de insectos	76
B)	Tratamiento de control con PH ₃ : Fosfina 2 y Fosfina 3	76
1)	Eficiencia de Control de insectos.....	79
IV)	Ensayo de fumigante Dióxido de carbono (CO ₂)	79
A)	Evaluación de hermeticidad en bolsa plástica	79
B)	Evolución CO ₂ en la fase de purgado	81
C)	Eficiencia de purgado	83
D)	Evolución CO ₂ en fase de mantenimiento.....	83
E)	Evolución de la ct – producto tratamiento con CO ₂	85
CONCLUSIONES.....		87
BIBLIOGRAFÍA.....		89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Pérdidas debidas a la acción de los insectos plaga de granos almacenados .	4
Tabla 2. Principios activos aprobados para su uso en el control de plagas de granos almacenados en Argentina, clasificados según su peligrosidad (Adaptado de Carpaneto, 2010 y Abadía	10
Tabla 3. Niveles permitidos y encontrados de insecticidas en semillas y aceite crudo de girasol (ASAGIR, 2013).....	12
Tabla 4. LMR fijado por la EFSA para la UE (Fuente EU Pesticides Database, 2012).....	13
Tabla 5. LMR fijado por el Codex Alimentarius (Fuente Codex Alimentarius, 2013).....	13
Tabla 6. LMR fijado por el SENASA para la Argentina (Fuente SENASA, 2012).....	13
Tabla 7. Tiempo de carencia de algunos principios activos utilizados en el control de plagas de granos almacenados en Argentina (Adaptado de CASAFE, 2009).	14
Tabla 8. Sorción de PH ₃ y CO ₂ , para distintos granos	18
Tabla 9. Propiedades físicas del fosfuro de aluminio y de la fosfina	20
Tabla 10. Tratamientos insecticidas aplicados en el ensayo de almacenamiento de girasol en bolsas plásticas herméticas	36
Tabla 11. Dosis y volumen aplicado en los tratamientos no fumigantes	36
Tabla 12. Límite de Detección (LD), Límite de Cuantificación (LC) del método de cada principio activo utilizado	39
Tabla 13. Rangos recomendados para la prueba de presión variable realizada en estructuras destinadas a tratamientos gaseosos para controlar insectos del almacenamiento (Extraído de Navarro, 1998).....	47
Tabla 14. Temperatura media ambiente y de la bolsa (estratos superior e inferior) registradas durante el periodo experimental.....	54
Tabla 15. Contenido de humedad de las bolsas, diferenciado por estrato, según el momento de muestreo.	55
Tabla 16. Composición gaseosa (CO ₂ /O ₂) de las bolsas en dos momentos de muestreo (20 y 60 DDA).....	56
Tabla 17. Dosis de Marbete y Aplicada, Residuo teórico y promedio hallado para cada principio activo para cada fecha de muestreo, LMR para Argentina, la UE y los establecidos por el Codex.	66
Tabla 18. Constantes de degradación de primer orden y vida media de Deltametrina, DDVP y Pirimifos en granos de girasol almacenado en bolsas plásticas herméticas	70
Tabla 19. Valores de vida media para Deltametrina, DDVP y Pirimifos, según diferentes autores.	72
Tabla 20. Concentración de PH ₃ en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo, luego de la aplicación.	74
Tabla 21. Concentración de PH ₃ en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo luego de la aplicación tradicional (tratamiento Fosfina 2: sin aplicación previa).....	76
Tabla 22. Concentración de PH ₃ en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo luego de la aplicación (tratamiento Fosfina 3: reaplicación).....	77
Tabla 23. Tiempo de caída de presión [seg] en un rango de -400 a – 200 Pa, para distintas bolsas.....	79
Tabla 24. Tiempo de caída de presión [min] en un rango de -400 a – 200 Pa, al inicio y al final del tratamiento	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Temperatura registrada a diferentes profundidades (superior, medio e inferior) durante el almacenaje de trigo en silo bolsa, desde enero a junio (Extraído de Bartosik <i>et al.</i> , 2008).	28
Figura 2. Distribución de la temperatura de trigo al final del almacenamiento (julio) (Extraído de Gastón <i>et al.</i> , 2007).....	28
Figura 3. Temperatura registrada a diferentes profundidades (superior, medio e inferior) durante el almacenaje de maíz en silo bolsa, desde agosto a enero (Extraído de Bartosik <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 4. Vista lateral del silo bolsa con sensores de temperatura que se colocaron sobre una barra de madera.	34
Figura 5. Vista lateral del silo bolsa con sensores. Los datos de cada sensor se registraron en dataloggers colocados en el lado exterior de la bolsa, que permanecieron durante todo el p.e.	35
Figura 6. Vista lateral de la bolsa del tratamiento Fosfina 2 (sin aplicación previa) con los 5 sitios en donde se realizaron las mediciones de la concentración de Fosfina.	40
Figura 7. Vista lateral de la bolsa del tratamiento Fosfina 3 con los 5 sitios en donde se realizaron las mediciones de la concentración de Fosfina.	41
Figura 8. Esquema de a) vista lateral de la bolsa con los 4 porta celdas y b) vista transversal del perfil de muestreo.....	42
Figura 9. Vista lateral del silo bolsa. El tubo de succión, de PVC de 50 mm de diámetro y 1,6 m de longitud, inserto en el centro de la bolsa.	43
Figura 10. Vista lateral del silo bolsa en donde se practicó un tajo para insertar en tubo de succión. El extremo de tubo de succión que se inserta en la bolsa, está cortado a bisel.	44
Figura 11. Vista lateral del silo bolsa con el tubo de succión inserto. Una sección de plástico flexible rodea al tubo de PVC y se apoya sobre la superficie de la bolsa, para evitar fugas en la unión	44
Figura 12. Vista lateral del silo bolsa, sección de plástico flexible y tubo de succión. Para evitar fugas, la sección de plástico flexible se pega a la bolsa con cinta aislante y el tubo de succión se sella a la sección de plástico con silicona.....	45
Figura 13. Silo bolsa con tubo de succión. El otro extremo del tubo de succión se conecta mediante una manguera flexible a un generador de vacío, entre el tubo y la manguera hay una válvula de cierre.....	45
Figura 14. Manómetro digital (derecha) y de columna de agua (izquierda), utilizados para medir la presión que se generó en el interior de la bolsa.....	46
Figura 15. Vista de uno de los extremos de la bolsa. Se destaca que cuando la presión generada dentro del silo bolsa fue negativa (-1200 Pa), el plástico se contrae hacia el grano.	46
Figura 16. Extremo anterior de la bolsa antes del embutido, cuando se practica el termosellado.....	48
Figura 17. Silo bolsa con alambrado eléctrico perimetral.	48
Figura 18. Silo bolsa con tubo inyector de CO ₂ . Los termos con el CO ₂ líquido se unieron con mangueras al tubo inyector.....	50
Figura 19. Vista lateral de la bolsa. Delante, tubos de CO ₂ y gasificados. La función del gasificador es pasar el CO ₂ de líquido a gaseoso.	51
Figura 20 a. Vista lado anterior derecho de la bolsa con los tres sitios de medición. .	52
Figura 20 b. Vista lado posterior izquierdo con los cuatro sitios de medición.	52
Figura 21. Temperaturas media ambiente y de la bolsa (estratos superior e inferior), registradas durante el periodo experimental.....	54

Figura 22. Diferencia porcentual en la concentración de CO ₂ y O ₂ , entre los 20 DDA y los 60 DDA, promedio 5 mediciones, para cada tratamiento.	57
Figura 23. Cantidad de individuos de <i>T. castaneum</i> , muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan las muestras individuales y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.	58
Figura 24. Cantidad de individuos de <i>C. ferrugineus</i> , muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.	61
Figura 25. Cantidad de individuos de <i>R. dominica</i> , muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.	62
Figura 26. Cantidad de individuos de <i>Sitophilus</i> sp, muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.	64
Figura 27. Residuo de Pirimifos [ppm] en función del tiempo desde la aplicación, para distintas dosis aplicadas (Extraído de Collins y Cook, 1998).	69
Figura 28. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para Deltametrina. .	71
Figura 29. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para DDVP.	71
Figura 30. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para Pirimifos.	71
Figura 31. Evolución de la concentración del CO ₂ en la fase de purgado para cada uno de los puntos de medición en el lado anterior derecho del silo bolsa.	82
Figura 32. Evolución de la concentración del CO ₂ en la fase de purgado para cada uno de los puntos de medición en el lado posterior izquierdo del silo bolsa.	82
Figura 33. Evolución de la concentración del CO ₂ en la fase de mantenimiento, para cada uno de los puntos de medición, lado anterior derecho.	84
Figura 34. Evolución de la concentración del CO ₂ en la fase de mantenimiento, para cada uno de los puntos de medición, lado posterior izquierdo.	85
Figura 35. Vista del extremo del silo bolsa. El dióxido de carbono queda adsorbido a la matriz sólida (grano) dejando menos moléculas en el espacio libre y generando una depresión en el interior de la bolsa hermética.	85
Figura 36. Evolución de la relación ct - producto del tratamiento con CO ₂ para cada uno de los puntos de medición del lado anterior derecho del silo bolsa.	86
Figura 37. Evolución de la relación ct - producto del tratamiento con CO ₂ para cada uno de los puntos de medición de lado posterior izquierdo del silo bolsa. .	86

ABREVIATURAS Y SIGLAS

AC = atmósfera controlada

AM = atmósfera modificada

ct – producto = concentración tiempo producto

DDA = días desde aplicación

DDI = días desde infestación

HDA = horas desde aplicación

HTL = tiempo de caída a la mitad

LMR = límite máximo de residuo

OF = organofosforado

p.a.= principio activo

p.e.= periodo experimental

PTD = test de caída de presión

RESUMEN

El volumen de granos almacenable aumentó considerablemente en los últimos años. Parte de ese grano se almacena en silo bolsa (entre 35 y 40 millones de t/año), lo cual en el caso de girasol, esto representaría 1,9 millones de toneladas almacenadas en silo bolsa para la campaña 2010 – 11.

Las plagas que atacan granos almacenados afectan en el final de una cadena de inversión de recursos y tiempo, siendo en este sentido, las plagas más costosas de toda la cadena. Su complejo manejo y control implica aspectos agronómicos, logísticos, económicos, ambientales y sociales. La tolerancia a residuos de plaguicidas presentes en el grano de girasol y los subproductos es cada vez menor, por lo cual las restricciones en la aplicación de insecticidas son cada vez mayores. En un futuro cercano no solo se considerará la efectividad de una tecnología (métodos químicos o físicos) para el control de plagas en granos almacenados, sino también su inocuidad sobre la salud y el ambiente.

En este trabajo se propuso: 1) evaluar la hermeticidad de las bolsas plásticas utilizadas para los tratamientos de insecticidas gaseosos, utilizando el test de caída de presión; 2) medir la concentración en el tiempo de los insecticidas gaseosos: Fosfina (PH_3) y Dióxido de Carbono (CO_2); 3) evaluar en bioensayos la efectividad de control en el tiempo de Pirimifós Metil (ACTELLIC 50), Deltametrina + Butóxido de Piperonilo (EXTRA TACKLE), DDVP (BAFOX) y PH_3 en especies de insectos plaga (*Tribolium castaneum*, *Criptolestes ferrugineus*, *Rhizopertha dominica* y *Sitophilus* sp); 4) determinar la presencia de trazas en el grano de girasol de los insecticidas Pirimifós Metil (ACTELLIC 50), Deltametrina + Butóxido de Piperonilo (EXTRA TACKLE) y DDVP (BAFOX).

Los resultados indican que es posible obtener un nivel de hermeticidad suficiente en el silo bolsa como para realizar fumigaciones con insecticidas gaseosos. El test de caída de presión, demostró ser una herramienta muy útil como indicador del estado de hermeticidad de la bolsa, previo a la realización de una fumigación.

En el caso de Fosfina, se logró la concentración tiempo-producto (ct – producto) objetivo de 200 ppm de PH_3 durante 5, resultando con 100% de control de adultos de las especies evaluadas. Se observó que para el tratamiento con CO_2 se logró llegar y mantener una concentración de CO_2 lo suficientemente alta (concentración de CO_2 entre 40 y 90%) como para lograr la relación ct – producto objetivo de 12600 %h, indicando la factibilidad de control total de todos los estadios de los insectos.

Respecto a los tres insecticidas no fumigantes evaluados, se observó que difieren en residualidad y poder de volteo. Por otro lado los insectos evaluados no responden igual a los insecticidas, por lo que, según el objetivo de manejo, al momento de decidir realizar un control químico de insectos, se debe considerar la especie plaga como así también características de los insecticidas no fumigantes como poder de volteo y residualidad.

Se determinó que los residuos de insecticidas no tuvieron diferencias significativas entre estratos (superior e inferior) en los granos de girasol tratados. En el caso de los no fumigantes, aún a los 180 días después de aplicación se detectaron trazas de insecticida que están por sobre los límites fijados por los organismos internacionales.

PALABRAS CLAVE: hermeticidad, no fumigantes, fumigantes, silo bolsa, insecticidas

ABSTRACT

The volume of stored grains increased significantly in recent years, and part of this grain is stored in silo bags (35 - 40 million t/year). In the case of sunflower for the 2010 - 11 harvest season, an estimated of 1.9 million tonnes were stored in hermetic plastic bags.

Pests that attack stored grain affect at the end of the chain of investment of resources and time, being in this sense, the most expensive of all pests. The efficient pest control and prevention involve logistic, economic, environment and social aspects. Tolerance to pesticide residues present in sunflower grain and sub products is increasingly sensitive and therefore restrictions on insecticide applications are growing. In the future, not only will be considered the effectiveness of a technology (chemical or physical methods) for the control of pests in stored grain, but also issues related to consumers and environment health.

This thesis aims to: 1) determine the air-tightness of the plastic bags used for the gaseous insecticides treatments (Phosphine (PH₃) and carbon dioxide (CO₂)), using an adapted pressure decay test; 2) determine the concentration of PH₃ and CO₂ over time during the gaseous insecticides during treatments; 3) to evaluate, through bioassays, the control effectiveness during time of Pirimiphos Methyl (ACTELLIC 50), Deltamethrin + Piperonilo butoxide (EXTRA TACKLE), DDVP (BAFOX) and PH₃ on pest insect species (*Tribolium castaneum*, *Cryptolestes ferrugineus*, *Sitophilus* sp and *Rhizopertha dominica*), 4) determining the presence of residues in the sunflower grain of insecticides Pirimiphos Methyl (ACTELLIC 50), Deltamethrin + Piperonilo butoxide (TACKLE EXTRA) and DDVP (BAFOX).

The results indicate that it is possible to obtain a sufficient level of air-tightness in a silo bag for an effective gaseous insecticide treatment (PH₃ and CO₂). The pressure decay test proved to be an useful tool and indicator of tightness level of the bag previous to the fumigation.

In the PH₃ treatment, the goal of 200 ppm of concentration during 5 days was achieved, obtaining 100% adult control in all evaluated species. In the CO₂ treatment a high enough concentration (between 40 and 90%) was achieved and maintained, overpassing the ct – product of 12600 %h, indicating the feasibility of complete insect pest control.

Regarding the three non-fumigants evaluated, it was observed that they vary in residuality and knock down capacity. Moreover evaluated insects do not respond equal to the different insecticides, so, according to the control objective, when deciding to make a chemical insect control, the pest species as well as characteristics of residuality and knock down capacity should be considered.

It was determined that there were no differences among superficial and inner layers of sunflower grain stored in the silo bag in term of insecticides residues over time. Residues of non-fumigant insecticide were detected, above the limits set by the European Union but below the limits established for Argentina, in treated sunflower kernels even at 180 days after application.

KEYWORDS: tightness, no fumigants, fumigants, silo bag, insecticides

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de lograr mayor producción (t) por año, la investigación y tecnología aplicada en agricultura, han velado por disminuir los daños causados por plagas y enfermedades, la tolerancia a estreses abióticos, como así también incrementar la producción de los cultivos por unidad de superficie. Sin embargo poca atención le han prestado a disminuir las pérdidas después de la cosecha (Harris; Lindblad, 1978a).

Las plagas que atacan los granos almacenados han sido un problema desde hace siglos, su manejo es complejo e implica aspectos de variada índole como agronómicos, logísticos, económicos, ambientales y sociales. Debido a la expansión de la agricultura y a la resistencia que las plagas están manifestando a los productos tradicionales de control (Lorini; Filho 2006), es que la temática del control de plagas se ha tornado mucho más importante en los últimos años de lo que era en el pasado.

La producción de granos aumentó y el consecuente volumen almacenable también. Del volumen total producido, cerca de la mitad se almacena en silo bolsa (Bartosik, comunicación personal); en el caso de girasol, para la campaña 2010 – 11, representaría aproximadamente 1,9 millones de toneladas (SIIA, 2012).

Dado que los granos de cereales y oleaginosas son el producto final de un largo proceso productivo, todos los factores que puedan dañarlos y/o desmejorar su calidad, como las plagas animales (insectos, ácaros y vertebrados), afectan a toda una cadena de inversión de recursos y tiempo. Por otro lado, la presencia de plagas animales, vivas y/o muertas en el producto, es una barrera en el comercio internacional (Yanucci, 1995), dado que la tolerancia a insectos vivos es nula (FAO, 2009). En este contexto es imprescindible perfeccionar las técnicas de detección y de control de insectos y ácaros, organismos que han mostrado una gran adaptación anatómica y fisiológica al ambiente de los granos almacenados (Puzzi, 1984; Yanucci, 1995).

Además de las pérdidas debidas a los insectos, hay que considerar otros aspectos que tienen implicancias comerciales y sociales, como son los tratamientos con insecticidas de poscosecha para la protección de los granos contra las plagas, que han sido reportados como fuente de contaminación de cereales (Balnova *et al.*, 2006 y 2007).

Los consumidores son cada vez más sensibles a la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos y por ello las restricciones en la aplicación de insecticidas

son cada vez mayores (Adam *et al.*, 2010). El concepto de “calidad” incluye cuestiones referidas a alimentos sanos y confiables.

En un futuro cercano no solo se considerará la efectividad de una tecnología (métodos químicos o físicos) para el control de plagas en granos almacenados, sino también, su inocuidad sobre la salud y el ambiente.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

l) Volumen de la producción y de exportación de granos, y capacidad de almacenamiento en Argentina

En Argentina, en el ciclo agrícola 2010-11, se produjeron 92,2 millones de t de los cuatro cultivos principales: soja (48,9), maíz (23,8), trigo (15,9) y girasol (3,7) (SIIA, 2012). Por otro lado, en el 2010 las exportaciones de productos primarios, alcanzaron los 7,8 mil millones de U\$, de los cuales 5,5 millones correspondieron a exportaciones de cereales y oleaginosas (2,6 y 2,8 millones, respectivamente).

De lo anterior se desprende que, en el contexto de un país productor y exportador de granos como el nuestro, es relevante tanto la producción como la conservación de los productos agrícolas y es necesario hacer hincapié en lo que refiere a la adecuada conservación de los productos que se comercializan.

La infraestructura de almacenamiento instalada en Argentina está estimada en 68 millones de toneladas (base peso específico de trigo), de las cuales 54,7 millones de toneladas corresponden a almacenaje fijo en origen y las restantes 13 millones de toneladas al almacenaje en campo de productores (López, 2006). Claramente la capacidad productiva supera la capacidad de almacenaje. Sumado a esto, se estima que en el mediano plazo la producción de granos alcanzaría las 160 millones de toneladas (López, 2010). La instalación de nuevas unidades de almacenamiento no ha acompañado el incremento de la producción, por lo que se espera que un salto productivo en los próximos años resulte en un déficit de almacenamiento aún mayor.

El déficit de almacenamiento en Argentina se compensa con cosechas escalonadas (dos grandes cosechas en el año: de grano fino, en verano y de grano grueso en otoño) que permiten recibir, acondicionar y despachar de las plantas de acopio el grano de la cosecha anterior antes que llegue la próxima cosecha. Además, desde hace ya más de una década irrumpió en el sistema de poscosecha nacional el sistema de silo bolsa, que permite realizar un almacenamiento temporario de la mercadería (entre 4 y 6 meses en promedio) minimizando el problema de la falta de capacidad de almacenamiento. Técnicamente, las bolsas plásticas herméticas, se clasifican como un sistema de almacenamiento hermético de atmósferas automodificadas.

En los últimos 5 años, alrededor de 35 – 40 millones de toneladas de granos se almacenaron en bolsas plásticas, este volumen representa el 40% de la producción nacional de granos (Bartosik, comunicación personal).

II) Pérdidas a causa de insectos: diferencia entre pérdida y daño. Cuantificación

Harris y Lindblad (1978b) diferencian entre pérdidas directas, aquellas debidas a la desaparición física de material por derrames o consumo de plagas y pérdidas indirectas, aquellas debidas a la disminución en la calidad del material hasta el punto que son rechazados por los consumidores.

Ahmed (1983), diferencia entre daños y pérdidas, entendiendo por los primeros al deterioro aparente, una condición no medible en forma objetiva. Esta característica depende del nivel económico y socio cultural de quién la determina. Por su parte, pérdida se refiere a una disminución física de producto que se puede medir en forma directa considerando varios aspectos:

- Pérdidas económicas: debidas a la reducción monetaria por pérdidas físicas.
- Pérdidas cuantitativas: debidas a la reducción en el peso.
- Pérdidas cualitativas: debidas a la reducción en el valor debida una comparación desfavorable con los estándares de calidad locales.
- Pérdidas nutricionales y de poder germinativo: hacen referencia a la parte del grano dañada (por ejemplo germen, embrión, reservas).

Esta disparidad de criterios al considerar los daños en los granos se ha trasladado a la toma de datos y recopilación de información. Es por esto que la bibliografía específica es muy variable, además de escasa (Tabla 1).

Tabla 1. Pérdidas debidas a la acción de los insectos plaga de granos almacenados

PAÍS	AÑO	PÉRDIDA	CITA
USA	1995	U\$S 500 millones/año	Harein; Meronuck, 1995
Brasil	2006	10% del total de granos almacenados cada año	Lorini; Filho, 2006
USA	2009	U\$S 1,25 a 2,5 billones, solo en trigo y maíz	Yigezu <i>et al.</i> , 2010
Indiana (USA)	1990	U\$S 12 billones	Mason <i>et al.</i> , 1994 citado por Yigezu <i>et al.</i> , 2010

En general los daños dependen del tipo de grano y variedad, tipo y sanidad de los almacenes, tiempo y condiciones del almacenamiento y plaga o complejo de plagas que estén actuando.

En este trabajo se consideran como pérdidas directas a las debidas a una disminución física del material que puede ser medida en forma cuantitativa, ocasionadas por efecto de las plagas y a las pérdidas económicas devenidas por las prácticas de control. A su vez, se consideran como pérdidas indirectas al deterioro aparente y a la disminución en la calidad del material que no puede medirse en forma objetiva y que lleva al rechazo por los consumidores.

III) Insectos plaga sobre granos de girasol: Descripción de las especies estudiadas

Los insectos que atacan los granos almacenados son responsables de pérdidas y daños en el producto durante su almacenaje. Las pérdidas causadas por el consumo directo de los insectos, varían según la especie considerada y sus hábitos alimenticios. Por lo tanto, la correcta identificación de las plagas y el conocimiento de sus hábitos alimenticios, es fundamental a la hora de diagramar una estrategia de manejo.

Las plagas se clasifican en primarias y secundarias, según puedan atacar el grano entero o partido y dentro de las primarias se consideran especies de infestación interna (oviponen dentro del grano) (Carpaneto, 2010). Especialistas argentinos dedicados al control de insectos en granos almacenados, y responsables de la calidad de productos de empresas exportadoras de cereales, coinciden en que las plagas comúnmente encontradas en girasol son *Cryptolestes ferrugineus* (Steph.) y *Tribolium castaneum* Herbst, siendo menos frecuente la presencia de *Rhizopertha dominica* (F.) y *Sitophilus* sp (Guillermo Romero; Juan Espejo, comunicación personal 2010). Las dos primeras especies son consideradas plagas secundarias, mientras que *Rhizopertha dominica* y *Sitophilus* sp se consideran plagas primarias de infestación interna (*Sitophilus* sp) y de infestación no interna (*R.dominica*), ya que no ovipone dentro del grano.

Atento a lo anterior, se considera oportuno hacer una breve descripción de las especies mencionadas.

— *Cryptolestes (Laemophloeus) ferrugineus* (Steph.) “Carcoma achatada de los granos”

Descripción. El adulto es de color rojizo a pardo oscuro. Su cuerpo es aplanado y pequeño. Su forma aplanada le permite abrirse paso en los paquetes de alimentos que están bien cerrados y depositar los huevos dentro de los mismos o bien introducirlos en la profundidad de las grietas o roturas de los granos almacenados.

Biología. La hembra desova en promedio 150 huevos, en forma aislada, y a los 15 o 20 días nacen las larvas de color blanco. El desarrollo larval es de unas 3 semanas. Antes de empupar, la larva forma una cubierta protectora uniendo entre si partículas alimenticias y se fija por la parte caudal a un sustrato sólido. Permanece en estado pupal de 6 a 21 días y luego emerge el adulto que vive de 6 a 10 meses, ocasionalmente 2 y hasta 3 años. Se producen 2 a 5 generaciones anuales. Se movilizan con rapidez.

Daños. Tanto los adultos y las larvas atacan granos partidos o dañados por otros insectos. No daña granos sanos.

Granos y productos atacados. Se alimenta de grano partido de trigo, avena, cebada girasol y arroz, pastas alimenticias, levadura, tabaco, frutas secas y carnes secas (Ramírez Genel, 1981; Puzzi, 1984; Vincini; Carmona, 2009).

— *Tribolium castaneum* Herbst. “Tribolio castaño”

Descripción. El tribolio adulto mide de 3 a 4 mm de longitud. El cuerpo es de un tono castaño rojizo brillante. Las antenas presentan los 3 últimos artejos marcadamente más gruesos. Es buen volador, lo que lo diferencia de *T. confusum*.

Biología. La hembra ovipone aisladamente, en harinas y otros alimentos, de 500 a 900 huevos recubiertos de una sustancia pegajosa que les permite adherirse a los productos o envases de los mismos. Tras un breve período de incubación, de 5 a 12 días, nacen las larvas delgadas, cilíndricas, amarillentas con la cápsula cefálica y el dorso ligeramente rojizo. Empupan sin ninguna protección. El ciclo completo puede durar de 4 a 6 semanas. Los adultos por lo general viven 1 año, pero pueden llegar hasta 3 años. La humedad elevada les es favorable.

Granos y productos atacados. Larvas y adultos se alimentan de granos partidos o dañados de cereales y legumbres. Se desarrollan muy bien en la harina, y cuando la infestación es importante, estas toman un fuerte olor y se tornan de color pardo. Además atacan derivados de harinas, levaduras, especias, frutas secas, chocolate,

drogas y especímenes de colección (Ramírez Genel, 1981; Puzzi, 1984; Vincini; Carmona, 2009).

— *Rhizopertha dominica* (F.) “Carcoma del pan”, “Carcoma de las drogas”, “Taladrillo de los cereales”

Descripción. El adulto es de color pardo rojizo o negro y su cuerpo cilíndrico y alargado. La cabeza está oculta bajo el pronoto, no siendo posible verla mirando al insecto dorsalmente. El pronoto es cuadrangular y abombado con granulaciones y varias líneas curvas de dientes hacia la parte anterior.

Biología. Cada hembra ovipone de 150 a 500 huevos blancos o rosados, en forma aislada o en grupos, sueltos entre los granos o adheridos a ellos. Pasado un período de incubación, que oscila entre 5 y 14 días, nacen las larvas robustas de 5 a 6 mm de longitud. Las larvas poseen la cabeza y las patas de color pardo y el resto del cuerpo blanco, cubierto de pelos oscuros. Son ágiles y recorren los granos hasta encontrar alguna herida para penetrar, que generalmente es una lesión causada por los adultos. Las larvas se alimentan de la parte amilácea de los granos y al cabo de 20 a 35 días se transforman en pupa y de 5 a 8 días más emergen los adultos, que se reproducen rápidamente. Tienen de 3 a 5 generaciones anuales. Invernan en todos los estados de desarrollo coexistiendo con los gorgojos.

Distribución. Se lo encuentra en todos los centros cerealeros de América, especialmente en los países cálidos, aunque ha sido difundido a zonas templadas donde se lo encuentra en los depósitos.

Daños. El adulto roe o mordisquea la cubierta de los granos, trasladándose de unos a otros y causando daños intensos. La larva se alimenta de restos de harina que producen otras plagas o bien penetran en los granos ya lesionados por los adultos o los gorgojos, produciendo perforaciones irregulares y polvillo (Ramírez Genel, 1981; Puzzi, 1984; Vincini; Carmona, 2009).

— *Sitophilus* sp “Gorgojo del arroz”, “Gorgojo del trigo”, “Gorgojo de los cereales”, “Gorgojo del maíz”,

Descripción. La cabeza se prolonga en forma de pico (rostro) en cuya terminación se encuentran las piezas bucales. Es de color pardo oscuro o negro, con 4 manchas rojizas o amarillentas sobre el dorso, una en la base y otra en la extremidad de cada élitro los cuales son funcionales (*S. oryzae*). Es de color pardo oscuro brillante, con

puntuaciones ovales en el tórax y estrías longitudinales en los élitros. La ausencia de alas membranosas y los élitros soldados le impiden volar (*S. granarius*).

Biología. Cada hembra pone de 300 a 400 huevos. La hembra fecundada sobrevuela el cultivo en pie y desova en los granos. Horada el grano con su aparato bucal atravesando el pericarpio, realiza una pequeña camarita donde deposita un huevo, y obtura la entrada del mismo con una sustancia mucilaginosa. Con el desarrollo del grano se produce la cicatrización del tejido tornando imperceptible el punto de infestación de la plaga. Luego de un breve período de incubación nacen las larvas ápodas, robustas, de color blanco nacarado, que se alimentan del contenido del grano. La larva, antes de empupar, forma una camarita en la cual empupa y luego de aproximadamente 1 semana da lugar al adulto, el cual permanece dentro del grano hasta que sus tegumentos se endurecen y toman color. Luego, mediante una perforación efectuada con el rostro en la cubierta del grano, salen al exterior. Los adultos pueden volar desde los depósitos y sus alrededores hacia los cultivos de maíz, trigo, o arroz, en cuyos granos oviponen.

S. granarius es similar a *S. oryzae* aunque difiere en que 1) los adultos no atacan cultivos en pie y 2) el número de huevos que ovipone la hembra es menor (50 a 250).

Daños. Los granos atacados presentan la superficie perforada y el interior vacío. El grano infestado puede calentarse en superficie, llegando a germinar bajo condiciones de humedad favorables.

Granos y productos atacados. Ataca granos de arroz, trigo, maíz, avena, mijo, cebada y centeno. También se los puede hallar sobre harina, galletitas, obleas, pan blanco, tabaco y semillas de cáñamo. Las larvas, además, pueden desarrollarse en fideos, arvejas, piñones, castañas y semillas de algodón (Ramírez Genel, 1981; Puzzi, 1984; Vincini y Carmona, 2009).

IV) Los insectos en la comercialización. Límite Máximo de Residuos (LMR)

A las pérdidas debidas a los insectos, ya señaladas, hay que agregar otros aspectos que tienen implicancias comerciales y sociales, como lo son los tratamientos de insecticidas de poscosecha para la protección de los granos contra las plagas, que han sido reportadas como fuente de contaminación de cereales (Balinova *et al.*, 2006 y 2007).

La resolución N° 1075/94 de la ex SAGPyA, establece en las Normas de Calidad y Comercialización de granos, que la mercadería debe estar libre de insectos y ácaros vivos (SAGPyA, 2009). Cuando un agente de la cadena de comercialización de granos

detecta insectos vivos, el lote es rechazado y fumigado, y el dueño de la mercadería infestada debe hacerse cargo de todos los gastos ocasionados, además de los problemas logísticos. Esta exigencia provoca que, a fin de zanjar el problema, se hagan tratamientos reiterados de una misma mercadería, a través de la cadena de comercialización, con insecticidas curativos y/o preventivos con residualidad. Esto genera una problemática adicional relacionada a la presencia de residuos de plaguicidas excesivos en los granos.

Se entiende como *residuos de plaguicidas*, a cualquier sustancia presente en alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, como consecuencia del uso de un plaguicida (Codex Alimentarius, 2013). Este concepto engloba no sólo los restos de la molécula del agroquímico en su forma original, sino todos los productos de reacción, conversión etc., es decir, todos sus metabolitos con significación toxicológica. Ese concepto, abarca no solamente los restos de los agroquímicos y de sus productos de degradación o metabolización, sino también otros constituyentes de la formulación tales como inertes, sustancias auxiliares o coadyuvantes, impurezas, así como sus metabolitos, los cuales en algunos casos pueden presentar toxicología propia (CASAFEb, 2012).

Actualmente, la tolerancia a residuos de plaguicidas presentes es cada vez más restrictiva. La preocupación por las seguridad ambiental, alimentaria y de los trabajadores, genera un conflicto de intereses y las restricciones en la aplicación de insecticidas son cada vez mayores (Adam *et al.*, 2010). Según trabajos citados por Arthur (1996), los consumidores reconocen como riesgoso para la salud los residuos de plaguicidas en los alimentos, y están dispuestos a pagar más por alimentos certificados como "libres de residuos". De esta forma, dentro del concepto de calidad se incluyen cuestiones referidas a *alimentos sanos y confiables*. El mercado europeo es exigente en lo que respecta a residuos de plaguicidas y a su vez, es uno de los pocos mercados que paga por la calidad diferencial de los aceites. Por otro lado, el tema de los residuos ha servido en situaciones comerciales como barrera para arancelaria.

A estas limitaciones en el uso de químicos para el control de plagas, hay que agregar la resistencia de los insectos, que está documentada y los costos de investigación, desarrollo y registro de nuevos insecticidas que son crecientes y limitan su disponibilidad (Arthur, 1996 y Subramanyam; Hagstrum, 1996). Por lo anterior, es un desafío para los entomólogos, agrónomos y químicos estudiar la biología y / o

morfología de los insectos, como así también nuevas formas de manejo, a fin de poder proyectar nuevas estrategias de control.

En Argentina, como en la mayoría de los países, la trazabilidad en los granos de cereales y oleaginosas aún no está adoptada, esto lleva a que la identificación de una partida, como por ejemplo: registro de la variedad, tratamientos sanitarios que recibió, etc., se pierda cuando la partida llega al acopio. Más aún, se acentúa con la segregación, los movimientos de transile y en la planta, por lo cual frecuentemente, una misma partida de granos recibe más de un tratamiento insecticida. Esto motivó la necesidad de establecer un límite a los residuos presentes en los granos para que sean seguros para la industrialización y consumo humano (Snelson, 1985). El límite máximo de residuo (LMR) es la concentración máxima de plaguicida expresada en mg de plaguicida por kg de producto. En Argentina, dichos límites los establece el SENASA a través de la norma 934/10.

En la Tabla 2 se listan los principios activos aprobados por el SENASA como terapéuticos para granos almacenados.

Tabla 2. Principios activos aprobados para su uso en el control de plagas de granos almacenados en Argentina, clasificados según su peligrosidad (Adaptado de Carpaneto, 2010 y Abadía; Bartosik, 2013).

PRINCIPIO ACTIVO	FAMILIA O TIPO
Fosfuro de aluminio	Fumigante
Fosfuro de magnesio	Fumigante
DDVP	organofosforado
DDVP + Deltametrina	organofosforado + piretroide
DDVP + Permetrina	organofosforado + piretroide
Pirimifos metil	organofosforado
Pirimifos metil + lambdacialotrina	organofosforado + piretroide
Clorpirifos metil	organofosforado
Clorpirifos + Deltametrina	organofosforado + piretroide
Deltametrina + Butóxido de piperonilo	Piretroide + sinergizante
Mercaptotion	organofosforado
Tierra de diatomeas	Polvo inerte

Una vez aplicado, el insecticida puede pasar de la superficie del grano a los tejidos internos y el grado de penetración puede ir desde una retención en la superficie hasta atravesar el grano. El procesamiento industrial provoca una concentración de insecticidas en la cáscara y el salvado, por eso es importante considerar el uso que tendrán esas fracciones (Snelson, 1985).

Guillermo Romero y Juan Espejo (comunicación personal 2010), indican que la metodología de control típicamente implementada en girasol es a través de insecticidas líquidos de contacto. Los insecticidas de contacto comúnmente utilizados

en el almacenamiento son lipofílicos y se acumulan en las áreas de alto contenido de grasa, como el germen, el aceite en las oleaginosas y también en el salvado de los cereales (White; Leesch, 1996). Estos mismos especialistas citan como ejemplo, que cuando el girasol llega a la planta de procesamiento en ocasiones ha sufrido dos o tres aplicaciones de insecticidas. Como consecuencia, los residuos remanentes en el aceite extraído de la semilla de girasol exceden las tolerancias internacionales, generando grandes problemas para la exportación (cabe aclarar que en el proceso de refinamiento del aceite se eliminan los residuos).

Para evitar la presencia de residuos de insecticidas en los granos, es necesario hacer uso racional de los productos químicos. Para ello se deben considerar los siguientes aspectos:

- Utilizar principios activos (p.a.) registrados para granos almacenados por los organismos veedores de la sanidad vegetal con poder de contralor, como SENASA en Argentina.
- Respetar las dosis y los períodos de carencia recomendados.
- Tener en cuenta el tiempo de almacenamiento de los granos a tratar.
- Una buena práctica es hacer un seguimiento (trazabilidad) de producto y dosis aplicada a la partida y realizar las aplicaciones en forma responsable.
- Finalmente, es bueno considerar el uso de productos alternativos no residuales.

Una problemática adicional es que ciertos productos aun están permitidos para su uso en granos en Argentina, mientras que en otros países ya se prohibieron. Este es el caso del DDVP que está registrado para granos almacenados en Argentina (Tabla 2), pero no está permitido en la Unión Europea, EEUU y otros países, por lo que las mercaderías que se exportan a dichos países no deberían tener residuos de DDVP. Esta es una realidad creciente ya que muchos países en vías de desarrollo toman como modelo las regulaciones de los países del primer mundo, por lo que cada vez el abanico de principios activos disponible, es más reducido.

Los niveles residuales de insecticidas permitidos y encontrados varían según la legislación de cada país. En la Tabla 3, se presentan comparativamente los límites fijados por la legislación europea y legislación argentina (SENASA) y los niveles encontrados en los análisis efectuados en granos y aceite crudo de girasol de origen argentino para cuatro insecticidas de uso frecuente. En todos los casos presentados, el nivel de residuos encontrado es muy superior al permitido por la legislación europea.

Tabla 3. Niveles de insecticidas permitidos y encontrados en semillas y aceite crudo de girasol (ASAGIR, 2013).

INSECTICIDA	LEGISLACIÓN		NIVELES ENCONTRADOS[PPM]
	EUROPEA	ARGENTINA	
Diclorvós	0,02 ppm	2,0 ppm	5,40
Fenitroton	0,02 ppm	0,1 ppm	0,35
Malation	0,02 ppm	8,0 ppm	0,12
Endosulfan	0,02 ppm	0,5 ppm	0,09

La Comisión del Codex Alimentarius es un cuerpo conjunto formado por la Food and Agriculture Organization (FAO) organismo perteneciente a las Naciones Unidas y la Organización Mundial de la Salud (OMS), cuyo objeto es garantizar alimentos inocuos y de calidad a todas las personas y en cualquier lugar. El Codex Alimentarius está reconocido por la World Trade Organization como una referencia internacional para la resolución de conflictos o disputas concernientes a la seguridad alimentaria y a la protección del consumidor.

Las normas del Codex se basan en la mejor información científica disponible, respaldada por organismos internacionales independientes de evaluación de riesgos o consultas especiales organizadas por la FAO y la OMS, convocadas especialmente para abordar diferentes temáticas relacionadas a la seguridad alimentaria, denominadas "comisiones de expertos"

Aunque se trata de recomendaciones cuya aplicación por los miembros es facultativa, las normas del Codex sirven en muchas ocasiones de base para la legislación nacional (Codex Alimentarius, 2013) como en nuestro país, el Código Alimentario Argentino.

Según las obligaciones que contraen todos los miembros de la Organización Mundial de Comercio, el acuerdo para la aplicación de medidas sanitarias y fitosanitarias indica que los países pueden establecer sus propias medidas sanitarias basadas en evaluaciones científicas de los riesgos, pero deben tener en cuenta al hacerlo las normas/recomendaciones del Codex Alimentarius. Por lo tanto, hay países que adoptan los LMR de Codex y otros que establecen sus propias normas. Sin embargo, cuando existe una controversia entre dos gobiernos la norma de referencia es la del Codex Alimentarius.

La Unión Europea (UE) por su parte, realiza a través de la European Food Safety Authority (EFSA) sus propias evaluaciones de riesgos y establece sus propios límites (Tabla 4), en algunos casos pueden existir coincidencias, pero como procuran reducir al mínimo la presencia de químicos, en general sus LMR son más bajos (Gabriela Catalani, comunicación personal 2014). Esto es posible de realizar ya que cuentan con

una red de laboratorios especializados y acreditados, con equipamiento de última generación de alta precisión y sensibilización que les permite detectar presencia de residuos cada vez más bajos

Tabla 4. LMR fijado por la EFSA para la UE (Fuente: EU Pesticides Database, 2012).

PRINCIPIO ACTIVO	RESIDUOS DE PLAGUICIDAS Y CONTENIDOS MÁXIMOS DE RESIDUOS [MG/KG Ó PPM]	CÓDIGO LEGISLACIÓN
Pirimifos-metil (L)	0,05*	Reg. (EC) No 839/2008
Deltametrina (cis-deltametrina) (L)	0,05*	Reg. (EU) No 441/2012
Diclorvos	0,01*	Reg. (EC) No 839/2008
Fosfinas y fosfuros: suma de fosforo de aluminio, Fosfina de aluminio, fosforo de magnesio, Fosfina de magnesio, fosforo de cinc y Fosfina de cinc	0,10	Reg. (EC) No 149/2008
Dióxido de carbono	No LMR requerido	Reg. (EC) No 149/2008

(*) Indica el límite inferior de determinación analítica.

En la Tabla 5 se presentan los LMR establecidos por el Codex Alimentarius, para los productos evaluados.

Tabla 5. LMR fijado por el Codex Alimentarius (Fuente: Codex Alimentarius, 2013).

PRINCIPIO ACTIVO	Producto básico	RESIDUOS DE PLAGUICIDAS Y CONTENIDOS MÁXIMOS DE RESIDUOS [MG/KG Ó PPM]	AÑO DE ADOPCIÓN
Pirimifos-metil	Cereales en grano	7,00	2005, para tratamientos de poscosecha
Deltametrina	Granos de girasol	0,05*	2004
Diclorvos	Cereales en grano	5,00	1997, para tratamientos de poscosecha

(*) Indica el límite inferior de determinación analítica.

A nivel local, como ya se expresó, el organismo veedor es el SENASA, que fija los siguientes LMR, para los productos evaluados (Tabla 6).

Tabla 6. LMR fijado por el SENASA para la Argentina (Fuente: SENASA, 2012).

PRINCIPIO ACTIVO	PRODUCTO BÁSICO	LMR [MG/KG Ó PPM]	RESOLUCIÓN
Pirimifos-metil	Granos de cereales almacenados	10,0	Res 934/2010
Deltametrina	Girasol (semilla consumo)	0,1	Res 934/2010
Diclorvos	Granos almacenados en general	5,0	Res 934/2010
Fosfina	Girasol (semilla consumo)	0,1	Res 934/2010

Tiempo de carencia

La aplicación de insecticidas para la protección de los granos almacenados implica que queden residuos de los fitosanitarios utilizados. La presencia de residuos varía en función del tiempo que depende del tipo de compuesto químico de que se trate y las condiciones del ambiente del almacenaje. El SENASA es la entidad que se encarga de analizar los tiempos de degradación de esos residuos y de establecer los denominados *Tiempos de Carencia*, que se definen como: *la cantidad de días que debe transcurrir entre la última aplicación de un producto fitosanitario y la cosecha o el pastoreo de animales. En el caso de aplicaciones post cosecha se refiere al intervalo entre la última aplicación y el consumo del producto vegetal.*

El cumplimiento de los Tiempos de Carencia previene contra eventuales rechazos de exportaciones por incumplimiento de los límites de residuos exigidos internacionalmente (CASAFEa, 2012)

En la Tabla 7 se presentan los tiempos de carencia de algunos insecticidas utilizados para el control de las plagas de granos almacenados.

Tabla 7. Tiempo de carencia de algunos principios activos utilizados en el control de plagas de granos almacenados en Argentina (Adaptado de CASAFE, 2009).

PRINCIPIO ACTIVO	TIEMPO CARENCIA
Diclorvós	20 días
Deltametrina + Butóxido de Piperonilo	24 horas
Pirimifós - metil	24 horas
Fosfuro de aluminio	No deja residuos
Dióxido de carbono	No deja residuos

V) Control químico de insectos

En este contexto de exigentes políticas ambientales y económicas, creciente preocupación ambiental y por la salud humana, es fundamental generar información sobre la efectividad de control de los insecticidas no fumigantes, como así también de los fumigantes y las atmósferas controladas (AC).

Los insecticidas preventivos o residuales son aquellos que dejan un residuo que puede afectar a los insectos durante un período significativo luego de la aplicación. Esta característica es la que los distingue de los fumigantes (Samson, 1985). Por otro lado están los insecticidas no fumigantes de rápida acción y escaso poder residual, como el DDVP (Abadía; Bartosik, 2013).

En este trabajo clasificaremos a los insecticidas como *fumigantes*, aquellos de aplicación en forma de gas y, *no fumigantes*, aquellos que se aplican en forma asperjada sobre el grano.

Según Guillermo Romero y Juan Espejo (comunicación personal 2010), los insecticidas no fumigantes o residuales comúnmente usados en girasol almacenado en bolsa son organofosforados (Clorpirifós – metil, Pirimifós – metil, DDVP) y piretroides (Deltametrina).

Los organofosforados (OF) funcionan inhibiendo ciertas enzimas importantes del sistema nervioso, particularmente la *colinesterasa*. Esta inhibición resulta en la acumulación de acetilcolina en las uniones o sinapsis neurona / neurona y neurona / músculo (neuromuscular), causando contracciones rápidas de los músculos voluntarios y finalmente parálisis. Tienen baja persistencia en el medio ambiente y son bastante tóxicos. Por su parte, los Piretroides son productos neurotóxicos, produciendo hiperexcitación, incoordinación, convulsiones y postración, parálisis y muerte. Estos insecticidas son agregados directamente al grano en el comienzo del almacenamiento. La ventaja que tienen sobre los fumigantes es su persistencia prolongada (desde meses a años), aplicación segura y necesidad de poco equipamiento especializado. Por otra parte, dejan residuos remanentes en los alimentos, aunque éstos suelen degradarse con el tiempo de almacenamiento y el procesado de los alimentos (White; Leesch, 1996). Los no fumigantes se pueden aplicar como formulaciones líquidas o secas (Carpaneto, 2010).

Diversos factores influyen en la vida útil de los insecticidas. Tanto la temperatura y el contenido de humedad del grano como también el tiempo, las características del almacenamiento y el tipo de producto almacenado, son agentes que afectan la tasa de degradación de los no fumigantes fosforados y piretroides (Fleurat-Lessard *et al.*, 1998; Afridi *et al.*, 2001; Strada *et al.*, 2012).

Así, por ejemplo, Fleurat-Lessard *et al.* (1998) establecen que la tasa de degradación del clorpirifós – metil es mayor cuanto mayor es la temperatura y la humedad en el grano durante el almacenaje. En este sentido, Afridi *et al.* (2001), evaluaron la degradación de insecticidas fosforados y piretroides sobre trigo, y comprobaron que tanto el clorpirifos – metil como el pirimifos – metil, fueron rápidamente degradados a 40 °C y H⁰ 13%, mientras que los residuos de permetrina fueron altamente persistentes. Además establecieron un orden decreciente según la tasa de pérdida de residuos para los no fumigantes evaluados: clorpirifos – metil > pirimifos – metil > permetrina. Es sabido que un mayor tiempo de almacenaje asegura mayor degradación de los no fumigantes; además Fleurat-Lessard *et al.* (2007) hallaron que el secado con aire forzado durante el almacenamiento, acelera la degradación del pirimifós – metil. Por otro lado, las características de la superficie de

los granos, como así también las propiedades fisicoquímicas del tegumento, difieren entre especies e incluso entre variedades, y esto tiene influencia en la degradación de los no fumigantes (Fleurat-Lessard *et al.*, 1998). Respecto de las características físicas de los granos, White *et al.* (1998) informaron que el pirimifos – metil podría penetrar en la matriz oleosa de los granos de maíz y de esta forma limitar la exposición de los insectos al insecticida. Finalmente, Fleurat-Lessard *et al.* (1998; 2007) establecieron que cada situación requiere de un modelo de degradación de no fumigantes particular, que contemple todos los factores mencionados.

Dentro de los fumigantes y las AC, moléculas de bajo impacto ambiental, encontramos dos gases: la Fosfina (PH_3) y el dióxido de carbono (CO_2). El N_2 , por el contrario, tiene un efecto insecticida a través del “barrido” de O_2 del sistema hermético.

VI) Fumigantes y Gases

El término fumigantes, incluye a todos aquellos materiales que ejercen su acción tóxica en estado gaseoso. Son usados como tratamientos curativos, es decir, los que se realizan para controlar una infestación ya existente, no brindan protección contra futuras infestaciones, y requieren el mayor grado de hermeticidad posible.

La ventaja de estos productos es que pueden traspasar la masa de granos, por lo que no es necesario mover el producto para que entre en contacto con el gas y tienen mayor eficacia que los insecticidas no fumigantes. Las desventajas son que se dispersan en el ambiente con rapidez, no tienen poder residual y el costo de aplicación puede ser mayor que el de los insecticidas (Ramírez Genel, 1981; De los Mozos Pascual, 1997).

Los fumigantes actúan sobre todos los estadios de vida de los insectos. Pueden alcanzar a los insectos por difusión a través del espacio intergranario como así también dentro de los granos. De esta forma, los fumigantes tienen la ventaja de penetrar en aquellos lugares inaccesibles para los insecticidas que son asperjados o espolvoreados.

El objetivo en una fumigación es que la concentración del fumigante dentro de la instalación tratada se mantenga constante y por encima de determinado valor (200 ppm, en el caso de PH_3) durante el tratamiento, a fin de ser eficiente en la utilización del producto. Sin embargo, existen pérdidas de fumigante a través de grietas y pequeñas roturas dentro de la estructura y a través de los canales de ventilación. Para una efectiva fumigación, se debe tener en cuenta: nivel del grano dentro del silo, formación de costra en la superficie de la masa granaria (dificulta el paso del gas),

sellado del silo y temperatura del grano. Además, para seguridad de las personas que trabajen en el lugar, es importante mantener el silo cerrado y con señales indicadoras que el mismo está siendo tratado, y no ingresar hasta que la concentración de gas esté por debajo del nivel de seguridad permitido (0,3 ppm, en el caso de Fosfina).

Propiedades generales de los fumigantes

1) Difusión / Tamaño molecular

El tamaño de la molécula de gas puede indicar si es fácil de mezclar con otros gases y penetrar a través de los materiales. Una propiedad importante de los fumigantes es su habilidad para penetrar materiales tales como films de empaquetado y la masa de granos. La difusión juega un rol crítico para que el gas alcance a la plaga y se relaciona directamente con el peso molecular y la densidad del gas. En la práctica el fenómeno de difusión es importante cuando se considera el comportamiento del gas en un espacio solo con aire (por ejemplo el silo vacío). Esto cambia al considerar a los granos como sustrato y / o barreras (film, cartón, etc.), que afectan el movimiento del gas. Entonces factores como adsorción y absorción comienzan a ser importantes y deben ser considerados en adición a la difusión (White; Leesch, 1996).

2) Sorción

Es la principal causa de caída en la concentración de un gas aplicado, durante el tiempo de exposición (Navarro, 1998) excluyendo fugas por fallas en la hermeticidad. Este proceso físico disminuye el nivel de exposición de los insectos a un gas dado (Daglish; Pavic 2009).

Es el fenómeno de adherencia que se produce entre un gas y una superficie sólida. Esto es el resultado de fuerzas intermoleculares débiles (las fuerzas de Van del Waals) que se pueden clasificar como “de adsorción” y de “absorción”. En la adsorción el gas se encuentra sobre la superficie sólida mientras que en la absorción el gas se encuentra dentro de la matriz del sólido (White; Leesch, 1996).

La sorción (absorción + adsorción) está relacionada con variables como la temperatura y el contenido de humedad del grano. En general, para la mayoría de los gases, la sorción se relaciona inversamente con la temperatura, por lo cual más cantidad de fumigante es sorbido a baja temperatura que a alta (Dumas; Bond 1979 citados por White; Leesch, 1996). En el caso de la Fosfina en cambio la tasa de sorción está positivamente correlacionada tanto con la temperatura como con la humedad (Rajendran; Muralidharan, 2001; Daglish; Pavic, 2009). Así por ejemplo Daglish y Pavic (2008) citan para trigo sorciones de PH_3 del 14 y 26 % con contenidos

de humedad del 11 y 13 %, respectivamente. En otro trabajo, estos mismos autores, encuentran que la tasa de sorción de PH_3 en trigo fue siempre menor a 15 °C respecto de la que se da a 25 °C.

Además, la dosis del gas aplicada también tiene influencia sobre la sorción. Se sabe que la sorción de PH_3 se incrementa (en forma relativa) cuando la dosis aplicada es menor (Daglish; Pavic, 2008). Del mismo modo, fumigaciones previas también afectan la tasa de sorción en forma negativa (a mayor cantidad de fumigaciones previas menos sorción, Rajendran; Muralidharan, 2001; Reedy *et al.*, 2007).

Las características físicas de los granos, como contenido de agua y de lípidos, y variedad, también tienen influencia sobre la sorción. Así habrá más sorción en granos con alto contenido de agua (o lípidos), según el gas sea hidrofílico o lipofílico (Berck 1964, citado por White; Leesch, 1996). De la misma forma, Reedy *et al.* (2007), encontraron diferencias en la sorción entre variedades de trigo.

En el caso de las fumigaciones con Fosfina o de AC con CO_2 , es importante considerar el fenómeno de sorción porque captura moléculas de gas que, de esta forma, no están disponibles para tener un efecto de control reduciendo así la eficacia de la fumigación. En la Tabla 8 se citan valores de sorción para distintos granos, tanto de PH_3 como de CO_2 .

Tabla 8. Sorción de PH_3 y CO_2 , para distintos granos.

GAS	CARACTERÍSTICAS	GRANO	HUMEDAD DEL GRANO (%)	SORCIÓN	CITA
PH_3	Aplicación de 2g PH_3/m^3 . Medición luego de 7 días a 25°C	trigo	10,1	19 %	Reedy <i>et al.</i> , 2007
		maíz	10,3	24,6 %	
		soja	7,5	32,1 %	
		girasol	5,8	92,6 %	
CO_2	A 20 °C durante 3 hr	trigo		75 ml/kg	Yamamoto y Mitsuda, 1980
		maíz		170 ml/kg	
		harina soja		216 ml/kg	

La sorción no es considerada normalmente en la práctica cuando se tiene que dosificar una fumigación con PH_3 , lo cual puede llevar a fallas en el objetivo de control, especialmente cuando se tiene que tratar girasol.

3) Relación de Concentración por Tiempo – Producto (ct – producto)

La eficacia de los fumigantes sobre los insectos se relaciona a la concentración del fumigante (C) y a la duración del tratamiento (tiempo). Un concepto que ha sido usado en la determinación de la eficacia de la mayoría de los fumigantes es la multiplicación de la concentración producto x tiempo de exposición (C x t, Ct, Ct-P o ct - producto).

Este parámetro se obtiene midiendo la concentración del fumigante durante la fumigación y multiplicando la media de la concentración por el tiempo de exposición. En otras palabras, es el área bajo la curva de un gráfico hipotético de concentración versus el tiempo. El $C \times t$ es muy usado para la confección de calendarios de fumigación (White; Leesch, 1996).

Para Fosfina, tiempos de exposición relativamente prolongados son requeridos para matar todos los estadios y el umbral de tiempo de exposición es más importante que el umbral de concentración (Bell, 2000). En Argentina, la industria establece como necesario para Fosfina una exposición de 5 días y 200 ppm (Guillermo Romero, comunicación personal, 2010).

Varias investigaciones realizadas con gas Fosfina (Bell, 1992; Weller; Morton, 2001; Daghli *et al.* 2002, citados por Collins *et al.*, 2005), permiten establecer el concepto de “umbral de eficacia” para los fumigantes. Esto es, para que la mortalidad ocurra, se pueden establecer dos umbrales: uno a baja concentración y largo tiempo de exposición y otro a alta concentración y breve tiempo de exposición.

Para fumigaciones con CO_2 , la concentración del fumigante (en %) multiplicado el tiempo de exposición (en h), necesaria para alcanzar el control total de insecto es 12600%h (Milanesio, 2010).

4) Factores determinantes de la concentración

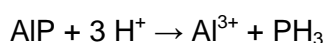
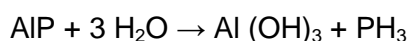
En la práctica, los principales factores que determinan la concentración de un fumigante luego de la aplicación son: temperatura del grano, sorción del fumigante, humedad relativa, contenido de humedad del grano al comienzo de la fumigación y nivel de hermeticidad. En general, la velocidad con que el fumigante mata a los insectos depende de la temperatura del grano, fundamentalmente debido a su efecto en el metabolismo del insecto como así también a la mayor difusión del gas. La humedad relativa y el contenido de humedad del grano afectan la sorción del fumigante y la velocidad de liberación del gas fumigante, fundamentalmente en el caso de la Fosfina (White; Leesch, 1996).

VII) Fosfina (PH_3)

La Fosfina (PH_3) es el fumigante ampliamente elegido para la desinfestación de granos almacenados por su bajo costo, facilidad de empleo, no deja residuos, no afecta el poder germinativo de la semilla y, además, es el único químico disponible para este uso en la mayoría de los países desarrollados (Collins *et al.*, 2001, citados

por Cardoso *et al.*, 2009). La producción o importación del bromuro de metilo cesó en el 2005 en los países desarrollados, según establece el Protocolo de Montreal. En forma similar, luego de un período consensuado de 10 años para el cambio de tecnología, el uso estará restringido a partir del 2015 en los países en desarrollo (Bell, 2000). Esto implica que la Fosfina es el principal fumigante para granos almacenados, tanto en Argentina como en el resto del mundo.

La Fosfina viene formulada como fosfuro de aluminio o de magnesio, cuya fórmula química es AIP, que al contacto con el agua reaccionan de la siguiente manera:



Como producto de la reacción anterior se libera el gas Fosfina. El fosfuro de aluminio viene presentado en forma de pastillas, las características físicas se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades físicas del fosfuro de aluminio y de la Fosfina.

PROPIEDAD FÍSICA	AIP	PH ₃
Punto de ebullición [°C]	> 1000	- 87,7
Gravedad específica de vapores (Aire = 1)	N/A	1,17
Presión de vapor [mm Hg]	0	40 a -129,4 °C
Solubilidad en agua	insoluble	26 cc/100 ml de agua a 17 °C

Cada pastilla de fosfuro de aluminio de 3 g libera 1 g de Fosfina, y cada gramo de Fosfina genera una concentración teórica de PH₃ de 725 ppm en un m³ de aire.

La Fosfina es un gas altamente tóxico para los insectos y otros animales incluyendo a los humanos. La mayoría de los insectos adultos son susceptibles a dicho gas, mientras que, tanto pupas como huevos son más tolerantes al mismo (Bell, 2000). Si bien, tanto la concentración como el tiempo de exposición son importantes en la acción letal del gas, para la Fosfina particularmente, el segundo factor es preponderante, ya que su acción letal sobre los insectos es más efectiva en largos tiempos de exposición a bajas dosis que en altas dosis y cortos períodos (Reddy *et al.*, 2007).

Establecida la dosis y período de exposición, la concentración de gas Fosfina que finalmente se alcance en el granel va a depender, entre otras cosas, de la capacidad de sorción del grano, fumigaciones previas, contenido de humedad, tamaño de partícula y composición. La capacidad de sorción del grano es un factor que últimamente ha ganado significancia (Reddy *et al.*, 2007). Otro aspecto de

fundamental importancia para lograr una concentración crítica y poder mantenerla en el tiempo es el nivel de hermeticidad de las estructuras de almacenamiento.

La fumigación con Fosfina insume tiempo, y generalmente implica de 7 a 20 días de fumigación seguidos, de 2 a 5 días de ventilación y dos días de confinamiento. Una fumigación segura y efectiva con Fosfina requiere entre 11 y 27 días, según los estándares australianos (Annis, 1998). En Argentina, la recomendación del INTA respecto a la duración total de la fumigación, establece que con más de 5 °C la duración total es de 8 días (2 días para la descomposición del fosfuro de aluminio + 5 días de exposición + 1 día de ventilación). A su vez, con menos de 5 °C se aconseja no fumigar (Abadía; Bartosik, 2013).

Los investigadores opinan que si la concentración remanente de Fosfina alcanza las 200 ppm durante un mínimo de 100 h, en todos los puntos de la masa de granos, todos los estadios de vida de todos los insectos de granos almacenados morirían. Esta es una importante herramienta en el manejo de fumigaciones en silos de concreto o acero para determinar la duración de la misma (Noyes; Phillips, 2008). En otros trabajos se recomiendan dosis de 200 ppm durante 120 h (5 días) (Cardoso *et al.*, 2009). Sin embargo en países de Asia, Africa y también en Australia y Brasil, se ha documentado un incremento de resistencia de los insectos a la Fosfina, (Carpaneto, 2010) requiriéndose una dosis significativamente más alta o mayor tiempo de exposición para lograr control (Nayak, 2012).

Los silo bolsas presentan características que favorecen la utilización de Fosfina para el control de insectos. La cubierta plástica de 240 micrones de espesor es una barrera importante para evitar la fuga del gas. Si la bolsa tiene un buen cierre (termosellado) y un buen estado de conservación (sin roturas) que aseguren una buena hermeticidad, entonces permitiría hacer un buen trabajo de fumigación.

Cardoso *et al.* (2009), evaluaron la eficacia de la Fosfina sobre *S. oryzae* en 2 silo bolsas de 200 t de trigo. Realizaron dos tratamientos, en uno se agregó 1 pastilla de fosfuro de aluminio por metro cúbico (3 g/m³ de fosfuro de aluminio o 1 g/m³ de Fosfina) y en el otro tratamiento duplicaron la dosis. Las pastillas fueron insertadas cada 5 metros a lo largo de la bolsa. Los tratamientos debían asegurar una concentración de 200 ppm de Fosfina durante al menos 5 días. Los resultados a los que arribaron los autores, indican que la concentración más baja de Fosfina (1 g/m³) fue suficiente para alcanzar la concentración objetivo (200 ppm) durante 5 días, en la mayor parte de la bolsa. En la zona de cierre de la bolsa se registró una concentración

de Fosfina menor, lo que indica que alguna fuga se da en esa área. Finalmente, la mortalidad de insectos alcanzada fue de 100% en ambos tratamientos.

De la misma forma, Ridley *et al.* (2011), en silo bolsas de 70 m de longitud y 240 t de trigo, evaluaron la eficacia del gas Fosfina sobre diferentes estadios de una población resistente de *R. dominica*. La aplicación fue de 500 pastillas de fosfuro de aluminio (que liberan en forma teórica 1 g de PH_3 cada una), cada 7 metros, las que liberaron 500 g de Fosfina. Ellos encontraron que hubo un rápido incremento en la concentración del gas en los puntos de aplicación, que se estabilizó entre 1500 y 1350 ppm a los 7 días desde la aplicación, y que comenzó a declinar entre los 11 y 13 días desde la aplicación. La concentración alcanzada en los puntos medios de la bolsa fue de 200 ppm y 400 ppm, en el 4º y 7º día desde la aplicación, respectivamente. Al igual que lo hallado por Cardoso *et al.* (2009), comprobaron que se alcanza una menor concentración del gas en los extremos de la bolsa, pero aún esta es alta (200 ppm durante 13 días). Con esta metodología, los autores, establecieron que la fumigación les permitió controlar todos los estadios de la población resistente de *R. dominica*. Además, la concentración de Fosfina alcanzada excedió la concentración recomendada en Australia para poblaciones resistentes, que es de 215 ppm durante 10 días a 29 °C.

VIII) Atmósferas controladas y automodificadas

A) Composición atmosférica del almacenamiento

Los gases atmosféricos que componen el aire son el tercer factor abiótico (junto con la temperatura y la humedad) del ecosistema de almacenaje. La atmosfera constituye cerca del 50% del volumen de la estructura de almacenaje. Cuando hay movimiento libre entre el aire de adentro y el de afuera de la estructura de almacenaje, la composición de la atmósfera intergranaria es relativamente constante compuesta por 78% nitrógeno (N_2), 20,9% oxígeno (O_2), 0,03% dióxido de carbono (CO_2) y otros gases inertes como argón. Sin embargo, si éste libre intercambio gaseoso es restringido, la respiración de los granos como así también la de los insectos y principalmente microorganismos, alteran la composición atmosférica reduciendo la concentración de O_2 e incrementando la de CO_2 (Navarro, 2006).

B) Tipos de atmósferas

Las atmósferas “modificada” y “controlada”, ofrecen una alternativa al uso de los fumigantes químicos residuales para controlar plagas de granos almacenados. El principio de ambas es reemplazar el aire intergranario por CO₂ o N₂, para inhibir la vida de los organismos aerobios.

1) Atmósfera modificada

El almacenaje hermético es la forma más antigua de atmósfera modificada (AM) y consiste en crear mediante la respiración del grano, una atmósfera rica en CO₂ y baja en O₂ (White; Leesch, 1996). A la producción de CO₂ debida al metabolismo propio de los granos, hay que agregar la proveniente de los insectos, hongos y demás microorganismos que pudieran estar presentes. En la AM no hay intervención que altere la concentración de gases, puesto que la misma se produce naturalmente.

2) Atmósfera controlada

A diferencia de la anterior, en las AC, la concentración de gases se modifica con el objetivo de alcanzar un bajo nivel de oxígeno mediante el agregado de CO₂ o N₂.

En los tratamientos de AC, la composición atmosférica de lugares cerrados es mantenida en un nivel letal para los insectos. La composición gaseosa se modifica artificialmente por adición o purgado con el gas deseado (CO₂ o N₂). Los gases son suplementados cuando la concentración de los mismos en los ambientes herméticamente sellados desciende por debajo del nivel deseado (Navarro, 2006).

El almacenaje hermético asistido, es un tipo AC donde la atmósfera es modificada por agregado de gases generados fuera de la estructura de almacenamiento (Navarro, 2006).

Las AC implican el movimiento de gas a través de la masa granaria. Dicho movimiento puede deberse a: a) difusión, a través de los poros que se forman en la masa de granos, debido a un diferencial en el gradiente de concentración; b) corrientes de convección, ambos causados por un gradiente de temperatura dentro de la masa granaria; c) flujos causados por diferencias de presión; d) variación diurna de la presión atmosférica y e) fenómenos de sorción y desorción de gases por una matriz sólida (granos) (Shunmugam *et al.*, 2005). Estos últimos se detallan más adelante.

C) Alta concentración de dióxido de carbono e hipercabía

Es sabido que altos niveles de dióxido de carbono son tóxicos para muchas especies de insectos. La alta concentración de CO₂ se llama *hipercabía*. Atmósferas que contienen cerca del 60% de CO₂, rápidamente matan a los insectos plaga de los granos almacenados. A 26°C, 4 días de exposición serían suficientes para matar a todos los estadios (incluyendo huevos) de la mayoría de las especies que atacan granos almacenados (Noomhorm *et al.*, 2009). El principal efecto de la alta concentración de CO₂ sobre los insectos es provocar la apertura de los espiráculos, por lo que no pueden controlar la pérdida de agua y mueren por deshidratación (Navarro, 2012).

Algunos trabajos citan niveles de concentración de CO₂ de 35% durante 10 días, para un control efectivo (Ronai; Jay 1982, citados por Navarro, 2006). Otros autores citan efectos de control a 20% de CO₂ con tiempos de exposición más prolongados (Rodríguez *et al.*, 2008). En líneas generales, la concentración mínima requerida para una alta y rápida mortalidad para todos los estadios de desarrollo, es substancialmente mayor de 20% y ligeramente menor a 40% (Banks; Annis 1990, citados por Navarro 2006; Annis; Morton; 1997).

D) Ventajas y desventajas de las atmósferas modificadas

Las AsMs presentan como ventajas proveer el camino para eliminar insectos de los productos almacenados sin polución ambiental y no dejar residuos remanentes luego de tratamientos con N₂ o CO₂. Además, el efecto de la AM sobre las cualidades organolépticas de los productos almacenados es mínimo, comparadas con los fumigantes tradicionales (White; Leesch, 1996).

Por su parte, las desventajas de la utilización de AM para el control de insectos se refieren al largo tiempo requerido para obtener control, el costo de aplicación, la necesidad de un adecuado suministro del gas en el sitio de tratamiento (Annis; Morton, 1997), así como también lograr una adecuada hermeticidad para las aplicaciones. Además, el CO₂ no puede ser usado en algunos productos porque forma ácido carbónico, el cual causa deterioro en el sabor, aunque este no es el caso de los cereales y oleaginosas.

La AM requiere de un monitoreo continuo durante el tratamiento, necesario por el estricto requerimiento de bajo O₂ o alto CO₂ o N₂ para mantener las condiciones dentro de los rangos deseados (White; Leesch, 1996).

IX) Dióxido de carbono (CO₂)

El CO₂ es un gas incoloro e inodoro que se produce por varios procesos como combustión, oxidación de materiales (carbón, madera, fermentación de azúcares, etc.). En los insectos, provoca alteraciones metabólicas, fisiológicas, biológicas y de comportamiento (Milanesio, 2010).

Este gas puede usarse como fumigante si es inyectado en la instalación que se desea tratar y tiene la ventaja de no dejar residuos sobre el material tratado. Una fumigación con CO₂ requiere concentraciones 10000 veces mayores, para crear un ambiente letal para los insectos, que si se utilizara otro fumigante (Fosfina). A su vez, el éxito del control va a depender de que el gas se distribuya en forma uniforme en toda la masa de granos y que la concentración se mantenga constante durante el período de exposición requerido, en toda la estructura (Bartosik, *et al.*, 2001).

También este gas puede usarse en atmósferas controladas. La aplicación de atmósferas modificadas y/o controladas tiene dos fases distintas: una de "purgado" inicial para el establecimiento de la composición de gas deseado, y una fase de "mantenimiento" siguiente, en la cual la composición de gas deseada es mantenida mediante reposición gradual del gas perdido durante el período de exposición deseado (Banks; Annis, 1977). Este concepto es diferente para el caso de estructuras completamente herméticas, en las cuales solo se inyecta el gas al inicio del tratamiento (Banks *et al.*, 1980). Por lo tanto, para una efectiva fumigación con CO₂, las instalaciones de almacenamiento deben ser herméticas o se debe agregar CO₂ de manera continua o periódica para mantener la concentración letal (Milanesio, 2010).

Como se mencionó anteriormente, la concentración recomendada para un control total de los insectos con CO₂ está próximo a 12600 %h (Banks; Annis, 1980, citados por Milanesio, 2010). Bartosik *et al.* (2001), establecieron dos estrategias para lograr un adecuado control de los insectos: 1) alta concentración de gas (superior a 70%) durante un período corto de tiempo (4-5 días), o 2) baja concentración de gas (40%) durante un período más prolongado de tiempo (15-30 días). Dichos autores concluyeron que es más efectivo un tratamiento largo con niveles bajos de CO₂ (cercano al 40%), que exposiciones cortas con alto nivel de CO₂ (superior al 70%). En ambos casos la concentración objetivo de CO₂ debería ser mantenida homogénea en todas las partes de la estructura de almacenamiento.

Milanesio (2010) implementó un tratamiento de atmósfera modificada en base a inyección de CO₂ en un silo bolsa con trigo. La metodología implementada le permitió alcanzar niveles de CO₂ de 80% como mínimo en toda la bolsa, en un tiempo

razonable. Por otro lado, dado que la bolsa plástica tenía perforaciones en ciertos lugares (no se realizó el test de hermeticidad), en algunas de las estaciones de muestreo se alcanzaron y superaron los valores de ct – producto objetivo (12600 %), mientras que en otras la relación ct - producto alcanzada antes de perder la concentración efectiva (20%) fue de 6500 % hora. No obstante, el control de los insectos colocados en las celdas fue total en todos los puntos de muestreo, aún en aquellos donde la relación ct - producto no alcanzó 12600 % h. Finalmente, el autor concluye que para lograr la concentración efectiva de control en la totalidad de la bolsa, sería necesario incrementar el nivel de hermeticidad de la bolsa y/o considerar la re-inyección del gas fumigante.

Sin embargo se estableció que roturas imperceptibles pueden causar la caída de la concentración del gas en ciertas zonas de la bolsa, causando fallas en el control. Se destaca entonces la necesidad de contar con una evaluación previa al tratamiento de control del nivel de hermeticidad del silo bolsa a los efectos de a) dosificar la concentración inicial del gas correctamente, b) para decidir si se debería hacer una reposición del gas para compensar las pérdidas, o c) descartar un determinado silo bolsa para hacer un tratamiento con atmósferas controladas.

X) Silo bolsa: descripción, usos, difusión

El tipo de almacenamiento más difundido es el que se realiza en estructuras fijas, como silos y celdas de concreto o chapa, también denominado “almacenamiento en atmósfera normal”, haciendo referencia a la composición gaseosa del ambiente intergranario que no difiere de la atmosférica normal.

Como se mencionara anteriormente, la capacidad de almacenaje instalada no alcanza para cubrir la demanda generada por los altos rendimientos logrados (Casini, *et al.*, 2009), lo que genera verdaderos “cuellos de botella” al momento de la cosecha, obligando a los productores muchas veces a malvender sus granos. Además, se presenta la necesidad de diferenciar la mercadería por calidad o variedad (ej.: maíz pisingallo, girasol alto oleico, girasol confitero, etc.), para lo cual es necesario contar con baterías de silos de tamaño pequeño o mediano en lugar de grandes estructuras mono-volumen. Es en este contexto donde surge una forma alternativa de almacenamiento: las bolsas plásticas herméticas o “silo bolsas”. En el comienzo de utilización de esta técnica (mediados de la década del ‘90) el almacenaje bajo esta modalidad representaba alrededor de 2 millones de t de grano. Pero la rápida adopción y difusión de la misma hizo que en el 2007 esa cantidad se elevara a las 22 -

25 millones de t (Bartosik *et al.*, 2008), y que en el 2011 llegara a las 40 millones de t (Bartosik, 2012).

Este tipo de estructuras, bajo ciertas circunstancias alcanzan un nivel de hermeticidad tal, que permite que el producto almacenado genere una alteración significativa en la composición gaseosa de la atmósfera intergranaria, por esto también se las denomina “almacenamiento en atmósferas modificadas”.

La bolsa plástica es un envase de polietileno de baja densidad (230 a 250 μ de espesor), formada por tres capas. La capa exterior es blanca, tiene filtros UV; la del medio es neutra y la del interior tiene un aditivo (negro humo) que evita la penetración de la luz. La bolsa es un envase cuya capacidad alcanza típicamente 200 t de maíz, trigo o soja, así como cercano a 120 t de girasol (bolsas de 9 pies de diámetro y 60 m de largo). Comercialmente se presentan de 5, 6, 9, 10 y 12 pies de diámetro y con una longitud de 60 y 75 m y con garantía ante factores climáticos (excepto piedra y granizo) de 24 meses (Gastón *et al.*, 2007; Casini *et al.*, 2009).

Los granos almacenados en las bolsas plásticas herméticas siguen las variaciones de temperatura del ambiente, así por ejemplo cuando los cultivos son cosechados y almacenados en verano (trigo y girasol) su temperatura es máxima y comienza a descender a medida que avanza el otoño – invierno (Figura 1 y 2). De manera inversa, los cultivos que son cosechados y almacenados en otoño (maíz y soja) comienzan el almacenaje con temperaturas mínimas que alcanzan su máximo en el verano (Figura 3) (Bartosik *et al.*, 2008). A su vez, en la masa de granos se generan gradientes y patrones de oscilación de temperatura al considerar estratos (superior, medio e inferior). Así la temperatura en el estrato más superficial, que puede llegar a representar hasta el 20% del grano embolsado (Gastón *et al.*, 2007), se corresponde con la del aire ambiente, siendo máxima al mediodía y mínima a la madrugada (Figuras 1 y 3), mientras que esta oscilación disminuye conforme aumenta la profundidad en la masa granaria. Estos gradientes de temperatura pueden provocar la migración de humedad desde zonas más calientes a más frías y pueden causar cambios en el contenido de humedad de los diferentes estratos de granos por condensación (Gastón *et al.*, 2007; Bartosik *et al.*, 2008).

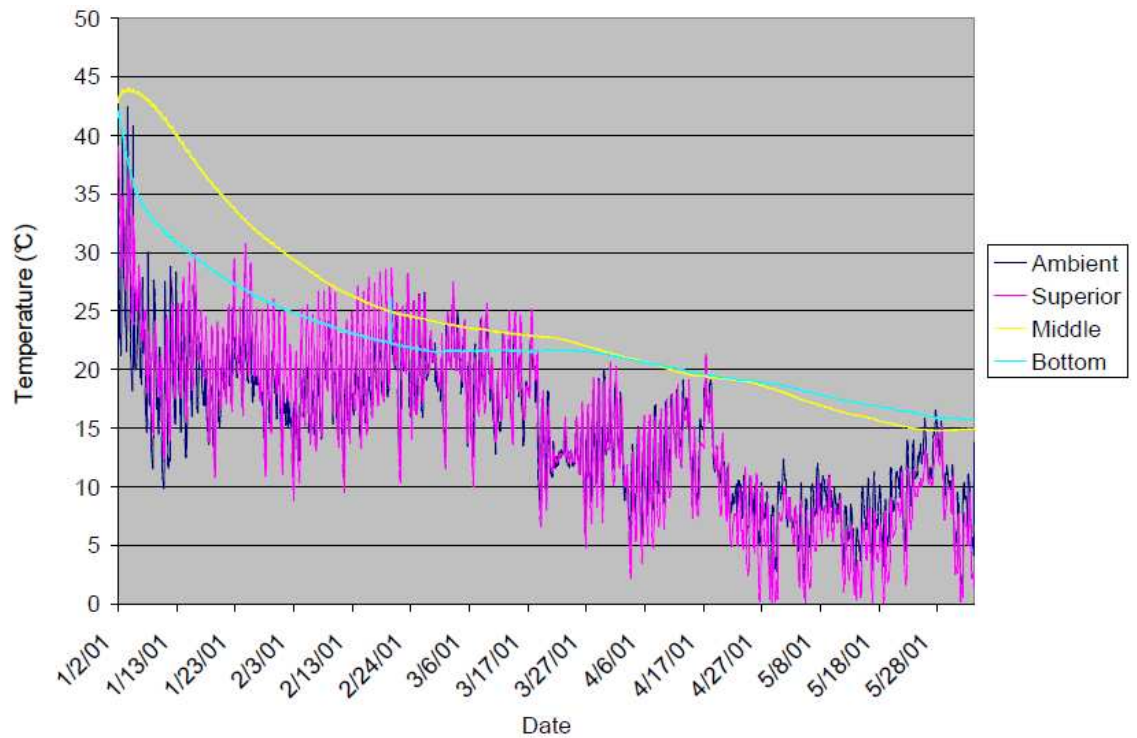


Figura 1. Temperatura registrada a diferentes profundidades (superior, medio e inferior) durante el almacenaje de trigo en silo bolsa, desde enero a junio (Extraído de Bartosik *et al.*, 2008).

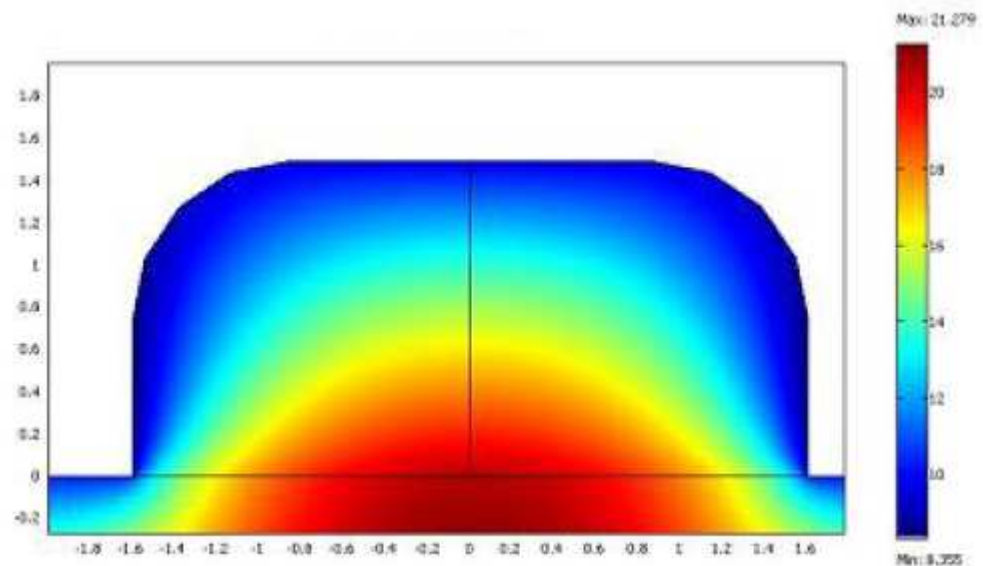


Figura 2. Distribución de la temperatura de trigo al final del almacenamiento (julio) (Extraído de Gastón *et al.*, 2007).

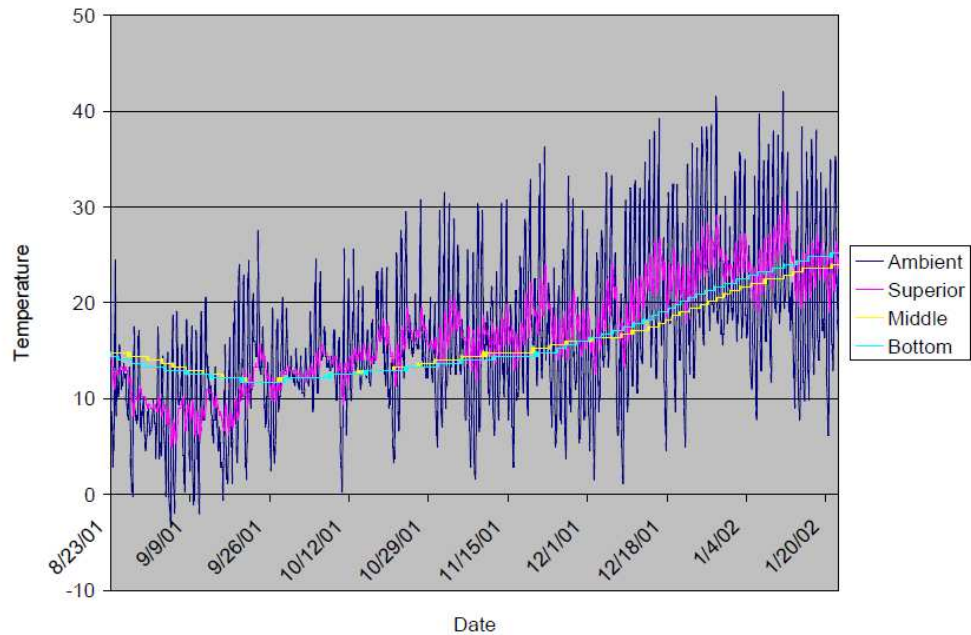


Figura 3. Temperatura registrada a diferentes profundidades (superior, medio e inferior) durante el almacenaje de maíz en silo bolsa, desde agosto a enero (Extraído de Bartosik *et al.*, 2008).

Las fluctuaciones de temperatura y humedad que se dan en la bolsa son de importancia, ya que la degradación de insecticidas de contacto en granos almacenados depende del contenido de humedad del grano y de la temperatura (Snelson, 1987, citado por White; Leesch, 1996). Altas temperaturas provocan generalmente una rápida degradación aunque la toxicidad de los químicos es mayor para los insectos a altas temperaturas (Subramanyam; Cutkomp 1987, citado por White; Leesch, 1996).

El nivel de actividad biológica en el interior de la bolsa determina el nivel de modificación de la atmósfera intergranaria. Los factores que más afectan la respiración de los componentes bióticos son humedad y temperatura del grano, y porcentaje de granos dañados. Los granos húmedos respiran más que los granos secos, los granos con temperatura entre 18°C y 30°C respiran más que los granos por debajo de 18°C, y los granos con alto porcentaje de granos partidos respiran más que los granos sanos o enteros (Ochandio, 2008).

Un estudio realizado por el INTA ha determinado que cuando los granos de trigo y soja son almacenados a humedad de recibo o menor, la actividad biológica en la bolsa es baja, generándose atmósferas levemente modificadas (entre 4 y 18% de CO₂) (Bartosik *et al.*, 2008). En un estudio más extenso (Cardoso, *et al.*, 2009) determinaron

que en un gran número de bolsas de trigo con humedad de recibo (14%) o inferior, la concentración de CO₂ fue, en promedio, inferior a 5%.

Tal como se mencionara, para que exista un control efectivo de insectos se necesita al menos 20% de CO₂ según algunos autores, y cerca de 40% según otros autores (Banks; Annis, 1990). Estas observaciones indicarían que si se embolsa grano seco con cierto nivel de infestación de insectos, la concentración de CO₂ que se genera dentro de la bolsa no es suficiente para su efectivo control, debiéndose recurrir a medidas de control suplementarias.

Por otra parte, el almacenamiento de granos en silo bolsas ofrece particularidades respecto del almacenamiento en silo o celdas convencionales que pueden afectar la eficiencia de los tratamientos de control de insectos. Los productos almacenados en silo bolsas están expuestos a las oscilaciones diarias de temperatura, en especial la capa superficial, de unos 15 cm, que debido a la geometría de la bolsa (2,76 m de diámetro y 60 m de largo), representa un volumen importante de granos (entre 20 y 25%). Esta oscilación puede afectar de manera diferencial la tasa de degradación de los productos químicos aplicados para el control de insectos y por lo tanto, su residualidad.

XI) Nivel de hermeticidad de la bolsa plástica y Test de hermeticidad

El principal requerimiento para que un tratamiento gaseoso (fumigante, AC o AM), sea realizado con éxito, es la hermeticidad de la estructura. Las estructuras que tengan fugas mínimas requerirán menor cantidad de fumigante que aquellas con pobre nivel de hermeticidad (fugas de gas significativas). Esto se traduce en menores costos de fumigación y mayor eficiencia del tratamiento, de aquí la importancia en la hermeticidad de las estructuras en donde se encuentra almacenado el grano.

La hermeticidad de una bolsa plástica puede verse afectada por un mal cierre de la misma y/o perforaciones en la superficie (Cardoso *et al.*, 2010; Bartosik, 2012). Además de éstas causas, la variación de la temperatura dentro de la estructura, en la presión atmosférica y el viento, influyen en la tasa de pérdida del gas. Las variaciones de temperatura interna causan la expansión / contracción del gas, así durante tiempo de altas temperaturas el gas se expande y puede escaparse por cualquier fuga mientras que, en tiempo frío el gas interno se contrae y puede ingresar oxígeno (Darby; Caddik, 2007). Durante una estación de clima calmo y estable, el escape es lento y relativamente continuo (el HTL acrónimo del inglés: half time life, tiempo de caída a la mitad - es prolongado). Las pérdidas de gas se incrementan con alta

velocidad de viento debido a la baja presión barométrica fuera de la estructura, causando un rápido flujo de salida de gas debido al diferencial de presión. El HLT de fumigaciones en estructuras pobremente selladas es a menudo inferior a 24 h, lo que implica que en menos de 24 h la concentración inicial cayó a menos de la mitad (Darby; Caddik, 2007; Noyes; Phillips, 2008).

Para caracterizar el nivel de hermeticidad de una estructura para fumigación, Navarro (1998) propone el uso de test de presión constante (o test de caída de presión). Por su parte, Darby y Caddick (2007) mencionan al test de caída de presión (PTD, acrónimo del inglés: pressure drop test), como una metodología simple y rápida.

La ventaja de este test es que permite predecir el tiempo que tardaría en fugarse el gas de una estructura de almacenamiento. El HLT es muy complicado y costoso de determinar ya que, de hecho, hay que introducir el gas fumigante. En cambio el test de caída de presión consiste simplemente en generar una presión positiva o negativa en la estructura y medir el tiempo que tarda en caer a la mitad (Cardoso *et al.*, 2012).

HIPÓTESIS DE TRABAJO

- 1) Debido al patrón diferencial de temperatura y humedad de la capa externa de los granos almacenados en silo bolsa, la persistencia y eficiencia de control de los insecticidas no fumigantes es menor en dicha capa.
- 2) La aplicación de los insecticidas Deltametrina, Diclorvos y Pirimifós – metil en semillas de girasol, de acuerdo a las dosis recomendadas por SENASA, resulta con residuos por debajo de los límites máximos (LMR) establecidos por Argentina, pero por encima de los establecidos por la Unión Europea hasta 6 meses después de su aplicación.

OBJETIVOS GENERALES

Evaluar la eficacia de control de los insecticidas Fosfina (PH_3), Pirimifós Metil (ACTELLIC 50), Deltametrina + Butóxido de Piperonilo (EXTRA TACKLE) y DDVP (BAFOX) sobre plagas de semilla de girasol almacenadas en bolsas plásticas.

Evaluar la factibilidad de aplicación del fumigante CO_2 .

Objetivos Específicos

En el almacenamiento de semillas de girasol en bolsas plásticas herméticas (silo bolsa) se propone:

- Evaluar la hermeticidad de las bolsas plásticas utilizadas para los tratamientos de insecticidas gaseosos.
- Medir la concentración en el tiempo de los insecticidas gaseosos, Fosfina (PH_3) y Dióxido de Carbono (CO_2).
- Evaluar la efectividad del Pirimifós Metil (ACTELLIC 50), Deltametrina + Butóxido de Piperonilo (EXTRA TACKLE), DDVP (BAFOX) y Fosfina (PH_3) sobre especies de insectos plaga y determinar su residualidad.
- Determinar la presencia de trazas en el grano de girasol de los insecticidas Pirimifós Metil (ACTELLIC 50), Deltametrina + Butóxido de Piperonilo (EXTRA TACKLE) y DDVP (BAFOX).

MATERIALES Y MÉTODOS

1) Caracterización de temperatura y humedad y análisis de la composición gaseosa CO₂ / O₂ (Común a todos los tratamientos)

Se colocaron en la bolsa sensores de temperatura (Hobo ProSeries, RH Temp, ONSET) a distintas alturas de forma de abarcar todo el perfil transversal de la bolsa (estrato superior, medio e inferior), sobre una barra de madera (dos barras por bolsa y tres sensores por barra, Figuras 4 y 5). Los datos de cada sensor se registraron en dataloggers colocados en el lado exterior de la bolsa. Los sensores están dispuestos en forma permanentes desde el comienzo del p.e.

Al comienzo del p.e., se tomaron muestras de girasol (1 kg) de cada bolsa y se registró el contenido de humedad con un medidor de humedad (Dickey John, GAG 2100, EEUU).



Figura 4. Vista lateral del silo bolsa con sensores de temperatura que se colocaron sobre una barra de madera.



Figura 5. Vista lateral del silo bolsa con sensores. Los datos de cada sensor se registraron en dataloggers colocados en el lado exterior de la bolsa, que permanecieron durante todo el p.e.

II) Ensayo del fumigante Fosfina (PH_3) y de los productos no fumigantes

El estudio del fumigante PH_3 y de los insecticidas no fumigantes (Pirimifós Metil, Deltametrina + Butóxido de Piperonilo y DDVP), se llevó a cabo en bolsas de girasol de 30 m de largo, que contenían 60 t de girasol c/u (6 bolsas, 5 tratamientos y 1 testigo) ubicados en planta de acopio de Cargill SACI Quequén, provincia de Buenos Aires, entre los meses de marzo y noviembre de 2011. El estudio del fumigante CO_2 se realizó en una bolsa de girasol de 25 m de largo, ubicada en la planta de acopio de Scorziello y Galella, Balcarce, provincia de Buenos Aires, durante el mes de octubre de 2012. En la Tabla 10 se resumen los tratamientos aplicados.

Tabla 10. Tratamientos insecticidas aplicados en el ensayo de almacenamiento de girasol en bolsas plásticas herméticas

TRATAMIENTO		PRINCIPIO ACTIVO	FORMA DE APLICACIÓN	DOSIFICACIÓN	CANTIDAD DE GRANO (T)	PERÍODOS DE EVALUACIÓN
Testigo		-	-	-	60	0, 30, 60, 90 y 180 DDA*
Fumigante	Fosfina 1 (a la carga)	PH ₃	A la carga de la bolsa	2 pastillas de 3 g de fosfuro por t	60	6 días consecutivos DDA
	Fosfina 2	PH ₃	Tradicional	4,2 pastillas de 3 g de fosfuro por t de grano	56	6 días consecutivos DDA
	Fosfina 3 (reaplicación en la bolsa Fosfina 1)	PH ₃	Tradicional	4 pastillas de 3 g de fosfuro por t de grano	60	6 días consecutivos DDA
No fumigantes	Pirimifos	Pirimifós Metil	En la vena del grano	10 cc/t = 10 ppm	60	0, 30, 60, 90 y 180 DDA
	Deltametrina	Deltametrina + Butóxido de Piperonilo	En la vena del grano	20 cc/t= 20 ppm	60	0, 30, 60, 90 y 180 DDA
	DDVP	Diclorvós	En la vena del grano	20 cc/t= 20 ppm	60	0, 30, 60, 90 y 180 DDA
Atmósfera controlada	Dióxido de carbono	CO ₂	Inyección	4,4 kg/t	50	15 días consecutivos DDA

* DDA = días desde aplicación.

A) Ensayo de Productos No Fumigantes

1) Tratamientos No Fumigantes

Se confeccionó una bolsa por cada tratamiento (Pirimifós Metil, Deltametrina + Butóxido de Piperonilo y DDVP). Los insecticidas líquidos se aplicaron en la vena del grano al momento de confección de la bolsa, durante la transferencia del grano desde los carros graneleros a la tolva de la embolsadora. Para asperjar el grano, se utilizó un equipo con bomba portátil. En la Tabla 11 se detallan las dosis utilizadas:

Tabla 11. Dosis y volumen aplicado en los tratamientos no fumigantes

TRATAMIENTO	NOMBRE COMERCIAL	DOSIS [CC/T] o [PPM]	VOLUMEN DE APLICACIÓN [L/T]
Pirimifos	ACTELLIC 50	10	1,5
Deltametrina	EXTRA TACKLE	20	1,0
DDVP	BAFOX	20	0,5

Se realizaron muestreos a los 0, 30, 60, 90 y 180 días, con cuatro repeticiones cada tratamiento. Las repeticiones fueron lugares en la bolsa. En cada repetición, se tomaron muestras de granos del estrato superior y del estrato inferior. En cada muestreo se tomaron 700 g de girasol, por duplicado, colocándolos en bolsas de nylon con cierre hermético antes de remitirlas al laboratorio. En el laboratorio las muestras

se conservaron en condiciones similares de hermeticidad, T^o y H^o a las que estaban expuestas en las bolsas hasta el momento de las evaluaciones. Las evaluaciones realizadas consistieron en determinar la eficiencia de control y residualidad de los productos.

2) Eficiencia de control

Las 4 muestras de cada uno de los dos estratos de cada tratamiento se colocaron en cajas de petri, luego se infestaron con insectos. En cada caja se colocó una mezcla de especies de insectos vivos (10 individuos de cada especie, 30 en total), adultos de menos de tres semanas de edad, a los cuales no se les realizó identificación de sexo. Se utilizaron ejemplares de *R. dominica*, *C. ferrugineus* y *T. castaneum* provenientes de cría masiva sobre granos de girasol, en cámara con condiciones controladas de 20-25 °C y 60 % de HR.

La cantidad de insectos vivos y muertos se registró, tanto en los tratamientos como en el testigo, a los 2, 7, 14 y 21 días desde la infestación (DDI).

En el período de muestreo inicial, en el momento de confección de la bolsa, no se consideró necesario dividir las muestras en estratos (superior e inferior) dado que el material conservaba su uniformidad.

A partir de los 60 DDA sólo se realizó conteo a los 21 DDI en el testigo para evitar aumentos en la mortalidad por efecto de disturbio durante el manipuleo de los insectos.

No hubo conteo a lo 2 DDI en las muestras tomadas a los 60 DDA.

Sitophilus sp. sólo se evaluó en el tratamiento con Pirimifos, en el que no se evaluó *R. dominica* dado que es resistente a este p.a.

Para este ensayo se realizó un diseño completamente aleatorizado donde los tratamientos fueron los productos y las repeticiones (4 por tratamiento) son lugares en la misma bolsa.

La mortalidad de insectos se analizó con un modelo lineal generalizado con distribución binomial. El nivel de significancia fue de 0,05. Para el análisis se utilizó el ambiente computacional R (R Core Team, 2013).

Dado que en el análisis de residualidad de productos, no se encontró diferencia entre estratos, se resolvió a fin de simplificar el análisis, analizar la mortalidad de insectos sin considerar como diferentes el estrato superior del inferior. Además se eliminó del análisis los 60 DDA ya que había datos faltantes

3) Análisis de residuos

La determinación de trazas de los p.a. evaluados (Pirimifós, Deltametrina y DDVP) en el grano de girasol se realizó mediante la metodología de extracción de plaguicidas de los tejidos vegetales QuEChERS (acrónimo del inglés 'Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe'; rápido, fácil, barato, eficaz, robusto y seguro) desarrollado por Anastassiades *et al.* (2003) y aceptado por la AOAC (2007); en el laboratorio de Contaminantes del Instituto de Tecnología de Alimentos del INTA Castelar.

Para ello se utilizó un Cromatógrafo Gaseoso (Perkin Elmer, modelo Clarus 600) con puerto de inyección con vaporizador de temperatura programable (PTV) y control programable del sistema neumático, usados para inyección de grandes volúmenes (LVI, large volumen injection). Este sistema cuenta con muestreador automático. Se utilizó un guarda columna de sílice fundida de 5 m x 0,25 mm (Supelco); Columna capilar marca Varian, modelo Factor Four VF-5ms; de 30 m x 0,25 mm (0,25 μ m) de fase estacionaria (95%) Dimetil-(5%) difenil polisiloxano de bajo sangrado. Se utilizó como carrier Helio 99,999 % de pureza, acoplado a un Espectrómetro de masas (Perkin Elmer, modelo Clarus 600 Mass Spectrometer). Se utilizó una fuente de ionización por impacto electrónico (EI), el cual se mantuvo a una temperatura elevada para prevenir contaminaciones producto de condensaciones (290 °C). El mismo consta de un analizador cuadrupolar, con un prefiltro también cuadrupolar y un detector que consta de un dínodo de conversión, una placa de fósforo, y un tubo fotomultiplicador.

Se inyectaron 15 μ L de muestras y el programa de temperatura del horno fue 70°C (6 min); a 25 °C/min hasta 170 °C; a 5 °C/min hasta 230 °C; 20 °C/min 290 °C (10 min). La obtención de los datos cromatográficos se realizó monitoreando iones específicos (SIM, selected ion monitoring) usando un ión de cuantificación y al menos 2 iones calificadores, para cada analito. Para la selección de los iones se escogieron candidatos consultando la base de datos de Laboratorios de Referencia de la UE para residuos de plaguicidas (www.crl-pesticides-datapool.eu, citado por Rojas, 2010). Los parámetros finales fueron determinados por inyección de soluciones patrones de los analitos en las mismas condiciones en que se analizaron las muestras (Albero *et al.*, 2005 citados por Rojas, 2010). En la Tabla 12 se presentan los límites de detección y cuantificación del método, para cada producto analizado (Deltametrina, Pirimifos, DDVP).

Tabla 12: Límite de Detección (LD), Límite de Cuantificación (LC) del método de cada principio activo utilizado.

P.A.	LC [MG/KG]	LD [MG/KG]
Diclorvós	0,014	0,007
Pirimifós Metil	0,010	0,005
Deltametrina	0,014	0,007

Los residuos de plaguicidas se identificaron de acuerdo a dos parámetros: Tiempos de Retención Relativo al Etoprofós y Relación de Abundancia Relativas de Iones.

La diferencia entre estratos se analizó con un modelo lineal generalizado con un nivel de significancia de 0,05. Para el análisis se utilizó el ambiente computacional R (R Core Team, 2013).

B) Ensayo de fumigante Fosfina (PH₃)

1) Fosfina 1: Aplicación “a la carga”

En este tratamiento las pastillas de PH₃ se aplicaron durante la confección de la bolsa plástica, metodología “a la carga”. El objetivo fue evaluar otra forma de aplicación del fumigante. Se aplicó una dosis de 4 pastillas de 3 g de fosfuro por m lineal, equivalente a 2 pastillas por t. En los tratamientos de PH₃ el objetivo fue obtener una concentración de 200 ppm durante 5 días.

2) Fosfina 2: Aplicación tradicional

La aplicación de PH₃ se realizó una vez que la bolsa se llenó de girasol y se sellaron los extremos. Las pastillas se colocaron a través de un tubo de PVC de 40 mm de diámetro que se insertó en la bolsa cada 5 m lineales, de manera similar a lo realizado por Cardoso *et al.* (2009). En cada punto de aplicación se dosificó la cantidad de pastillas necesaria correspondiente a la cantidad de grano almacenada en 5 m lineales de bolsa, a fin de obtener una concentración de 200 ppm durante 5 días (concentración suficiente para matar huevos). La aplicación se calculó según las toneladas almacenadas en la bolsa (56 t) y la dosis prescrita (4,2 pastillas/t), aplicándose entonces 235 pastillas en 6 sitios (39 pastillas/sitio).

3) Fosfina 3: Reaplicación de PH₃ en el silo bolsa Fosfina 1

Dado que las mediciones realizadas en el tratamiento Fosfina 1, arrojaron como resultado que no se alcanzó la concentración objetivo planteada de 200 ppm durante 5 días, se resolvió hacer en esta bolsa una nueva aplicación de fosfuro. Así, entonces,

en la bolsa de PH_3 “a la carga” se realizó una reaplicación de pastillas una vez cerrada la bolsa y utilizando la misma metodología que la explicada para la forma “tradicional” (metodología propuesta por Cardoso *et al.*, 2009). La aplicación se calculó según las toneladas almacenadas en la bolsa (60 t), aplicándose 240 pastillas de PH_3 (dosis de 4 pastillas/t) en 6 sitios (40 pastillas/sitio).

El tratamiento de aplicación tradicional se denominó Fosfina 2 y el tratamiento con dosificación a la carga y reaplicación de PH_3 , Fosfina 3.

4) Medición de la concentración de Fosfina

Se realizó en forma periódica según metodología propuesta por Cardoso *et al.* (2009), con tubos colorimétricos (MSA AUER y FS SECURE, rango de medición de 5 a 2000 ppm). En cada tratamiento, se tomaron datos en los siguientes sitios en la bolsa (Figuras 6 y 7).

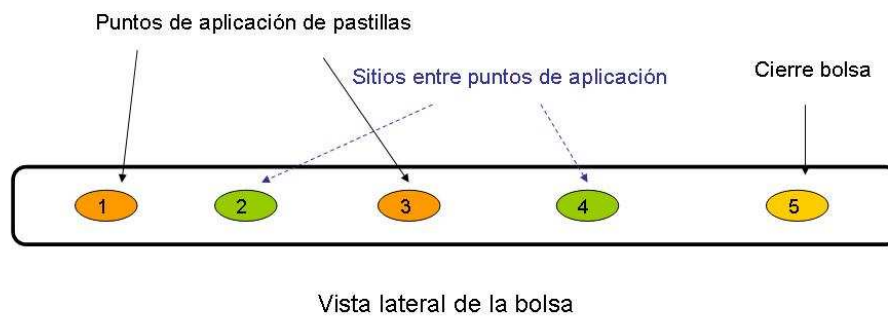


Figura 6. Vista lateral de la bolsa del tratamiento Fosfina 2 (sin aplicación previa) con los 5 sitios en donde se realizaron las mediciones de la concentración de Fosfina.

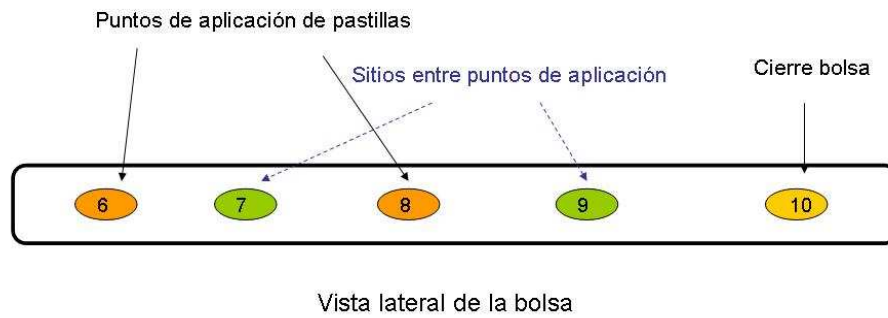
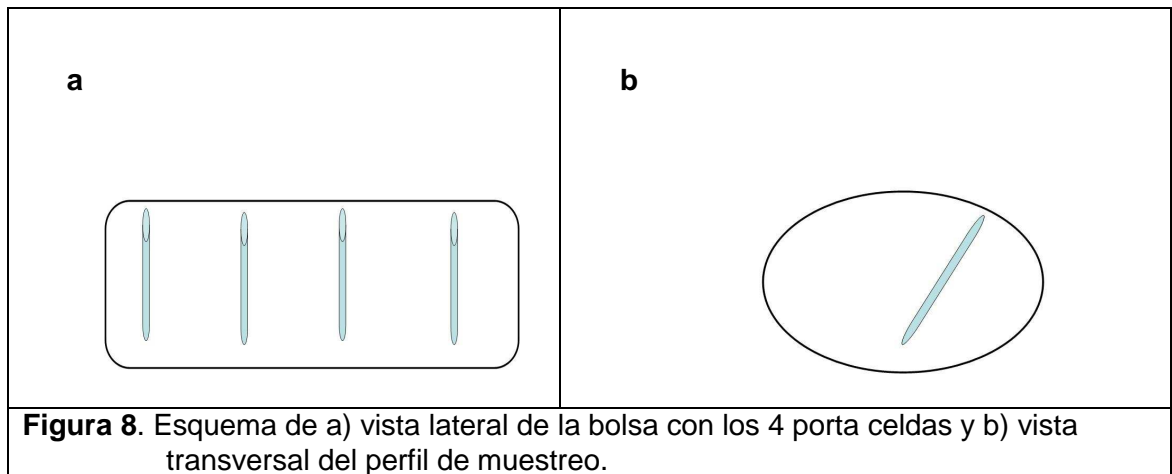


Figura 7. Vista lateral de la bolsa del tratamiento Fosfina 3 con los 5 sitios en donde se realizaron las mediciones de la concentración de Fosfina.

5) Eficiencia de control

Para determinar el efecto del fumigante sobre la actividad de los insectos se utilizaron ejemplares de *R. dominica*, *C. ferrugineus* y *T. castaneum* provenientes de cría masiva sobre granos de girasol, en cámara con condiciones controladas de 20-25 °C y 60 % de HR.

Se colocaron en el interior de las bolsas tubos porta celdas, de forma similar a lo realizado por Milanesio (2010). Dichos tubos son de PVC de 1,5 m de longitud y 7,5 cm de diámetro, perforados para permitir el intercambio de gases. Se colocaron 4 tubos por cada bolsa en los tratamientos Fosfina 1, Fosfina 2 y testigo (Figura 8 a y b). Luego de insertar los tubos portaceldas se selló la abertura para restablecer la hermeticidad de la bolsa.



Dentro de cada tubo portacelda se colocó una celda ubicada a la mitad de la longitud del tubo que contenía los insectos vivos. La celda se construyó con tubos de PVC de 3,5 cm de diámetro y 15 cm de largo, cerrada en los extremos por una malla plástica con la finalidad de permitir el libre paso de gases e impedir a su vez, el paso de insectos. Cada celda contenía granos de girasol e insectos vivos (30 en total), adultos de menos de tres semanas de edad (10 individuos de cada especie), a los cuales no se les realizó identificación de sexo.

Se registró la cantidad de insectos vivos y muertos a los 7 días desde aplicación (DDA).

Los datos obtenidos en este ensayo se analizaron mediante un test χ^2 de proporciones. Para el análisis se utilizó el ambiente computacional R (R Core Team, 2013).

III) Ensayo de Atmósfera Controlada con Dióxido de carbono (CO₂)

A) Evaluación de hermeticidad en bolsa plástica

Previo a la fumigación, se midió la hermeticidad de la bolsa. Para tal fin se utilizó la metodología propuesta por Darby y Caddick (2007) y perfeccionada por Cardoso *et al.* (2012), que consiste en medir la caída de la presión generada en el interior de la bolsa a la mitad de su valor inicial, en un rango entre 1200 y 600 Pa.

Se insertó en el centro de la bolsa el tubo de succión formado por un tubo de PVC de 50 mm de diámetro y 1,6 m de longitud (Figura 9). Uno de los extremos de dicho tubo, está cortado “a bisel” y tiene pequeñas perforaciones de forma tal de permitir el desplazamiento del tubo hacia el interior de la masa de grano y permitir el paso de aire

(Figura 10). Para evitar fugas en la unión tubo – silo bolsa, una sección de plástico flexible que rodea al tubo de PVC se adhiere sobre la superficie de la bolsa con cinta aisladora y se selle al tubo de succión con silicona (Figuras 11 y 12). El otro extremo del tubo de succión se conecta mediante una manguera flexible a un generador de vacío (Figura 13). El generador de vacío se compone de un ventilador centrífugo (Chicago Blower, 0,33 HP), el que se encendió para generar -400 Pa de presión negativa. La energía eléctrica para el ventilador se obtuvo de un generador portátil de energía. Dicha presión se midió con un manómetro digital (Sper Scientific, China), y un manómetro de columna de agua (Figura 14).

La válvula se cerró a -400 Pa, o cuando la presión fue constante a valores inferiores a -400 Pa durante 10 minutos. Cuando se generó una presión negativa dentro de la bolsa, el plástico se contrajo hacia el grano y la bolsa presentó un aspecto de “chupado” (Figura 15). Se registró el tiempo en que se produjo la caída de 100 Pa de presión, desde los -400 a los -200 Pa. Tanto el sistema de sellado de la bolsa como la presencia de rupturas visibles en la superficie de la bolsa se registraron al principio y durante el periodo experimental (p.e.).



Figura 9. Vista lateral del silo bolsa. El tubo de succión, de PVC de 50 mm de diámetro y 1,6 m de longitud, inserto en el centro de la bolsa.



Figura 10. Vista lateral del silo bolsa en donde se practicó un tajo para insertar en tubo de succión. El extremo de tubo de succión que se inserta en la bolsa, está cortado a bisel.



Figura 11. Vista lateral del silo bolsa con el tubo de succión inserto. Una sección de plástico flexible rodea al tubo de PVC y se apoya sobre la superficie de la bolsa, para evitar fugas en la unión



Figura 12. Vista lateral del silo bolsa, sección de plástico flexible y tubo de succión. Para evitar fugas, la sección de plástico flexible se pega a la bolsa con cinta aislante y el tubo de succión se sella a la sección de plástico con silicona.



Figura 13. Silo bolsa con tubo de succión. El otro extremo del tubo de succión se conecta mediante una manguera flexible a un generador de vacío, entre el tubo y la manguera hay una válvula de cierre.



Figura 14. Manómetro digital (derecha) y de columna de agua (izquierda), utilizados para medir la presión que se generó en el interior de la bolsa.



Figura 15. Vista de uno de los extremos de la bolsa. Se destaca que cuando la presión generada dentro del silo bolsa fue negativa (-1200 Pa), el plástico se contrae hacia el grano.

Darby y Caddick (2007), establecen que es necesario chequear la hermeticidad de las bolsas ya que ellos encontraron una importante pérdida de hermeticidad luego de 6 meses. En este sentido, como referencia se tomó lo establecido por Navarro (1998), en su trabajo sobre test de presión para aplicaciones gaseosas en estructuras herméticas (Tabla 13), donde para implementar un tratamiento con AM en estructuras llenas menores a 500 t de capacidad, se recomienda un test de al menos 3 minutos. Para el ensayo de atmósfera controlada, se utilizaron 2 bolsas plásticas,

confeccionadas en abril 2011 en forma conjunta con las que se utilizaron para los tratamientos residuales. El test de hermeticidad realizado en octubre del 2011 indicó que la hermeticidad no era suficiente para poder realizar el tratamiento de control con CO₂, ya que el tiempo de caída de la presión a la mitad de su valor inicial, fue menor a los 3 min requeridos (Tabla 13).

Tabla 13. Rangos recomendados para la prueba de presión variable realizada en estructuras destinadas a tratamientos gaseosos para controlar insectos del almacenamiento (Extraído de Navarro, 1998).

TRATAMIENTO GASEOSO	VOLUMEN DE LA ESTRUCTURA [M ³]	TEST DE PRESIÓN VARIABLE DE TIEMPO DE CAÍDA [MIN] 250 – 125 PA	
		ESTRUCTURA VACÍA	ESTRUCTURA 95 % LLENA
Fumigantes	Menor de 500	3	1,5
	De 500 a 2000	4	2,0
	De 2000 a 15000	6	3,0
Atmósferas Controladas	Menor de 500	6	3,0
	De 500 a 2000	7	4,0
	De 2000 a 15000	11	6,0
Atmósferas Modificadas (incluyen almacenaje hermético)	Menor de 500	10	5,0
	De 500 a 2000	12	6,0
	De 2000 a 15000	18	9,0

Dado que las bolsas seleccionadas originalmente no alcanzaron el nivel de hermeticidad requerido, se realizó una búsqueda exhaustiva de alguna bolsa de girasol que cumpliera con el requisito de hermeticidad según la metodología citada, sin embargo, no se encontró ningún silo bolsa a campo que cumpliera con los requisitos de hermeticidad.

Finalmente, se confeccionó un silo bolsa de girasol especialmente para este trabajo. El mismo se realizó en la planta de acopio de la firma Scoziello y Gallela, Balcarce, durante el mes de octubre de 2012. Previo a la confección de la bolsa se realizó el emparejado del terreno, el termosellado de los extremos de la bolsa (Figura 16) y se colocó alambrado perimetral eléctrico a fin de evitar roturas durante el p.e. (Figura 17).



Figura 16. Extremo anterior de la bolsa antes del embutido, cuando se practica el termosellado.



Figura 17. Silo bolsa con alambrado eléctrico perimetral.

B) Cálculo de la ct - producto

El tratamiento de control con CO₂ consistió en inyectar el gas fumigante hasta lograr una concentración mínima de 90%, de forma similar a lo realizado por Milanesio (2010). La condición para lograr el control total de todos los estadios de insectos corresponde a una relación ct - producto de 12600 %hora (Navarro y Donahaye, 2005).

Para sumar horas a la ct - producto se consideró una concentración mínima de 40%. Esto quiere decir que si la concentración de CO₂ baja de 40% en un determinado punto ya no se considera efectiva para el control de insectos.

Matemáticamente la ct - producto para un determinado punto de monitoreo de la bolsa se calculó tomando el promedio de concentración de CO₂ en dos mediciones consecutivas y luego se lo multiplicó por la cantidad de horas entre los dos períodos de medición para obtener la ct - producto parcial. Luego se fueron sumando las ct - productos parciales desde el inicio hasta la finalización del tratamiento para obtener la ct - producto general.

C) Estimación de la cantidad de CO₂ necesaria

Para estimar los kg de CO₂ necesarios para alcanzar una concentración del 90% de CO₂ dentro de la bolsa, se realizaron los siguientes de cálculos:

Volumen total de la bolsa (Vt):

$$Vt [m^3] = t / d = 50 t / 0,32 t/m^3 = \mathbf{156,25 m^3}. \quad (1)$$

Donde t = toneladas almacenadas [t] y d = densidad [t/m³]

Volumen de aire intergranario (VAI):

$$VAI [m^3] = Vt * \% p = 156,25 m^3 * (40\%/100) = \mathbf{62,5 m^3} \quad (2)$$

Donde % p = porcentaje de porosidad de la masa de grano [%] y Vt= volumen total de la bolsa [m³].

Volumen del gas a inyectar (VGI):

$$VGI [m^3] = VAI * (\text{concentración deseada (\%)} / 100) * 1/ef = \\ 62,5 m^3 * 90/100 * 1/0,59 = \mathbf{95,34 m^3} \quad (3)$$

Donde ef = eficiencia de purgado. Valor de eficiencia utilizado = 0,59 (Milanesio, 2010).

kg de CO₂

$$\begin{aligned} \text{kg de CO}_2 [\text{kg}] &= \text{VGI} [\text{m}^3] * \text{densidad de CO}_2 \text{ gaseoso} [\text{kg/m}^3] \\ &= (95,34 \text{ m}^3 * 1,977 \text{ kg/m}^3 = \mathbf{188.49 \text{ kg CO}_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Previo al comienzo de la inyección del CO₂, se insertaron en los extremos de la bolsa caños de PVC para realizar el purgado. El CO₂ se inyecta en al silo bolsa mediante una lanza de inyección de PVC de características similares al tubo de succión que se utilizó en la evaluación de la hermeticidad de la bolsa. Dicha lanza se insertó en el centro del silo bolsa, por lo que el CO₂ se desplazó desde el centro hacia ambos extremos.

La inyección del CO₂ fue realizada por personal especializado de la empresa Air Liquide (Mar del Plata, Argentina). Se utilizaron dos termos que contenían el CO₂ en forma líquida (Figuras 18 y 19) y mangueras para unir el termo al gasificador o evaporador y este a la bolsa. La función del gasificador es pasar el CO₂ almacenado en forma líquida a estado gaseoso.



Figura 18. Silo bolsa con tubo inyector de CO₂. Los termos con el CO₂ líquido se unieron con mangueras al tubo inyector.



Figura 19. Vista lateral de la bolsa. Delante, tubos de CO₂ y gasificados. La función del gasificador es pasar el CO₂ de líquido a gaseoso.

La inyección de CO₂ continuó hasta que se superó el 90% de concentración en los extremos de la bolsa, ya que estos eran los puntos más alejados del sitio de inyección del gas. Inmediatamente después que se logró la concentración deseada se procedió a interrumpir la inyección y a la extracción de los caños de purgado, sellando herméticamente cada una de las perforaciones con cinta adhesiva.

D) Medición de la concentración de CO₂ inicial

Se midió la concentración de CO₂ y O₂ antes de la inyección de CO₂. La medición de CO₂ se realizó con un medidor portátil de gases (Chekpoint PBI, Dan Sensor, Dinamarca) en diferentes puntos de la bolsa para caracterizar la situación inicial.

E) Medición de CO₂ durante la inyección

Una vez iniciada la inyección, se procedió a tomar secuencialmente lecturas de CO₂ con el medidor portátil de gases, cada 10 minutos hasta que se superó el 90% de concentración de CO₂ en todos los sitios de medición (Figuras 20a y 20b), momento en que se consideró finalizada la etapa de inyección del gas. Los sitios de medición son lugares en la bolsa en donde se insertó la aguja lectora del medidor portátil de gases.

F) Medición de CO₂ luego de la inyección

La medición de gases se realizó con el mismo medidor portátil que el utilizado en la etapa de purgado. Durante las primeras 24 horas la medición se realizó cada cuatro horas para detectar cualquier efecto de sorción del gas por parte del girasol. Luego de

las primeras 24 h, donde el efecto de sorción más importante ya debía haber pasado se midió cada 12 h durante las siguientes 24 horas y luego cada 24 horas durante 13 días. Los sitios en la bolsa de toma de datos se detallan en la Figura 20 a y b.

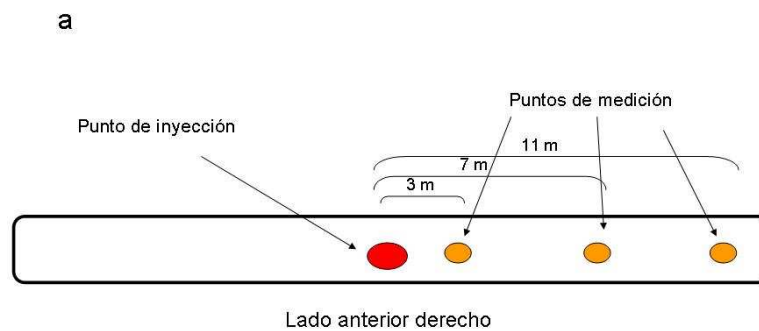


Figura 20 a. Vista lado anterior derecho de la bolsa con los tres sitios de medición.

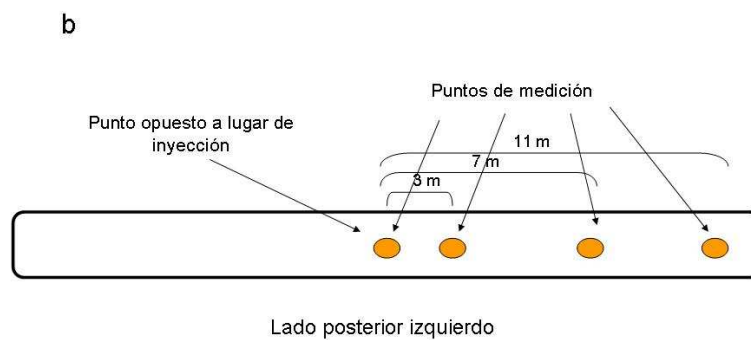


Figura 20 b. Vista lado posterior izquierdo con los cuatro sitios de medición.

G) Cálculo de la eficiencia de purgado

Mientras se inyectó el CO_2 se realizó el purgado del aire intersticial. Esta tarea se hizo mediante 3 caños de PVC (de 2,47 cm de diámetro por 120 cm de largo) colocados 2 en un extremo y el restante en el extremo opuesto de la bolsa. La

eficiencia de purgado es un parámetro que se utiliza para evaluar el tratamiento con CO₂, se calculó en base a la propuesta de Bartosik *et al.* (2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1) Caracterización de temperatura y humedad y análisis de la composición gaseosa CO₂ / O₂ (Común a todos los tratamientos)

A) Registro de temperatura y humedad

La dinámica de temperaturas en las bolsas acompañó a la temperatura ambiente y reflejó fielmente los cambios de estación (Tabla 14).

Tabla 14. Temperatura media ambiente y de la bolsa (estratos superior e inferior) registradas durante el periodo experimental.

	T° MEDIA [°C]		
	AMBIENTE*	SENSOR BOLSA	
		SUPERIOR	INFERIOR
ABR	16,2	14,5	14,9
MAY	12,7	11,5	17,5
JUN	9,6	8,8	16,6
JUL	9,0	7,9	15,1
AGO	9,3	10,4	11,6
SEP	11,3	12,7	10,8
OCT	12,5	15,8	11,4

*Datos suministrados por Consorcio Puerto Quequén

Se puede ver en la Figura 21, que la temperatura registrada por el sensor ubicado en la parte superior de la bolsa (más externo), copió fielmente el registro de la temperatura ambiente mientras que, el ubicado en la parte más interna de la bolsa (sensor inferior), sufrió variaciones más lentas y en forma desfasada con respecto a la temperatura ambiental. Esto se debe a que los fenómenos de transferencia de calor sufren defasaje en las capas más profundas de la bolsa (Gastón *et al.*, 2007).

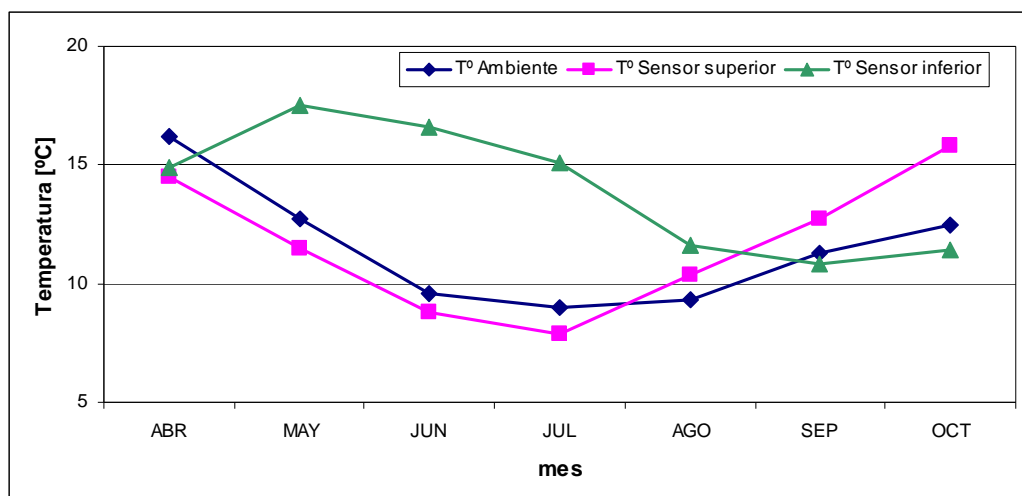


Figura 21. Temperaturas media ambiente y de la bolsa (estratos superior e inferior), registradas durante el periodo experimental.

El contenido de humedad de los granos varió muy poco a través del tiempo y entre estratos, siendo más fluctuante en el estrato superior (Tabla 15), pero nunca superó los 0,3 puntos porcentuales.

Tabla 15. Contenido de humedad de las bolsas [%], diferenciado por estrato, según el momento de muestreo.

TRATAMIENTO	ESTRATO	MOMENTO DE MUESTREO				
		0 DDA	30 DDA	60 DDA	90 DDA	180 DDA
Pirimifos	superior	8,3	8,5	9,0	8,9	8,7
	inferior	8,3	8,2	8,3	8,2	8,2
Deltametrina	superior	8,1	8,3	8,4	8,6	7,8
	inferior	8,1	7,9	7,9	7,9	7,9
DDVP	superior	8,3	8,8	9,8	9,0	8,4
	inferior	8,3	8,1	8,2	8,1	8,1
Testigo	superior	9,1	8,5	8,8	8,8	8,9
	inferior	9,1	8,2	8,3	8,2	8,3

En la figura y las tablas anteriores se puede observar que las oscilaciones tanto de temperatura como de humedad, difirieron entre la capa más superficial de granos y las capas más profundas. Esta es una situación que normalmente se presenta en los silo bolsa, tal como se comentara previamente (Gastón *et al.*, 2007; Bartosik *et al.*, 2008).

B) Composición gaseosa (CO₂/ O₂)

Se analizó la composición gaseosa (CO₂ y O₂) de las bolsas. Se realizaron 2 mediciones durante el p.e., a los 20 y 60 DDA, en todos los casos, la concentración de CO₂ aumentó a medida que avanzó el p.e., excepto para DDVP (Tabla 16). De manera contraria, en el caso del O₂, se observó una disminución en la concentración de este gas para todos los tratamientos entre los dos momentos de muestreo.

Pese a que la concentración de CO₂ aumentó entre los 20 a los 60 DDA, no fue suficiente para un control de insectos efectivo ya que, para dicha finalidad y tal como se citara previamente, se necesita una concentración de al menos 40 % de CO₂.

Tabla 16. Composición gaseosa (CO₂/O₂) de las bolsas en dos momentos de muestreo (20 y 60 DDA).

Bolsa / Tratamiento	Ptos de medición	CO ₂		O ₂	
		20 DDA	60 DDA	20 DDA	60 DDA
Testigo	1	3,0	4,2	15,6	14,5
	2	2,0	5,8	16,9	10,8
	3	3,0	6,1	15,6	11,0
	4	1,7	3,9	17,6	13,3
	5	2,5	5,4	16,3	10,8
Deltametrina	1	1,6	1,9	17,1	17,5
	2	1,5	2,7	16,8	15,1
	3	2,4	3,9	16,4	12,6
	4	2,8	5,2	15,3	10,4
	5	3,0	5,6	15,6	10,2
Pirimifos	1	1,9	4,3	16,7	12,1
	2	2,4	5,0	16,7	11,1
	3	1,9	4,0	17,0	12,3
	4	1,9	3,7	17,1	13,1
	5	1,8	3,2	17,5	15,1
DDVP	1	1,7	0,5	17,6	20,1
	2	2,1	1,2	16,3	20,0
	3	2,6	2,7	15,8	18,4
	4	2,7	4,4	15,8	16,1
	5	1,3	4,7	18,9	19,8
Fosfina 1	1	1,6	2,5	17,7	15,1
	2	1,8	2,9	17,3	14,5
	3	1,8	2,8	17,5	14,7
	4	1,7	2,6	17,7	15,4
	5	1,3	2,5	18,9	16,2

En todos los tratamientos, promedio de 5 puntos de muestreo, el porcentaje de CO₂ aumentó mientras que el de O₂ disminuyó, a medida que avanzaba el p.e. debido a la respiración de los granos (Figura 22). Para los tratamientos Testigo, Pirimifos y Fosfina 1, la magnitud en el cambio en la concentración del O₂, representó un 24% respecto de la magnitud en el cambio en la concentración del CO₂, mientras que para Deltametrina y DDVP fue del 27 y 40 %, respectivamente.

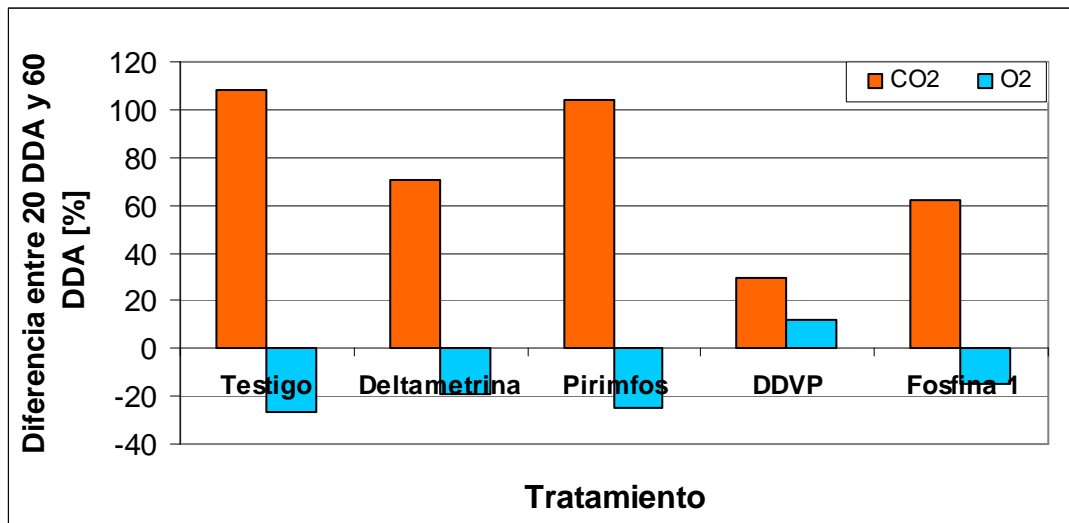


Figura 22. Diferencia porcentual en la concentración de CO₂ y O₂, entre los 20 DDA y los 60 DDA, promedio 5 mediciones, para cada tratamiento.

En el caso del DDVP, se registró un aumento en la concentración de ambos gases, lo cual puede haberse debido a una ruptura ocurrida en uno de los extremos de la bolsa que como consecuencia alteró las concentraciones esperadas de los gases.

II) Ensayo de Productos No Fumigantes

A) Eficiencia de control de insectos

Dado que en el análisis de residualidad de productos no se encontraron diferencias entre estratos, se resolvió analizar la mortalidad de insectos tomando un estrato único.

1) Tribolio castaño

En general, las curvas de control (ie cantidad de individuos muertos a través del tiempo) promedio disminuyeron (línea punteada), menor mortalidad de insectos a mayor DDA (Figura 23), esto acompaña a las curvas de degradación de los productos. A medida que avanzó el tiempo desde la aplicación, el residuo de producto activo (capas de ejercer control) es menor y, consecuentemente, menor es la mortalidad de insectos.

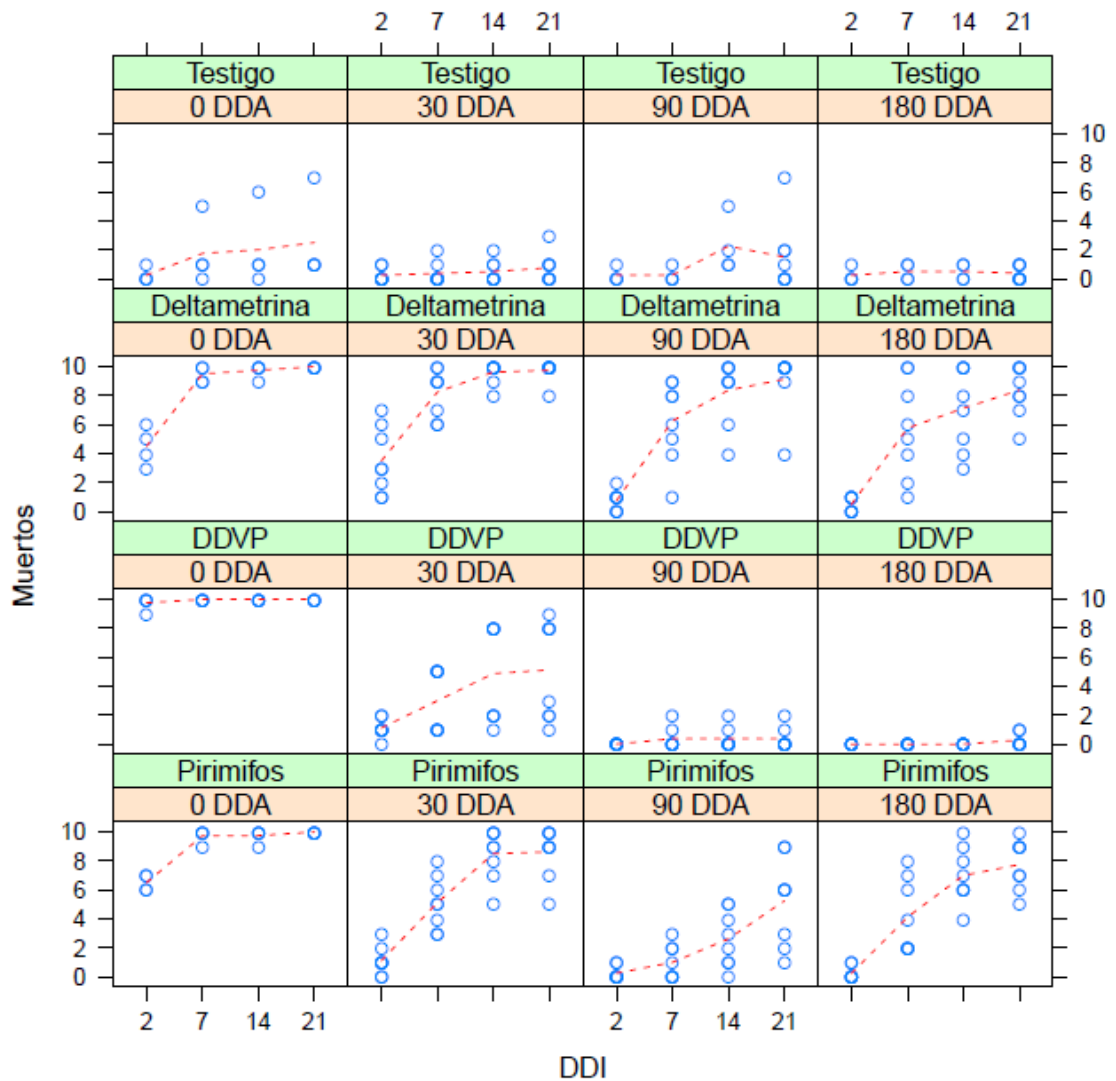


Figura 23. Cantidad de individuos de *T. castaneum*, muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan las muestras individuales y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.

A los 0 DDA y 2 DDI el nivel de mortalidad de insectos alcanzado con DDVP, difirió significativamente ($\alpha=0,05$) del resto de los tratamientos y mostró el máximo control. Deltametrina además también se diferenció del testigo y de Pirimifós. Para el resto de los DDI (7, 14 y 21) los no fumigantes evaluados difirieron del testigo pero no mostraron diferencias entre sí. Esto en la práctica significa que, a partir de los 7 días desde la aplicación, todos los insecticidas tienen el mismo poder de control.

A los 30 DDA y 2 DDI Deltametrina mostró el mayor control. A los 7 DDI todos los tratamientos difirieron entre sí. A los 14 DDI Deltametrina y Pirimifos alcanzaron el mismo nivel de control máximo y mostraron diferencias significativas con DDVP y con el testigo.

A los 90 DDA no hubo diferencias entre tratamientos a los 2 DDI. A los 7 DDI Deltametrina difirió del resto y fue superior a los otros tratamientos en el nivel de control alcanzado. A los 14 DDI Deltametrina y DDVP difirieron en forma significativa del resto, Deltametrina con el máximo nivel de control y DDVP con el mínimo. A los 21 DDI Deltametrina y Pirimifos lograron un nivel de control similar y se diferenciaron tanto del testigo como de DDVP.

A los 180 DDA al igual que a los 90 DDA, no hubo diferencias entre tratamientos a los 2 DDI. A partir de los 7 DDI, se observa que Deltametrina y Pirimifos se comportaron de manera similar, difiriendo en el nivel de control tanto del testigo y como del DDVP.

A los 0 DDA no hubo interacción entre tratamiento y DDI. A los 30 y 90 DDA si hubo interacción. Esto muestra, en lo que a mortalidad se refiere, que a medida que disminuye el poder de volteo (i.e., velocidad a la que se mueren los insectos), cobra significancia el tiempo de exposición.

No se registraron diferencias significativas en la mortalidad de insectos entre tratamientos con Deltametrina y con Pirimifos ni a los 0 ni a los 180 DDA. Esto indicaría que tanto al inicio como al final del p.e., el efecto que logrado es similar.

Se puede observar que la curva de control promedio que describió Deltametrina, fue semejante para todos los DDA (0, 30, 90 y 180) a través de los DDI (2, 7, 14 y 21 Figura 23) a su vez, a mayor DDA, el nivel de mortalidad alcanzado, fue menor. Esto refleja el menor poder de volteo del insecticida conforme avanza el tiempo desde la aplicación. Por otro lado, hubo un aumento marcado en la mortandad de insectos entre los 2 y 7 DDI, esto indica que el poder de volteo alcanzó su máximo a los 7 DDI.

Varios investigadores han evaluado al Pirimifos para el control de insectos, por ejemplo LaHue (1975) trató trigo y maíz con 5, 10 y 20 ppm de Pirimifos y encontró que ningún insecto sobrevivió a exposiciones que van desde 4 h a 30 días. Solo encontró algunos sobrevivientes luego de 3 meses para la dosis de 5 ppm. Este mismo autor en otro trabajo publicado al año siguiente, reporta que 4 ppm o más de Pirimifos, brindan un excelente control de adultos de *T. confusum* durante 12 meses. A su vez reportó para dosis de 1 ppm mortalidades de 97,8; 97,1 y 84,9% a los 14, 21 y 30 días de exposición respectivamente (LaHue, 1976).

Por su parte, Rumbos *et al.* (2013) comentan que la mortalidad de *T. confusum* en trigo expuesto a distintas dosis de Pirimifos, depende directamente del intervalo de exposición y muestran así que la mortalidad fue muy baja (no superó el 4%) a los 1 y 2 días desde la aplicación. Pero luego de 7 DDA el nivel de mortalidad se eleva a 63,6%

alcanzando el mayor nivel de mortalidad a los 21 DDA (73,2%), a una dosis de 4 ppm de Pirimifos.

A diferencia de lo que reporta LaHue (1976), en este trabajo con dosis bajas de Pirimifos (1,3 ppm a los 90 DDA), no se logró un porcentaje de control alto. En cambio, coincidentemente con Rumbos *et al.* (2013), se encontró que a los 90 DDA (1,3 ppm de Pirimifos), en los primeros días desde la infestación (2 y 7 DDI), la mortalidad fue baja (2,5 y 10,0 %, respectivamente) y la máxima mortalidad se alcanzó a los 21 DDI (52,5 %). Por otro lado, a menor DDA o dosis mayores (30 DDA, 7,5 ppm Pirimifos), la mortalidad máxima se logra antes, ya que a los 14 DDI alcanza un nivel de control cercano al máximo (11,3; 51,3; 85 y 86,3% para 2, 7, 14 y 21 DDI respectivamente), esto muestra que el control aumenta con el tiempo de exposición,

Se observó que DDVP a los 0 y 180 DDA presentó el máximo y mínimo el control, respectivamente, para cada DDA. Para todos los DDI, DDVP alcanzó el máximo control a los 0 DDA, el cual se pierde en forma lineal a medida que aumentan los DDA. Esto confirma su gran poder de volteo y su alta volatilidad.

Ambos fosforados (DDVP y Pirimifos), presentaron un alto control inicial y una disminución lineal en el poder de volteo conforme avanzaron los DDI.

Pirimifos presentó un comportamiento semejante a los 0, 30 y 180 DDA, en lo que a control se refiere. A los 90 DDA, la curva promedio es diferente al resto, esto puede relacionarse con el "pico" que se observa en el residuo de producto hallado a los 90 DDA (ver Tabla 17).

En resumen, lo que muestran los datos es que para 0 DDA y 2 DDI (control inicial) el mayor poder de volteo se obtuvo con DDVP. Ya a los 7 DDI los tratamientos no difirieron en el nivel de control logrado. A partir de los 30 DDA, el DDVP perdió efectividad en el control, el mayor poder de volteo lo mostró la Deltametrina la que es alcanzada por el Pirimifos recién a los 14 y 21 DDI. Es decir, igualó el control con mayor tiempo de exposición.

2) Carcoma achatada de los granos

Para esta especie, se observó que los insecticidas evaluados Deltametrina, Pirimifos y DDVP, presentan un comportamiento semejante al descrito para *T. castaneum* (Figura 24).

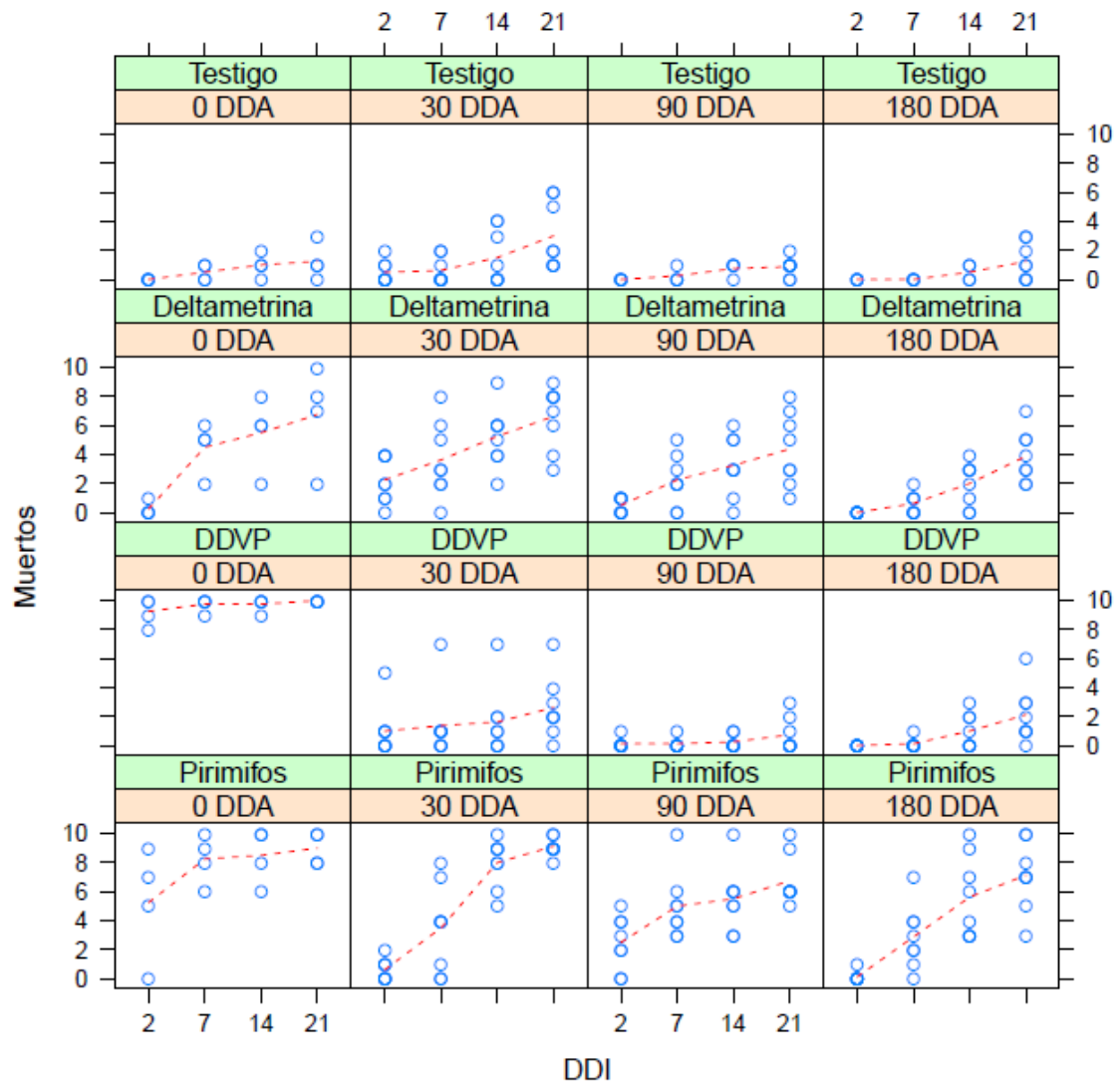


Figura 24. Cantidad de individuos de *C. ferrugineus*, muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.

Para 0 DDA y 2 DDI Deltametrina mostró el menor control sin diferenciarse del testigo. A los 7 DDI todos los tratamientos fueron diferentes y DDVP continuó mostrando el mayor control. A partir de los 14 DDI, Pirimifos igualó en control a DDVP.

Para 30 DDA, 2 DDI Deltametrina superó significativamente al resto de los tratamientos. A los 7 DDI, Pirimifos y Deltametrina se comportaron de manera similar, pero difirieron del DDVP y del testigo. Ya a los 14 y 21 DDI, Pirimifos difirió de todos los tratamientos lo mismo que Deltametrina, pero fue superior a este en el control logrado. Por su parte el DDVP alcanzó un nivel de control semejante al del testigo.

A los 90 DDA y para todos los DDI, Pirimifos fue siempre diferente a los otros tratamientos. Deltametrina no difirió del testigo ni del DDVP ni a los 2 ni a los 7 DDI.

A los 180 DDA, el Pirimifos fue siempre diferente y superior a los otros tratamientos. En resumen, para esta especie, el Pirimifos logró mayor mortalidad en el tiempo que los otros insecticidas probados.

3) Carcoma del pan

Para esta especie se observó una gran mortalidad en el testigo (Figura 25), para todos los DDA.

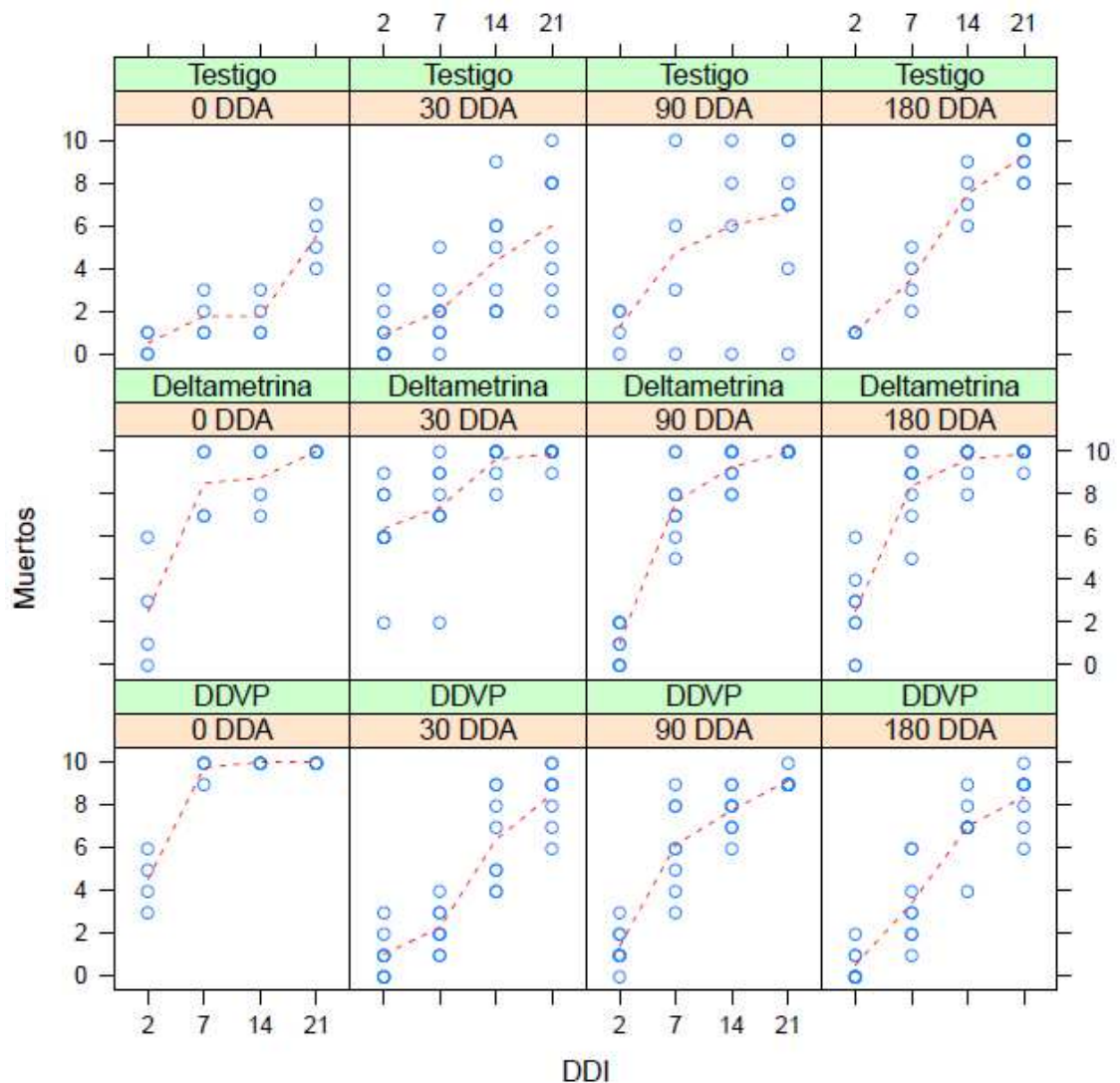


Figura 25. Cantidad de individuos de *R. dominica*, muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.

Contrario a lo observado para *T. castaneum* y *C. ferrugineus*, el DDVP presentó un bajo poder de volteo al inicio (0 DDA y 2 DDI) que luego aumentó alcanzando el máximo a los 7 DDI.

McGaughey (1972), con una dosis de 10 ppm de DDVP en arroz con cáscara, encontró que solo fue 100% efectivo contra adultos de *R. dominica* en 1 DDA. Lo anterior y los resultados obtenidos en este trabajo, indicarían que esta especie tiene cierto nivel de tolerancia hacia este insecticida.

Tanto el DDVP como la Deltametrina, difirieron significativamente del testigo para todos los DDI a los 0 DDA. A su vez, DDVP difirió en forma significativa de Deltametrina para todos los DDI a los 30 DDA, mostrando el piretroide un mayor control.

La alta mortalidad en el testigo lleva a pensar que durante el p.e. hubo factores no controlados.

4) Gorgojos

En la Figura 26 se puede ver para 0, 30 y 90 DDA que se logró el máximo control a partir de los 7 DDI. Situación similar se dio a los 180 DDA pero sin ningún control a los 2 DDI. Hubo diferencias con el testigo a los 30 DDA y 2 DDI y a los 90 DDA, para 7 y 14 DDI.

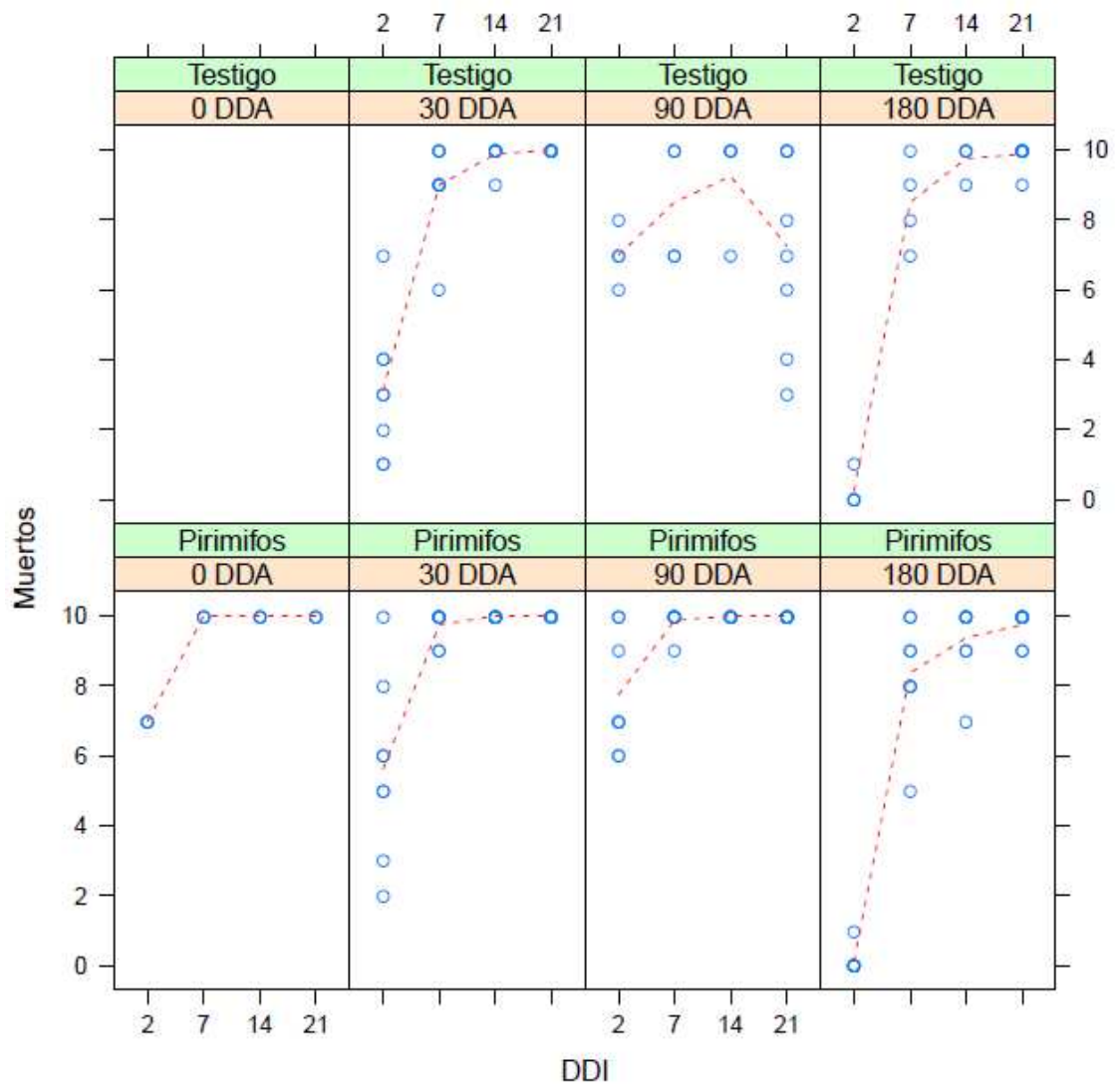


Figura 26. Cantidad de individuos de *Sitophilus* sp, muertos según DDI, para cada DDA. Los círculos celestes representan cada muestra y la línea roja punteada el promedio de las 8 muestras.

En maíz, Hamacher *et al.* (2002), encontraron una relación no lineal similar a la descrita en el presente trabajo entre dosis (o residuo) de Pirimifos y mortalidad. Ellos observaron una gran disminución en la mortalidad cuando el residuo cae de 4 a 1 ppm. En su trabajo, cantidades iniciales de 11 ppm decrecieron durante el almacenamiento, pero el poder de volteo continuo hasta los 90 días desde la aplicación.

Collins y Cook (1998) también observaron una alta variabilidad a medida que aumenta el periodo de exposición a Pirimifos.

LaHue (1976), evaluó 1, 2 y 3 ppm de Pirimifos sobre granos de trigo y encontró que todos los adultos de *S. oryzae* fueron muertos durante el 1º mes postratamiento y que dosis de 3 ppm o mayores causaron completa mortalidad hasta durante 12 meses.

Rumbos *et al.* (2013), encontraron que *Sitophilus* spp. fue el más susceptible a Pirimifos y mostraron que a dosis mayores o iguales a 1 ppm se logró el 100% de control luego de los primeros 7 días de exposición. Esto coincide con lo encontrado en este trabajo.

Los resultados del presente trabajo, coinciden también con lo reportado por Huang y Subramanyam (2005), quienes encontraron 100% de control de *T. castaneum*, *C. ferrugineus* y *S. oryzae* luego de 7 días de exposición a Pirimifos en granos de trigo a 4, 6 y 8 ppm.

Se observó alta mortalidad en el testigo, al igual que lo observado para *R. dominica*, se piensa que durante el p.e. hubo factores que involuntariamente no fueron controlados, como variaciones de temperatura y humedad. Se destaca que, las especies que presentaron alta mortalidad en el testigo (*Sitophilus* sp y *R. dominica*) son plagas primarias.

5) Recomendaciones para futuros trabajos

A partir del análisis de mortalidad de insectos realizado en este ensayo, se deberían considerar los siguientes ítems para futuros ensayos.

- a) Mejorar la cría de insectos en laboratorio.
- b) A fin de disturbar lo menos posible y evitar así influir en la mortalidad de los insectos, se deberían hacer tantas cámaras de tratamiento como DDI se consideren medir (2, 7, 14 y 21), en este caso sería 4.
- c) A fin de descartar una posible interacción entre especies, se deberían hacer cámaras de tratamiento diferencial para cada especie.

B) Análisis de residuos

1) Degradación de insecticidas

En general, los insecticidas mostraron una reducción considerable de la cantidad inicial aplicada, durante el periodo estudiado (180 días, Tabla 17), esto coincide con lo reportado por otros autores (Pal y Shah, 2008; Strada *et al.*, 2012). Quinlan *et al.* (1980), determinaron para Pirimifos, una recuperación del 41 y 38 % luego de 24 h y 9 meses desde la aplicación de 7,8 ppm de p.a.

Tabla 17. Dosis de Marbete y Aplicada, Residuo teórico y promedio hallado para cada principio activo para cada fecha de muestreo, LMR para Argentina, la UE y los establecidos por el Codex.

NOMBRE COMERCIAL	PRINCIPIO ACTIVO	DOSIS MARBETE /APLICADA [ML]	RESIDUO TEÓRICO [PPM] ¹	RESIDUO PROMEDIO [PPM] ² (DESvíO ESTANDAR)					LMR ARGENTINA [PPM] ³	LMR CODEX [PPM] ⁴	LMR UE [PPM] ⁵
				0 DDA	30 DDA	60 DDA	90 DDA	180 DDA			
Extra Tackle	Deltametrina (+ butóxido de piperonilo)	20	0,5	27,33 (6,28)	3,04 (2,85)	0,41 (0,38)	0,45 (0,20)	0,37 (0,44)	0,1	0,05	0,05
BAFOX	DDVP	20	20,0	1,17 (0,17)	0,11 (1,17)	0,02 (0,04)	0,03 (0,06)	0,01 (0,02)	5,0	5,00	0,01
ACTELIC 50	Pirimifós-metil	10	5,0	11,83 (1,10)	7,47 (3,19)	0,47 (0,47)	1,46 (1,93)	0,20 (0,23)	10,0	7,00	0,05

¹ Ingrediente activo; ² Promedio 8 repeticiones, estrato superior e inferior, ³ Fuente SENASA, 2012; ⁴ Fuente Codex Alimentarius, 2013;

⁵ Fuente EU Pesticides Database, 2012

La degradación de los insecticidas en granos almacenados, depende de la dosis inicial, la temperatura, el potencial agua (A_w) (Snelson, 1985; Desmarchelier, 1985; Afridi *et al.*, 2001) y el tiempo de almacenamiento (Afridi *et al.*, 2001). Snelson (1985), comenta que usando el A_w como medida de la cantidad de agua presente en la masa granaria, la tasa de ruptura de los insecticidas es independiente del tipo de grano. Si bien el contenido de humedad de los granos no se relaciona en forma lineal con el A_w y difiere entre las especies almacenadas, es fácil de medir y hay tablas disponibles para convertir el dato de porcentaje de humedad de grano en potencial agua. Por su parte, Fleurat-Lessard *et al.* (1998), establecen que el A_w tiene gran influencia sobre la residualidad de los insecticidas OF (como el Pirimifós y el DDVP). En general a mayor contenido de humedad del grano y mayor temperatura de almacenamiento, mayor es la degradación del insecticida (Fleurat-Lessard *et al.*, 1998 y 2007; Collins; Cook, 1998).

Del análisis de residuos de insecticidas encontrados en los granos, se desprende que, a pesar de haber tenido como objetivo, aplicar la dosis recomendada por marbete de 20 ml/t (0,5 ppm) de Deltametrina, 20 ml/t (20 ppm) para DDVP y 10 ml/t (5 ppm) de Pirimifos, la concentración de principio activo encontrada en el muestreo inicial (día de la aplicación, 0 DDA), arroja valores superiores a los pretendidos: 27,3 y 11,8 ppm (Deltametrina y Pirimifos, respectivamente), e inferior: 1,2 ppm (DDVP) (Tabla 17), situación similar a la que previamente fue reportada por Pal y Shah (2008). Esto evidencia la dificultad que se presenta para hacer una aplicación con la dosis deseada de producto, distribuída en forma homogénea en los granos almacenados, cuando se trabaja a escala real. Ya en sus trabajos, otros autores como Snelson (1985), White *et al.*, (1997) y Collins y Cook (1998) dan cuenta de esto. También Ong *et al.* (1994), demostraron que la dosis aplicada en su ensayo difirió de la dosis objetivo y atribuyen esto a factores como volatilidad del producto, calibración de los picos aspersores, presencia de residuos y polvos, entre otros. Tal situación indica que es importante elegir el insecticida no fumigante adecuado a cada situación, como así también el método de aplicación. En el caso particular del DDVP la alta presión de vapor del producto podría ser la causante de la rápida caída en el nivel de residuos. En el caso particular de Deltametrina la concentración encontrada a los 0 DDA es más de 50 veces superior a la esperada, situación similar fue reportada por Strada (2014) en análisis de residuos en soja y maíz, lo que permite suponer que habría que rever la metodología de cuantificación (laboratorio ITA INTA Castelar).

En la tabla anterior (Tabla 17) también se observa que, para Deltametrina y Pirimifos, a partir de los 30 DDA la concentración de p.a. en los granos disminuye marcadamente, pero aún se mantiene por encima de los límites máximos permitidos en Argentina o en la UE.

A los 30 DDA la cantidad de Deltametrina encontrada fue un 90% inferior a la cantidad inicial, alcanzando a los 60 DDA el 98% de reducción del p.a. inicial aplicado.

De manera similar para DDVP, a los 60 DDA solo quedaron trazas de p.a. Estas “trazas” de p.a. son la mínima concentración que detectan los equipos con los que se hacen los análisis y representan el LMR que toma la UE.

A los 180 DDA tanto para Deltametrina como para Pirimifos, la traza de p.a. encontrada aún supera el LMR de la UE. Por su parte, los valores de DDVP coinciden con el LMR. En todos los casos los niveles de p.a. hallados serían motivo de rechazo de la partida.

2) Curvas de degradación y diferencia entre estratos

Pese a que, como se comentara en la sección anterior, existieron diferencias en el registro de temperatura y humedad entre los estratos, dicho comportamiento no afectó la degradación de los insecticidas, ya que no se encontraron diferencias entre el estrato superior y el inferior ($p < 0,01$), en la concentración final de residuos. Esto es importante ya que la consecuencia práctica de este resultado es que es indistinto, al momento de hacer un calado de muestreo de un silo bolsa para determinación de residuos de insecticidas, hacerlo por estratos. Sin embargo en otras regiones con condiciones de temperatura más extremas que en el SE bonaerense, la degradación de insecticidas se podría ver afectada diferencialmente entre estratos.

Como se puede observar en la Tabla 17, la degradación de Pirimifos, presenta un pico a los 90 DDA. Idéntico comportamiento fue reportado para Deltametrina en arroz por Rahula y Shah (2008), si bien estos autores no encontraron ninguna explicación para este comportamiento, lo atribuyen a un error de muestreo o de determinación. Por otro lado en el trabajo de Collins y Cook (1998, Figura 27), observaron que la concentración de Pirimifos fluctúa conforme avanza el tiempo con picos de máxima a partir de la semana 20, estos autores atribuyen este comportamiento a una traslocación del Pirimifos hacia el interior de la semilla. En este sentido, White *et al.* (1997) también hablan de la traslocación del Pirimifos dentro de la semilla.

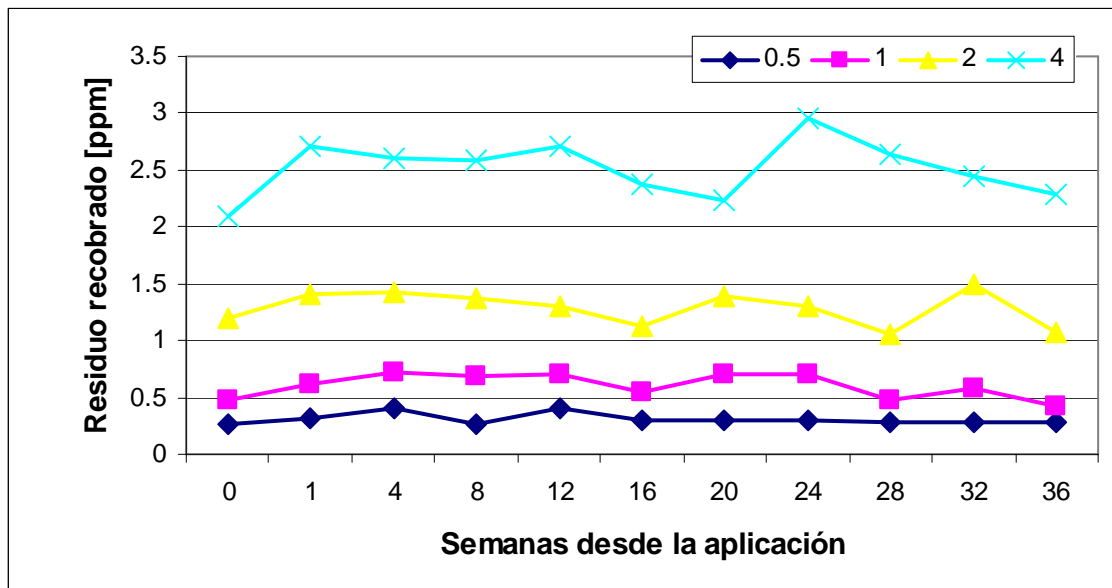


Figura 27. Residuo de Pirimifos [ppm] en función del tiempo desde la aplicación, para distintas dosis aplicadas (Extraído de Collins y Cook, 1998).

Entonces, teniendo en cuenta lo anterior, posiblemente el pico de Pirimifos que se observó en el presente trabajo a los 90 DDA, no sea debido a un error de muestreo o análisis sino a un equilibrio dinámico entre la captura y liberación de Pirimifos desde y hacia la matriz de la semilla.

Dado que las condiciones ambientales (humedad, temperatura, viento, lluvia, luz) en el almacenaje de granos son relativamente estables, sería esperable que se pueda predecir la tasa de degradación de los insecticidas depositados en los granos luego de una aplicación. Por otro lado, Fleurat-Lessard *et al.* (1998) establecieron que dado que la superficie de cada tipo grano es diferente y, consecuentemente la sorción que puedan ejercer sobre el insecticida, los modelos de degradación son propios para cada grano y condición de almacenamiento.

Como ya se comentara, cada insecticida no fumigante evaluado muestra una diferente degradación en el silo bolsa. Para poder ver esas diferencias, los datos de concentración obtenidos para cada insecticida (Tabla 17) se ajustaron empíricamente a una ecuación cinética de primer orden. Las concentraciones en grano de los insecticidas se analizaron mediante regresión no lineal respecto de los DDA de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$c(t) = a e^{-kt} \quad (6)$$

donde c es la concentración en ppm ó ppb ($\mu\text{g/g}$ ó $\mu\text{g/kg}$ de grano) al momento t , a es la concentración inicial en ppm ó ppb, k es la constante de degradación de primer orden, y t es el tiempo en días desde el inicio del tratamiento (DDA). El tiempo de vida media (tiempo para alcanzar el 50% de la concentración inicial) ($T_{1/2}$) se calcula para cada insecticida a partir de la ecuación (6), considerando que $c(T_{1/2})/a = 0.5$ y aplicando logaritmo natural a ambos miembros de la ecuación:

$$T_{1/2} = -0.693 / k \quad (7)$$

en donde $T_{1/2}$ es el tiempo de vida media en días, -0.693 es el Ln de 0.5 y k es la constante de degradación de primer orden (Afridi *et al.*; 2001; Beulke and Brown, 2001; Bedmar, 2009). En la Tabla 18 se presenta la vida media, en días, para cada p.a. estudiado.

Tabla 18. Constantes de degradación de primer orden y vida media de Deltametrina, DDVP y Pirimifos en granos de girasol almacenado en bolsas plásticas herméticas.

PRODUCTO	k^A	IC ^B	C_0 [PPM] ^C	$T_{1/2}$ [DÍAS] ^D	R^2 ^E
Deltametrina	0,0728	0,0914 – 0,0543	27,32	9,5	0,926
DDVP	0,0796	0,1009 – 0,0584	1,17	8,7	0,945
Pirimifos metil	0,0267	0,0343 – 0,0191	12,63	26,0	0,767

^a k = constante de primer orden; ^b IC = 95% intervalo de confianza para k ; ^c C_0 = concentración en el tiempo 0; ^d $T_{1/2}$ = vida media; ^e R^2 = coeficiente de determinación.

En las siguientes figuras se presentan las curvas de degradación, según la ecuación de primer orden descrita previamente y los LMR para Argentina y la UE de cada p.a. evaluado (Figuras 28, 29 y 30).

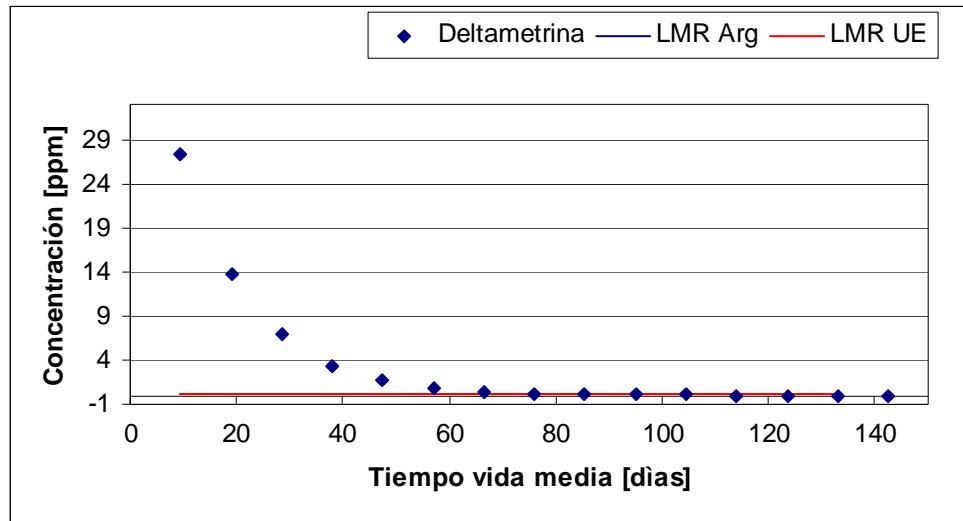


Figura 28. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para Deltametrina.

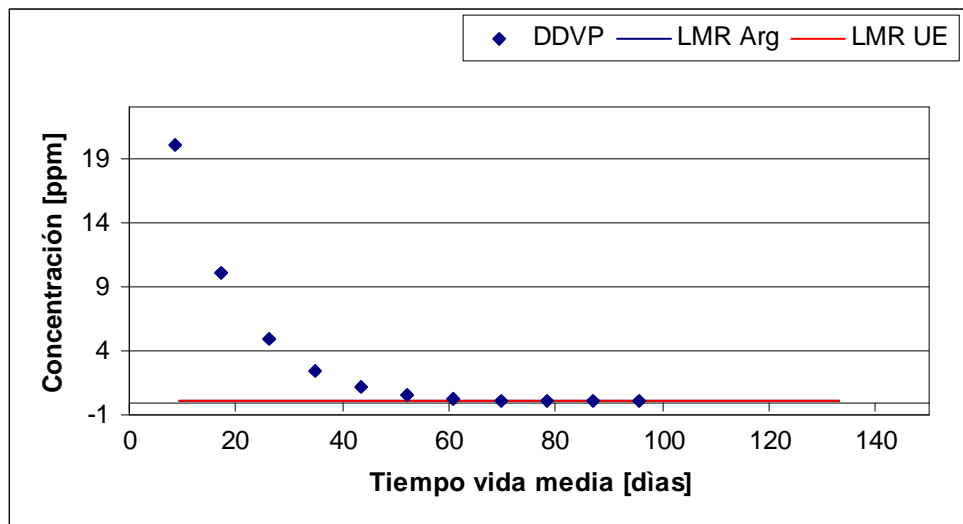


Figura 29. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para DDVP.

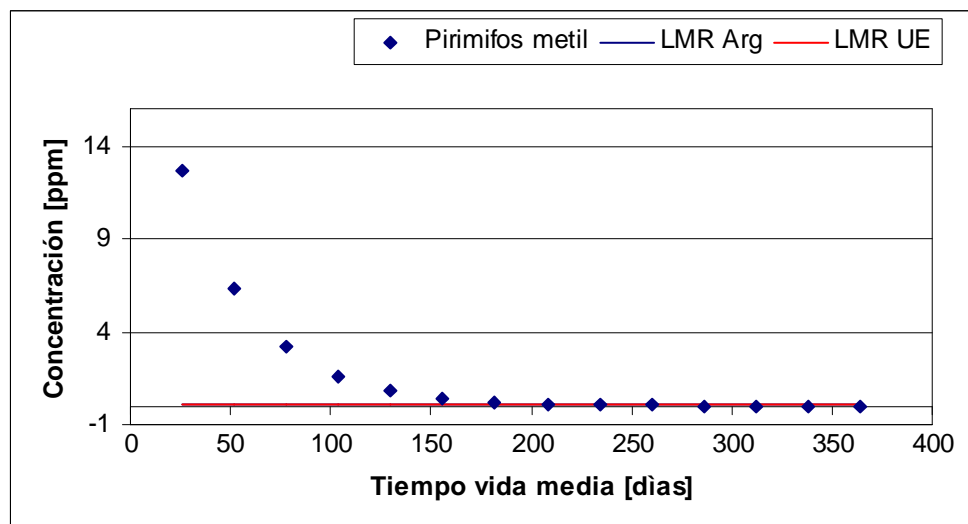


Figura 30. Curva de degradación, LMR de Argentina y de la UE para Pirimifos.

Considerando los datos de la Tabla 18 y las Figuras 28, 29 y 30, se necesitarían 142,5 días para que el residuo de Deltametrina sea de 0,0008, de la misma forma harían falta 95,7 días y 364 días para que el residuo de DDVP y Pirimifós sea de 0,0006 y 0,0008, respectivamente. Pese a esto, aun a los 180 DDA se siguieron encontrando residuos de DDVP de 0,01 ppm.

Los valores de vida media para los productos evaluados, citados en la bibliografía, son diferentes a los hallados en el presente ensayo, esto puede deberse diferencias en las dosis utilizadas, condiciones de temperatura y humedad a las que fueron almacenados los granos y / o al tipo de grano (Tabla 19).

Tabla 19. Valores de vida media para Deltametrina, DDVP y Pirimifos, según diferentes autores.

P.A.	GRANO	DOSIS APLICACIÓN [PPM]	RH [%]	TEMPERATURA [°C]	T _{1/2} [DÍAS]*	K **	FUENTE
Deltarmetrina	arroz	10,00	44 - 71	Máx: 37,3 – 26,0 Mín: 28,0 – 10,3	71,7	0,0042	a
	trigo	7,14	44 - 71	Máx: 37,3 – 26,0 Mín: 28,0 – 10,3	88,5	0,0034	d
		1,00	50	30,0	> 350,0		b
DDVP		4,00 - 10,00	50	30,0	14,0		b
Pirimifos		4,00 – 8,00	50	30,0	490,0		b
	trigo	4,00	10	25,0	101,0	0,048	c
	trigo	4,00	10	30,0	63,0	0,077	c
	trigo	4,00	10	35,0	59,0	0,082	c
	trigo	4,00	10	40,0	40,0	0,120	c
	trigo	4,00	13	25,0	95,0	0,051	c
	trigo	4,00	13	30,0	58,0	0,083	c
	trigo	4,00	13	35,0	53,0	0,091	c
	trigo	4,00	13	40,0	36,0	0,135	c

* T_{1/2} = vida media, ** k = constante de primer orden; a- Rahula; Shah (2008); b- Snelson (1985); c- Afridi *et al.* (2001); d- Pal; Shah (2008)

Las posiciones referentes a la degradación de la Deltametrina y el Pirimifos, en granos almacenados, son encontradas. Por un lado Ong *et al.* (1994), establecieron que los OF son más persistentes que los piretroides en condiciones de almacenamiento, lo que está de acuerdo con lo hallado en el presente trabajo.

Por otro lado, Afridi *et al.* (2001), encuentran que el Pirimifos se degrada más rápidamente que la Permetrina (piretroide) y establecen que los residuos de permetrina hallados sobre trigo fueron ligeramente más persistentes que los del fosforado. Esto se debe a que los piretroides son estables en condiciones de almacenamiento (Kocourek *et al.*, 1987; Pal and Shah, 2008). A su vez, dentro de los piretroides, Athanassiou *et al.* (2004), encuentran que Deltametrina es la más estable

en condiciones de almacenamiento, comparada con otros piretroides (β -cyflutrina y α -cipermetrina).

Se sabe que a mayor contenido de humedad, menor es la persistencia de los insecticidas OF (Tabla 19, Samson, 1985; Fleurat-Lessard *et al.*, 1998). Tal vez, los bajos contenidos de humedad medidos en el presente ensayo (Tabla 14), fueron la razón por la que la persistencia del Pirimifos fue alta y superó a la de la Deltametrina.

Para un insecticida dado, el nivel de residuo encontrado en los granos no es una buena medida de su efectividad como biocida (Collins y Cook, 1998). En su trabajo, Fleurat-Lessard *et al.* (2002), establecieron que pese a que encontraron residuos de insecticidas en los granos luego de un tiempo, el control ya no fue efectivo. En este sentido, White *et al.* (1997), en su ensayo en donde aplicaron 6 ppm de Pirimifos en maíz, encontraron que, si bien no hubo degradación del insecticida luego de 18 meses de almacenamiento, decreció su actividad como biocida y establecieron que la causa probable de esto sea que el insecticida se difundió a la parte oleosa de la semilla no quedando disponible para ejercer su acción nociva contra los insectos.

De esta manera, no es exacto pensar que si se encuentran residuos de un fumigante, éste aún será capaz de ejercer acción biocida contra las plagas. La capacidad como biocida cambia con el correr del tiempo, una causa es el movimiento del insecticida dentro del grano y otra la degradación. En general, a mayor tiempo de almacenamiento del grano tratado, menor es el poder biocida del insecticida.

III) Ensayo de fumigantes Fosfina (PH_3)

A) Tratamiento de control con PH_3 : Fosfina 1

1) Ct - producto y adsorción de PH_3 por semilla de girasol

En la Tabla 20 se presentan los resultados de las mediciones y la evolución de la concentración de Fosfina dentro de la bolsa, en cada sitio de medición. Los números indican lugares de medición, que corresponden a lugares físicos de la bolsa donde se realizó la toma de datos, como se detalló previamente (ver Figuras 6 y 7 en materiales y métodos).

Tabla 20. Concentración de PH_3 en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo, luego de la aplicación.

CONCENTRACIÓN PH_3 [ppm]						
HDA*	Lugar de medición					Promedio
	1 (inicio bolsa)	2	3	4	5 (cierre bolsa)	
30	50	200	130	60	210	130
48	50	100	100	100	110	92
54	100	200	200	150	200	170
125	100	200	200	150	200	170
144	50	30	25	25	30	32
168	50	25	10	25	30	28

*HDA = horas desde aplicación

En el tratamiento de Fosfina con dosificación a la carga (Fosfina 1), se utilizó una dosis elevada (2 g PH_3 /t) que correspondería a una concentración teórica de más de 1400 ppm en un ambiente completamente hermético (Cardoso *et al*, 2009). Sin embargo, la concentración de PH_3 dentro de la bolsa no alcanzó la ct – producto objetivo de control (200 ppm durante 5 días), en ninguno de los sitios de medición.

Según Banks (1986) el comportamiento de los gases en granos almacenados ocurre a tres niveles de organización: escala molecular donde existe una interacción partícula a partícula entre el fumigante y el grano; escala granel donde la distribución del gas dentro de la masa de granos tiene que ver con los espacios intersticiales entre granos y escala de silo donde se cuentan las pérdidas de gas a la atmósfera. Este mismo autor también establece que la tasa de toma o liberación de un gas en el grano puede deberse a fenómenos de difusión o a reacciones de superficie con los constituyentes del grano (Banks, 1990), como lo es la sorción. Estos fenómenos son los que se dan inicialmente para Fosfina y son la explicación de la caída en la concentración del gas que se dio a las 48 h desde la aplicación. La concentración del

fumigante en el espacio poroso, ascendió y alcanzó las 200 ppm y se mantuvo solo durante 71 h. Si bien se alcanzó la concentración objetivo de control, ésta no se pudo mantener el tiempo requerido de 5 días.

La capacidad sorbente de los granos varía dependiendo de características de superficie del grano. Por ejemplo, Berck (1968, citado por Banks, 1986), establece que la sorción irreversible de la Fosfina está relacionada con el contenido de proteína y cenizas de la superficie del grano. Por su parte, Reddy *et al.* (2007), relacionan las altas sorciones con el contenido de sílice de la superficie en cuestión (arroz con cáscara), al contenido de aceite, en el caso de oleaginosas (maní, girasol) y también al contenido de fibras del pericarpio (cardamomo). Teniendo en cuenta lo anterior, estos autores, clasifican al girasol dentro del grupo de granos extremadamente sorbentes. Rajendran y Muralidharan (2001), en su trabajo en arroz con cáscara (también dentro de los muy sorbentes según la clasificación de Reddy *et al.*; 2007), atribuyen la disminución en la concentración del gas Fosfina al fenómeno de sorción, en primer lugar y en segundo término a fugas por problemas de hermeticidad. Dichos autores atribuyen el fenómeno a la estructura sinuosa de las cáscaras, que facilita la sorción física y también al contenido de sílice (un 20% del peso total del grano). Considerando lo anterior, Osma *et al.* (2007), utilizaron la cáscara de las semillas de girasol como bioadsorbentes, para remover de soluciones acuosas aniones sintéticos residuos de colorantes industriales. En su trabajo, estos autores, caracterizaron a las cáscaras de girasol, de la siguiente manera: 31,9 % de celulosa, 29,3% de lignina, 27,2% de pentosan; área de superficie media = 1,55 cm² y superficie promedio del área de poro = 244,98 μm².

Esto explicaría por qué la concentración de PH₃ no se mantuvo en 200 ppm solo durante horas. El fumigante quedó adsorbido a la semilla y no libre en los espacios intersticiales de la masa de granos, donde tiene su acción insecticida.

Otros autores, relacionan la sorción positivamente con la temperatura del grano y el contenido de humedad y, negativamente con la dosis de Fosfina aplicada (Ridley *et al.*, 2011). De acuerdo a lo anterior, para un eficiente control de insectos en girasol la dosis de Fosfina a aplicar debería ser de 2 a 3 veces mayor que la que normalmente se aplica para trigo o maíz. Tal situación está de acuerdo a lo que proponen Rajendran y Muralidharan (2001), para arroz con cáscara, quienes en su trabajo concluyeron que es necesario incrementar la dosis de aplicación para compensar la sorción. Este es un importante punto a considerar en el manejo de plantas de acopio a fin de realizar

fumigaciones eficaces y destaca la importancia de medir concentraciones durante los tratamientos para garantizar control.

En este silo bolsa donde la modalidad de dosificación fue durante la confección de la bolsa (“a la carga”), luego se repitió la fumigación con PH_3 bajo la modalidad “tradicional” (tratamiento Fosfina 3).

2) Eficiencia en el Control de insectos

Pese a que no se alcanzó la ct - producto objetivo de control, se encontró que hubo efecto del tratamiento sobre la proporción de individuos muertos ($p < 0.01$), alcanzándose el 100% de mortalidad.

En este ensayo solo se experimentó con adultos, que son más susceptibles que otros estadios (huevos y pupas) a la PH_3 (Winks; Ryan, 1990 citados por Rajendran, 2000), pudiendo atribuirse a esta situación el control tan eficiente alcanzado. Por lo anterior se desprende que los resultados no pueden ser extrapolados a los otros estadios (huevos, larvas y pupas). Así mismo, podría establecerse que si la población objetivo de control estuviera formada solo por adultos, dosis más bajas y / o periodos más cortos de exposición, serían suficientes para alcanzar un control eficiente.

B) Tratamiento de control con PH_3 : Fosfina 2 y Fosfina 3

En las Tablas 21 y 22 se presentan las mediciones en las bolsas sin y con aplicación previa de PH_3 , y la evolución de la concentración de Fosfina en ppm.

Tabla 21. Concentración de PH_3 en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo luego de la aplicación tradicional (tratamiento Fosfina 2: sin aplicación previa).

Concentración PH_3 [ppm]						
HDA*	Lugar de medición					Promedio
	1**	2	3	4	5	
24	1600	100	100	100	100	400
72	1964	764	400	400	200	746
120	1085	770	600	700	300	691
168	633	400	400	400	200	407
192	100	100	200	100	100	120

*HDA = horas desde aplicación

**1 y 3 puntos de aplicación de pastillas, 2 y 4 sitios entre dos puntos de aplicación, 5 cierre de la bolsa

Tabla 22. Concentración de PH₃ en los diferentes sitios de medición y a través del tiempo luego de la aplicación (tratamiento Fosfina 3: reaplicación).

Concentración PH ₃ [ppm]						
HDA*	Lugar de medición					Promedio
	6**	7	8	9	10	
24	1000	150	100	25	50	265
72	2218	727	500	400	200	809
120	861	611	400	500	100	494
168	633	257	400	500	150	388
192	489	318	200	220	200	285

*HDA = horas desde aplicación

**6 y 8 puntos de aplicación de pastillas, 7 y 9 sitios entre dos puntos de aplicación, 10 cierre de la bolsa

La concentración objetivo de control de 200 ppm, se alcanzó en ambas bolsas a los 3 días (72 HDA) desde la aplicación. En el tratamiento tradicional sin aplicación previa (Fosfina 2), se mantuvo dicha concentración hasta los 7 días desde la aplicación (168 HDA) inclusive. En el caso del tratamiento de reaplicación (Fosfina 3), dicha concentración objetivo permaneció hasta las 192 HDA (8 días desde la aplicación), inclusive. En ambos casos entonces, se alcanzó la ct - producto objetivo de 200 ppm de PH₃ durante 5 días. Se destaca que en el silo bolsa donde se reaplicó PH₃ (Fosfina 3), la concentración del fumigante a las 192 h (8 días) desde la aplicación, fue superior a la alcanzada en el silo bolsa sin tratamiento previo (Fosfina 1).

En la bolsa sin aplicación previa, a las 24 horas desde aplicación (HDA) en el lugar de aplicación (sitio1), se observó una alta concentración de Fosfina. En dicho sitio se alcanzó una concentración máxima a las 72 HDA y luego comienza a caer. Esta tendencia se manifestó también en los otros lugares de medición aunque con menores valores en la concentración de Fosfina. Esta bolsa registró, en promedio para todas las HDA –excepto en 192 HDA-, concentraciones de gas Fosfina superiores a la de control objetivo.

Por otro lado, en la bolsa con reaplicación de PH₃, las mediciones realizadas a partir de las 72 HDA arrojaron valores superiores a los de la bolsa que no tuvo aplicación previa. En el tratamiento Fosfina 3, a partir de valores máximos en la concentración (2218, 727, 500, 400 y 200 ppm respectivamente, para cada sitio de medición) alcanzados a los 3 DDA, la concentración comenzó a descender pero siempre se mantuvo por sobre la dosis de control objetivo.

Finalmente aún a las 192 HDA en todos los puntos de medición se alcanzó y superó la dosis objetivo. Esta bolsa registró, en promedio para todas las HDA,

concentraciones de gas Fosfina superiores (entre 65 y 609 ppm) a la de control objetivo.

Dado que la cáscara de la semilla de girasol tiene gran capacidad sorbente (Reddy *et al.*; 2007), en la bolsa sin aplicación previa, el producto habría quedado adsorbido a la semilla y no libre en los espacios intersticiales de la masa de granos, por lo que la concentración medida fue menor que en la otra bolsa. En cambio en la bolsa, que ya tenía una aplicación previa de Fosfina, la capacidad de sorción de las semillas de girasol estaba en parte cubierta (cierta proporción de los lugares con capacidad sorbente estaban ya ocupados por la aplicación anterior), dejando mayor cantidad de gas libre. Lo encontrado en el presente trabajo, coincide con lo propuesto por Wang *et al.* (2006) para arroz con cáscara, ellos establecen que la sorción es la principal causa de pérdida de Fosfina, sobretodo en granos que no fueron previamente fumigados.

Como se mencionara, la sorción de PH_3 está positivamente relacionada tanto con la temperatura como con el contenido de humedad del grano y negativamente con las fumigaciones previas (Reddy *et al.*; 2007) y con las dosis aplicadas (Ridley *et al.*, 2011). Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Reed y Pan (2000) en trigo. Por su parte, Sato y Suwanai (1974; citados por Daghish; Pavic, 2008) establecen que la sorción de PH_3 por semillas de trigo se incrementa en el tiempo hasta que se alcanza un equilibrio de sorción. Dicho equilibrio podría estar dado cuando los poros de la matriz de los granos quedan saturados de las moléculas del gas en cuestión. De acuerdo con esto, Daghish y Pavic (2008), en su trabajo, alcanzan el límite de sorción de Fosfina, en semillas de trigo que fueron fumigadas previamente, situación contraria se da en las semillas que no recibieron aplicación de PH_3 . Por otro lado estos autores, concluyen que el fenómeno de sorción en trigo tiene poco impacto en la concentración final de Fosfina. Vale agregar que los granos de trigo son clasificados como poco sorbentes por Reddy *et al.* (2007).

En el presente ensayo, la sorción sería un proceso de alto impacto, tal como se observó en los valores hallados en la bolsa con reaplicación, en la primera aplicación.

En todos los casos (bolsas con y sin aplicación previa), al igual que lo encontrado por Wang *et al.* (2006), la concentración de fosfina ascendió hasta alcanzar un punto máximo, en promedio a las 72 HDA (3 días) y luego comenzó a descender. En el trabajo citado, se registró un lento pero continuo ascenso en la concentración de fosfina, llegando al máximo a los 6 días desde la aplicación, esta diferencia se debe a la doble capa que debió atravesar el gas fosfina desde el sitio de aplicación al punto de medición.

1) Eficiencia de Control de insectos

Se encontró que hubo efecto de los tratamientos sobre la proporción de individuos muertos ($p < 0.01$), alcanzándose el 100% de mortalidad de adultos para todas las especies tanto en los tratamientos con y sin aplicación previa.

Como ya se mencionara, esto pudo estar influenciado por el estadio del insecto.

IV) Ensayo de fumigante Dióxido de carbono (CO_2)

A) Evaluación de hermeticidad en bolsa plástica

Como se mencionara en materiales y métodos, se realizó el test de hermeticidad en 2 bolsas en la planta de Cargill, Quequén, y luego se repitió en una de las bolsas a la que se le practicó un orificio de 5 mm de diámetro. Los silo bolsa fueron confeccionadas para este tratamiento en abril de 2011 y el test se realizó en octubre de 2011 (bolsas 2011, Tabla 23).

Tabla 23. Tiempo de caída de presión [seg] en un rango de -400 a – 200 Pa, para distintas bolsas

TRATAMIENTO	TIEMPO DE CAÍDA [SEG] DE PRESIÓN EN UN RANGO DE -400 - 200 PA
Bolsa 1	49
Bolsa 2	44
Bolsa 2 + perforación de 5 mm diámetro	40

Como ya se describiera previamente, se realizó un nuevo silo bolsa de girasol (bolsa 2012) para este ensayo en la planta de acopio de la firma Scorciello y Gallela, Balcarce. Se hizo el test de hermeticidad al inicio (09/10/2012) y al final del p. e. (01/11/2012), el resultado se presenta en la Tabla 24.

Tabla 24. Tiempo de caída de presión [min] en un rango -400 a – 200 Pa, al inicio y al final del tratamiento

MOMENTO DE REALIZACIÓN	TIEMPO DE CAÍDA [MIN] DE PRESIÓN EN UN RANGO DE - 400 - 200 PA
Inicio (9 de oct)	46,4
Fin (1 de nov)	20,8

En la bolsas 2011, los resultados obtenidos en el test de hermeticidad, mostraron un tiempo de caída de la presión a la mitad de su valor inicial, menor a los 3 min requeridos para una fumigación eficiente. Además, se observó que roturas en la superficie del plástico, como el orificio de 5 mm realizado, tuvieron efecto sobre dicho

tiempo, reduciendo su valor. El resultado obtenido en el test posiblemente se debió a que luego de 6 meses de confeccionadas las bolsas, el plástico se deterioró. Además, las malas condiciones del terreno (malezas lignificadas y de tallo duro que pudieron romper la base del silo bolsa), sumado al incorrecto cierre del extremo de la bolsa, afectaron negativamente la hermeticidad del sistema.

En el silo bolsa confeccionado para el tratamiento con CO₂ en octubre 2012, los test de hermeticidad realizados al inicio (9/10/2012) y al final (01/11/2012) del p.e., mostraron que el tiempo de caída de la presión a la mitad de su valor inicial fueron de 46 y 20 minutos, respectivamente (Tabla 24). Esto demostró que las tareas de preparación del terreno realizadas previo a la confección de la bolsa, fueron efectivas para evitar que tanto las irregularidades del suelo como así también pequeñas rocas, residuos de cultivos anteriores o malezas emergentes perforen la bolsa comprometiendo su hermeticidad. Además, el termosellado de los extremos de la bolsa demostró ser la mejor forma de sellado para obtener un alto nivel de hermeticidad. Estas observaciones están de acuerdo con lo reportado por Cardoso *et al.*, (2012) quienes evaluaron dos niveles de sellado (termosellado y convencional) y dos niveles de condición de suelo respecto al riesgo de ruptura de bolsa (bajo y alto). Estos autores encontraron una correlación positiva entre las buenas técnicas de sellado de las bolsas (como termosellado), la buena preparación del suelo (ambas prácticas llevan a la preservación de la integridad física de las bolsas), y el nivel de hermeticidad. Además, el cerco perimetral con alambrado eléctrico resultó efectivo para mantener la integridad física de la bolsa, ya que evitó daños causados por animales (perros, zorros, roedores) y no se documentó ninguna rotura durante el transcurso del ensayo. Si bien el nivel de hermeticidad de la bolsa 2012 decreció durante el tratamiento, el valor del tiempo de caída de la presión a la mitad de su valor inicial se mantuvo por encima de los 3 min, tomado como valor de referencia para poder implementar un tratamiento de atmósfera controlada (Tabla 13). Dicha disminución en la hermeticidad al finalizar el tratamiento se puede adjudicar a la suma de pequeñas microfiltraciones de los varios sitios de muestreo, purgado e inyección de gas en la bolsa, como así también de las microperforaciones de los puntos de medición de concentración de gases, que pese a que fueron sellados, el riesgo de microfugas está siempre latente.

Se puede observar que, mientras el tiempo de caída de presión en las bolsas 2011 en el rango de -400 a -200 Pa, no superó los 50 segundos, en la bolsa 2012 este

tiempo se prolongó más de 30 min al inicio del tratamiento y sobre los 20 min casi 2 meses después (Tablas 23 y 24).

B) Evolución CO₂ en la fase de purgado

El CO₂ inyectado difundió desde el punto de inyección (centro de la bolsa) hacia los extremos a medida que desplazó al O₂. Tal como señala Milanésio (2010), a mayor distancia del punto de inyección, mayor tiempo para alcanzar una concentración de CO₂ ≥ 80% (Figuras 13 y 14).

La inyección comenzó a las 11:05 h y finalizó a la 13:30 h, demorando un tiempo total de 2 h 15 min.

En la Figura 31 se muestran las mediciones de CO₂ realizadas a los 3, 7 y 11 m desde el punto de inyección, en el lado anterior derecho del silo bolsa y en el punto opuesto de la inyección, 3, 7 y 11 m en el lado posterior izquierdo (Figura 32). Se puede observar que en los sitios más cercanos al punto de inyección (3 m lado anterior derecho y punto opuesto a la inyección y 3 m del lado posterior izquierdo), se alcanzó la concentración objetivo (90% de CO₂) antes que en los otros puntos de medición (lugares en el silo bolsa).

A los 3 m del punto de inyección se llegó al 90% de concentración a los 48 min del inicio del purgado. Por su parte el punto de medición 11 m (11 metros desde el punto de inyección, muy cercano al final de la bolsa), no alcanzó la concentración objetivo de 90% de CO₂ durante la fase de inyección. Sin embargo, como el resto de la bolsa registraba valores entre 90 y 100% y la concentración de CO₂ en el aire purgado tenía una concentración de 75,2%, se decidió concluir la fase de purgado. Probablemente la concentración de CO₂ en el punto 11 no incrementaba debido a algún tipo de canalización interna del flujo de gas, desviándose directamente hacia las aberturas de purgado. Se especuló que, una vez sellada la bolsa, el gas difundiría desde el resto de la bolsa hasta el punto de medición 11 incrementando su concentración hasta los valores deseados (Figura 31).

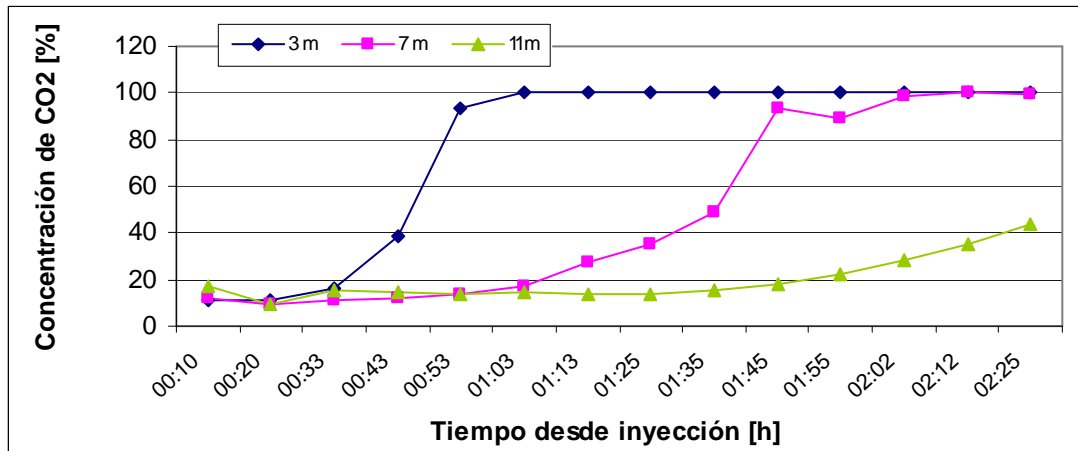


Figura 31. Evolución de la concentración del CO₂ en la fase de purgado para cada uno de los puntos de medición en el lado anterior derecho del silo bolsa.

De la misma forma, en el lado posterior izquierdo de la bolsa, en el punto opuesto a la inyección y a los 3 m se alcanzó la concentración objetivo luego de 43,2 min, mientras que a los 7 m tardó 1h 7,8 min y a los 11 m 2h 15 min (Figura 32).

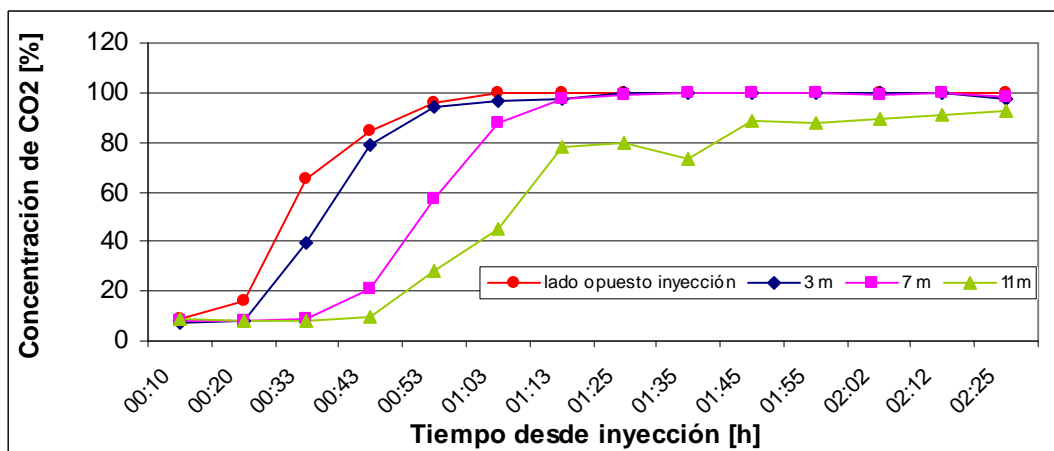


Figura 32. Evolución de la concentración del CO₂ en la fase de purgado para cada uno de los puntos de medición en el lado posterior izquierdo del silo bolsa.

La fase de purgado se dio por concluida a las 2h 15 min de comenzada la inyección, habiéndose consumido 220 kg de CO₂. La cantidad utilizada superó a la calculada en 22% (aproximadamente 180 kg).

En el lado anterior derecho se tardó 2 h 25 min para alcanzar una concentración mínima de 80%, considerando los puntos 3 y 7, ubicados a 3 y 7 m desde el punto de inyección, respectivamente. Por otro lado, en el lugar 11 m (extremo de la bolsa cerca del tubo de purgado), no se alcanzó la concentración de 80% de CO₂, el valor más alto de CO₂ fue de 79,2 % CO₂ y se alcanzó recién a las 2h 48 min (Figura 31).

En cambio, en el lado posterior izquierdo (al otro lado del punto de inyección) se alcanzó la concentración objetivo de control (80 % CO₂) en todos los puntos de medición, a 1h 13 min desde el comienzo de la inyección.

El tiempo total de inyección para lograr en la totalidad de la bolsa fue de 2 h 25 min, sin considerar el punto 11 m del lado anterior derecho.

Considerando la cantidad de CO₂ consumida (220 Kg) y el tiempo total de inyección (2 h 25,2 min), en este ensayo se logró una tasa de inyección de 91 kg/h. Esta tasa resulta inferior a la lograda por Milanesio (2010) en silo bolsa de trigo (143 kg/h). Si bien en el ensayo mencionado no se midió hermeticidad, esta podría no ser la adecuada ya que se hace referencia a posibles perforaciones en la base de la bolsa y, además, no se tomaron los recaudos previos referidos a la preparación del terreno.

C) Eficiencia de purgado

Eficiencia de purgado (EP)

$$EP [\%] = [CF * VAI / Vg] * 100 = [0,9 * 62,5 \text{ m}^3 / 111,3 \text{ m}^3 \text{ CO}_2] * 100 = \mathbf{50,5\%} \quad (5)$$

Donde CF es la concentración final del CO₂, en decimales, VAI es el volumen del aire intergranario en [m³] (Eq 2) y VG es el volumen inyectado de gas [m³].

La eficiencia de purgado resultante fue 20% menor que la utilizada en el cálculo teórico inicial (0,59) y que se basó en el trabajo previo de Milanesio (2010).

D) Evolución CO₂ en fase de mantenimiento

En las Figuras 33 y 34 se presenta la evolución de la concentración de CO₂ en el lado anterior derecho y posterior izquierdo de la bolsa, respectivamente.

En ambas gráficas se puede observar que luego de lograr la concentración objetivo durante la etapa de purgado (90% CO₂), hubo una baja en la concentración del CO₂ hasta aproximadamente 80%. Esto se debe en su mayor parte, a la capacidad adsorptiva del CO₂ por parte del grano, tal como lo explica Navarro (1997), la porción de un gas es retenida por una fase sólida (grano) y quita moléculas del espacio libre, lo que lleva a una disminución en la concentración del gas (presión parcial) en dicho espacio libre (Figura 35).

La velocidad de adsorción y la cantidad máxima de CO₂ adsorbido, varían con la especie de grano; así por ejemplo, 50 – 60 % de la adsorción máxima se alcanza en las primeras 4 y 6 horas en el maní y el arroz, respectivamente. Tanto el maní como la soja y el sésamo son considerados buenos adsorbentes mientras que el arroz, trigo y

harinas, no lo son tanto. La cantidad de CO₂ adsorbido depende también de la temperatura (mayor adsorción a menor temperatura) y de la composición del grano. Así por ejemplo, los carbohidratos (azúcares, celulosa y almidón) no son buenos absorbentes del gas (Yamamoto y Mitsuda, 1980). En este sentido, Cofie-Agblor *et al.* (1998), encontraron que la colza alcanzó la sorción de equilibrio más rápido que el trigo, cebada y avena, y establecieron que la tasa de difusión del CO₂ dentro de las semillas estaba influenciado por el contenido de aceite de las mismas.

En su trabajo, Cofie-Agblor *et al.* (1995), sobre trigo a 30 °C, alcanzaron la sorción de equilibrio a las 60 h. En cambio, en el presente trabajo sobre semillas de girasol, se alcanzó el equilibrio a las 26,4 h a una temperatura en el centro de la bolsa de 18,3 °C y 15, 6 °C (para el lado derecho e izquierdo, respectivamente).

Parte del CO₂ comenzó a salir de la bolsa debido a la permeabilidad de la membrana plástica y a microroturas de la bolsa. Sin embargo la concentración del gas no decreció en el interior de la bolsa por cierto tiempo. Esto podría deberse a que el grano empezó a “ceder” al aire intergranario el CO₂ sorbido, manteniendo una concentración cercana a 80%, para finalmente comenzar a caer a partir de las 285 h en el lado anterior derecho y 213 h en el posterior izquierdo. Esto se diferencia de lo encontrado por Milanesio (2010) en donde la concentración de CO₂ cayó rápidamente, a valores inferiores al 40% a las 80 y 10 h (1 y 3 m desde el punto de aplicación, respectivamente) en una sección de la bolsa, mientras que en la otra sección de la bolsa, la concentración de CO₂ también cayó a las 100 h, a valores del 40 % (1 y 3 m desde el punto de inyección) y 60 % (10, 15 y 20 m desde el punto de inyección). Este autor lo atribuye a algún problema en la hermeticidad de la bolsa.

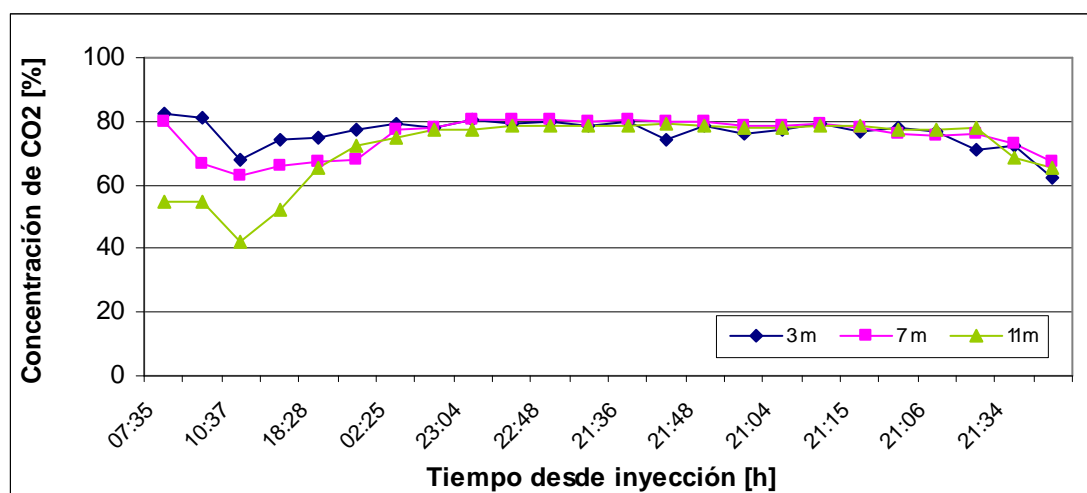


Figura 33. Evolución de la concentración del CO₂ en la fase de mantenimiento, para cada uno de los puntos de medición, lado anterior derecho.

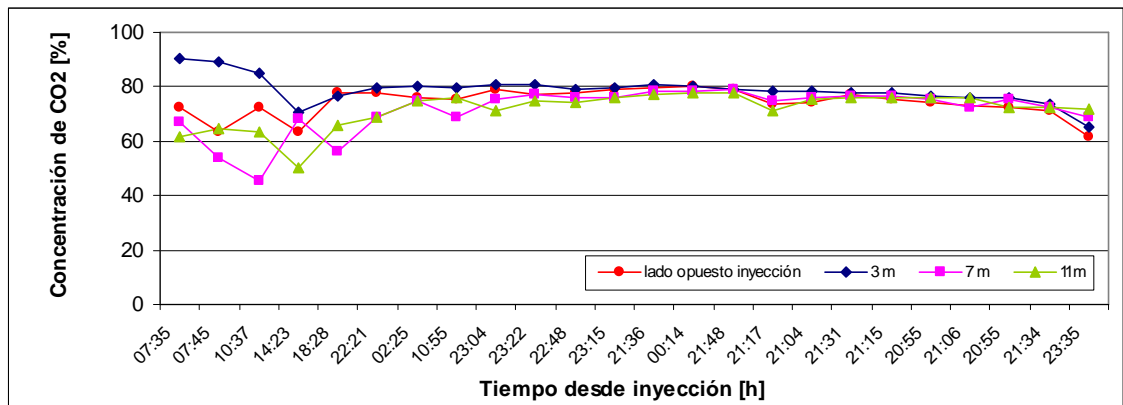


Figura 34. Evolución de la concentración del CO₂ en la fase de mantenimiento, para cada uno de los puntos de medición, lado posterior izquierdo.



Figura 35. Vista del extremo del silo bolsa. El dióxido de carbono queda adsorbido a la matriz sólida (grano) dejando menos moléculas en el espacio libre y generando una depresión en el interior de la bolsa hermética.

E) Evolución de la ct – producto tratamiento con CO₂

En las Figuras 36 y 37 se presenta la evolución de la relación ct - producto en el lado anterior derecho y posterior izquierdo de la bolsa tratada con CO₂, respectivamente.

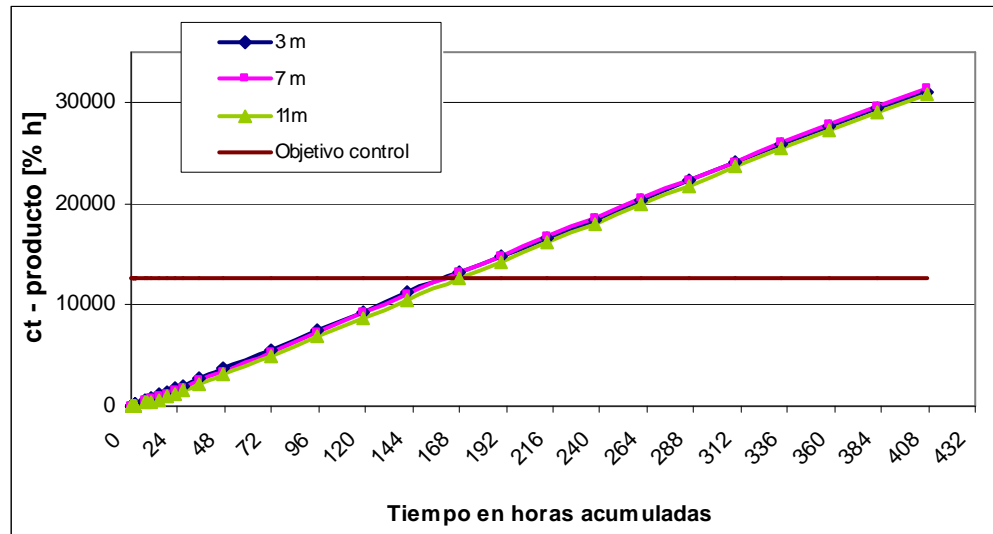


Figura 36. Evolución de la relación ct - producto del tratamiento con CO₂ para cada uno de los puntos de medición del lado anterior derecho del silo bolsa.

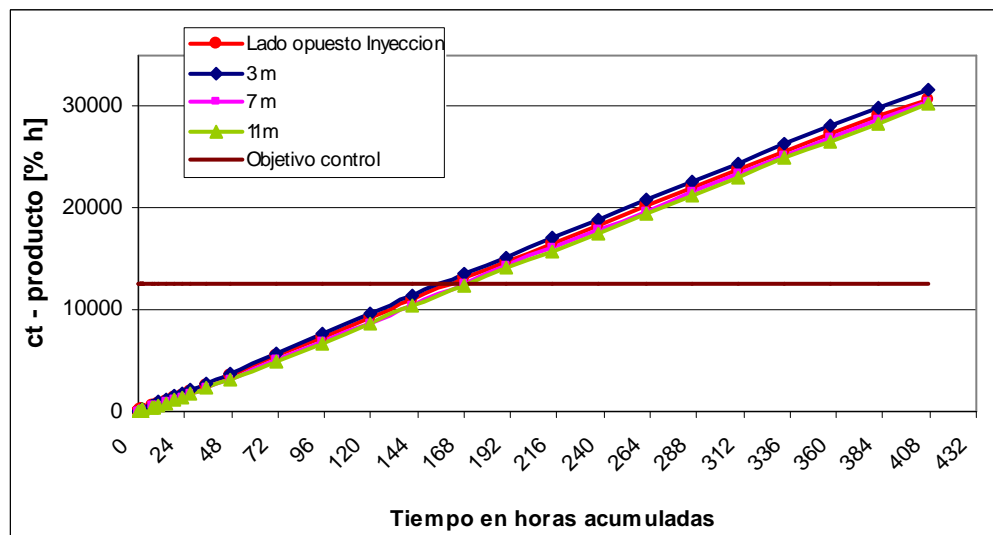


Figura 37. Evolución de la relación ct - producto del tratamiento con CO₂ para cada uno de los puntos de medición de lado posterior izquierdo del silo bolsa.

A las 168,2 h desde la inyección se alcanzó el umbral de control de la ct - producto de 12600 % h en todos los puntos de medición a ambos lados de la bolsa, registrando valores de 13439 % h (punto 7m, lado anterior derecho) y 13456 %h (puntos opuesto a inyección y 3m, lado posterior izquierdo), mientras que en el punto de inyección la ct - producto fue de 12514 %h. A partir de dichas horas acumuladas (168,2), la ct - producto se mantuvo sobre el umbral de control el resto del p.e. Esto aseguraría control total de todas las especies y estadios de insectos.

CONCLUSIONES

1) Se rechaza la primera hipótesis planteada ya que si bien se registró un patrón diferencial de temperatura y humedad entre la capa más externa y las internas del grano almacenado en silo bolsa, no se afectó de manera diferente la persistencia de los insecticidas no fumigantes evaluados.

2) Se acepta la segunda hipótesis planteada, ya que a los 180 días desde la aplicación, tanto DDVP como Pirimifos mostraron residuos por debajo del LMR para Argentina pero aún estuvieron por encima del LMR establecido por UE.

Comentarios complementarios

Los resultados de esta tesis y de las conclusiones emanadas tienen validez especialmente en el rango de condiciones climáticas, tipo y características de grano y características de los silos y bolsas considerados en el trabajo.

En el presente trabajo se evaluó la eficacia de control de PH_3 (fumigante) y de tres no fumigantes (DDVP, Deltametrina sinergizada con butóxido de piperonilo y Pirimifós), sobre artrópodos plaga de girasol (*Tribolium castaneum*, *Criptomolestes ferrugineus*, *Rhizopertha dominica* y *Sitophilus* sp), en la etapa de almacenaje en silo bolsa. También se evaluó la metodología de aplicación del fumigante CO_2 .

Se observó que el gas Fosfina logra el 100% de control de adultos de las especies mencionadas, cuando se alcanza la $\text{ct} - \text{producto objetivo} = 200 \text{ ppm}$ durante 5 días.

Se observó que para la PH_3 , los aquenios de girasol (cáscara + grano), tienen una alta adsorción del gas dejándolo menos disponible en el espacio intersticial. Esta observación es importante de considerar en la práctica al momento de realizar una fumigación. Por tanto, es necesario tener en cuenta el tipo de grano que se va a fumigar al momento de definir la dosis a aplicar.

El test para medir la hermeticidad de la bolsa, test de caída de presión, demostró ser una herramienta muy útil como indicador del estado de la bolsa, previo a la realización de una fumigación. Se observó que mínimas roturas en la superficie del plástico rompen la hermeticidad y dejan impracticable la aplicación de fumigantes (en especial para las atmósferas modificadas). Se constató que prácticas previas a la confección de la bolsa, como el emparejado del terreno, la eliminación de piedras, ramas y malezas, como así también el termosellado de los extremos y la colocación de alambrado perimetral, ayudan a la preservación de la hermeticidad de la bolsa.

Se evaluó la hermeticidad de los silos y se verificó que fue posible obtener el nivel de hermeticidad suficiente como para realizar fumigaciones con CO_2 y PH_3 eficientes.

Se midió la ct – producto de los fumigantes PH_3 y CO_2 . Se observó que para el CO_2 se logró mantener la concentración requerida para el efectivo de control = 90%. A su vez, se pudo mantener la ct – producto umbral de control = 12600 % h durante todo el p.e. (15 días). Para este fumigante también se observó sorción por parte del grano. Se constató que el silo bolsa, tomando los recaudos necesarios para mantener su hermeticidad, es un sistema de almacenamiento adecuado y económico para implementar el control de insectos con atmósferas controladas (CO_2).

Se evaluó la eficacia de control de tres insecticidas no fumigantes: un piretroide (Deltametrina + butóxido de piperonilo) y dos fosforados (DDVP y Pirimifos). Los productos evaluados difieren en residualidad y poder de volteo. El DDVP logra el 100% de control inmediato (0 DDA) pero pierde efectividad a partir de los 30 DDA. La Deltametrina y el Pirimifos, se comportan de forma similar y las variaciones que presentan son por efecto diferencial sobre las distintas especies de insectos. Ambos productos logran 100% de control en más tiempo de exposición que el DDVP y su poder biocida es más prolongado.

Por otro lado las especies insectiles evaluadas no responden igual a los insecticidas, por lo que, según el objetivo de manejo, al momento de decidir realizar un control químico de insectos, se debe considerar la especie plaga como así también características de los no fumigantes como poder de volteo y residualidad.

Se plantea para futuros trabajos en mortalidad de insectos, considerar la realización de tantas cámaras de tratamiento como DDI se consideren medir, a fin de disturbar lo menos posible y evitar así influir en la mortalidad. A fin de descartar una posible interacción entre especies, se deberían hacer cámaras de tratamiento diferencial para cada especie.

Se determinaron trazas de insecticida en los granos de girasol tratados. No se observaron diferencias entre estratos, por lo que ni la T^0 ni la H^0 diferencial afectó la degradación de las moléculas insecticidas.

En el caso de los no fumigantes, aún a los 180 DDA se detectaron trazas de insecticida que están por sobre los límites fijados por los organismos internacionales. Esto podría afectar el comercio internacional de granos y aceites.

BIBLIOGRAFÍA

- ABADÍA B.; BARTOSIK, R. 2013. Manual de buenas prácticas en poscosecha de granos. Ediciones INTA. 194 p.
- ADAM, B.; SIAPLAY, M.; FLINN, P.; BRORSEN, B.; PHILLIPS, T. 2010. Factors influencing economic profitability of sampling – based integrated pest management of wheat in country elevators. *J. Stored Prod Res* 46: 186 – 196.
- AFRIDI, I.; PARVEEN, Z.; ZAFAR MASUD, S. 2001. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage. *J. Stored. Prod. Res.* 37:199 - 204.
- AHMED, H. 1983. Losses incurred in stored food grains by insect pest – A review. *Pakistan, J. Agric. Res.*, 4 (3):198 - 207.
- ANASTASSIADES M., LEHOTAY S.J., STAJNBAHER D. AND SCHENCK F.J. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC*, 86 (2): 412-431.
- ANNIS, P. 1998. Planning the key to effective fumigation. *CSIRO. FARMING AHEAD* No. 82 - October.
- ANNIS, P.; MORTON, R. 1997. The Acute Mortality Effects of Carbon Dioxide on Various Life Stages of *Sitophilus oryzae*. *J. Stored Prod. Res.* 33 (2): 115 - 124.
- AOAC. 2007. Official method 2007.01. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate. [en línea] http://www.weber.hu/PDFs/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf. [consulta Noviembre 2013].
- ARTHUR, F. 1994. Efficacy of Unsynergised Deltamethrin and Deltamethrin + Chlorpyrifos-methyl Combinations as Protectants of Stored Wheat and Stored Corn (Maize). *J. Stored Prod. Res.* 30 (1):. 87 - 94.
- ARTHUR, F. 1996. Grain protectants: Current status and prospects for the future. *J. Stored Prod Res* 32(4): 293 – 302.
- ASAGIR. 2013. Calidad de Producto. Mercado. [en línea] http://www.asagir.org.ar/calidad_producto.asp. [consulta Abril 2013].
- ATHANASSIOU, C.; PAPAGREGORIOU, A.; BUCHELOS, C. 2004. Insecticidal and residual effect of three pyrethroids against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on stored wheat. *J. Stored Prod. Res.* 40: 289 – 297.
- BALINOVA, A.; MLADENOVA, R.; OBRETENCHEV, D. 2006. Effect of grain storage and processing on chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl residues in post-harvest-treated wheat with regard to baby food safety requirements. *Food Additives and Contaminants* 23 (4): 391 – 397.
- BALINOVA, A.; MLADENOVA, R.; SHTEREVA, D. 2007. Study on the effect of grain storage and processing on deltamethrin residues in post-harvest treated wheat with regard to baby-food safety requirements. *Food Additives and Contaminants* 24 (8): 896 – 901.
- BANKS, H.J. 1986. Sorption and Desorption of Fumigants on Grains: Mathematical Descriptions. In: *Pesticides and Humid tropical Grain Storage Systems. Proceedings of International Seminar, Manila, Philippines.* Eds. Champ, B.R. and Highley, E. Australian Centre for International Agricultural Research, Canberra. pp 179 - 193.

- BANKS, H.J. 1990. Behaviour of gases in grain storages. In: Fumigation and Controlled Atmosphere Storage of Grain, Proceedings of International Conference, Singapore. Eds. Champ, B.R.; Highley, E. and Banks, H.J. Australian Centre for International Agricultural Research, Canberra. pp 86 - 107.
- BANKS; ANNIS, P. 1990. Comparative advantages of high CO₂ and low oxygen types of controlled atmospheres for grain storage. In: Food Preservation by Modified Atmospheres. M. Calderon and R. Barkai-Golan, Eds. CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 93 – 122.
- BARTOSIK R. 2012. The grain that better is stored is the dry, cool and clean, Red Agroactiva. [en línea] <http://www.cadena3.com/contenido/2012/01/05/72226.asp>. [consulta Noviembre 2012].
- BARTOSIK, R.; RODRÍGUEZ, J.; CARDOSO, L. 2008. Storage of corn, wheat, soybean and sunflower in hermetic plastic bags. Proceedings del International Grain Quality & Technology Congress, 15 al 18 de Julio , Chicago, USA. pp. 1 - 13
- BARTOSIK, R.; RODRIGUEZ, J; MAIER D. 2001. Effects of CO₂ dosage and exposure time on the mortality of adult and immature stages of Sitophilusoryzae. ASAE Paper No. 01-6110, St. Joseph, MI 49085-9559: ASAE. 9 p.
- BEDMAR, F. 2009. Persistencia, adsorción y transporte de Acetoclor, Atrazina y S-Metolacoloro en horizontes superficiales y sub-superficiales de dos Argiudoles Típicos. Tesis de Doctorado en Ciencias Agrarias, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata. Balcarce, Argentina. 160 p.
- BEULKE, S.; BROWN, C. 2001. Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modeling. Biol Fertil Soils 33:558–564.
- BELL, C.H. 2000. Fumigation in the 21st century. Crop Protection 19: 563 - 569.
- CARDOSO, L; BARTOSIK, R.; CAMPABADAL, C.; DE LA TORRE, D. 2012. Air-Tightness level in hermetic plastic bags (silo – bags) for different storage conditions. (Eds) Navarro, S; Banks HJ; Jayas, DS; Bell CH; Noyes RT; Ferizli, AG; Emerkci, M; Iskber, AA; Alagusundaram, K. In: Proceedings of the 9 th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, 15 al 19 de Octubre, Antalya, Turquía. pp. 1 – 8.
- CARDOSO, L; BARTOSIK, R.; MILANESIO, D. 2009. Phosphine Concentration Change During Fumigation in Hermetic Plastic Bags. International Commission of Agricultural and Biological Engineers, Section V. Conference “Technology and Management to Increase the Efficiency in Sustainable Agricultural Systems”, Rosario, Argentina. 1-4 September. pp. 1 – 19.
- CARDOSO, ML, BARTOSIK, RE, RODRIGUEZ, JC. 2010. Manejo y monitoreo de los granos en silo bolsa. [en línea] [http://www.silcheck.com/blog/uploads/Silcheck en el Quintal.pdf](http://www.silcheck.com/blog/uploads/Silcheck%20en%20el%20Quintal.pdf). [consulta en Noviembre 2012].
- CARPANETO, B. 2010. Caracterización y manejo integrado de plagas en granos almacenados (Phylum: Artropoda). Trabajo de monografía para optar por el grado de Especialista en Producción Vegetal. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata. Balcarce, Argentina. Febrero de 2010. 152 p.
- CASAFE. 2009. Guía de productos fitosanitarios para la República Argentina. Tomo I. Buenos Aires, Argentina, 983 p.

- CASAFEa. [en línea] <http://www.casafe.org.ar/pdf/Manejo%20de%20Aguas.pdf>. [consulta noviembre 2012].
- CASAFEb. [en línea] <http://www.casafe.org.ar/fitosanitarios.php>. [consulta noviembre 2012].
- CASINI, C.; RODRÍGUEZ, J.; BARTOSIK, R. 2009. Introducción. In: CASINI, RODRÍGUEZ y BARTOSIK (Eds). Almacenamiento de granos en bolsas plásticas, Resultados de investigación. Ediciones INTA. 180p.
- CODEX ALIMENTARIUS. [en línea] <http://www.codexalimentarius.org/about-codex/es/>. [consulta noviembre 2013].
- COFIE-AGBLOR, R.; MUIR, E.; JAYAS, D.; WHITE, D. 1998. Carbon dioxide sorption by grains at two CO₂ concentrations. *J Stored Prod Res* 34: 159 – 170.
- COFIE-AGBLOR, R.; MUIR, E.; SINICIO, R.; CENKOWSKI, S.; JAYAS, D. 1995. Characteristics of carbon dioxide sorption by stored wheat. *J Stored Prod Res* 4: 317 – 324.
- COLLINS, D.A.; COOK, D.A. 1998. Periods of protection provided by different formulations of pirimiphos – methyl and etrinfos, when admixed with wheat, against four susceptible storage beetle pests. *Crop Protection* 17(6) :521 – 528.
- COLLINS, P.; DAGLISH, G.; PAVIC, H.; KOPITKE, R. A. 2005. Response of mixed-age cultures of phosphine-resistant and susceptible strains of lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica*, to phosphine at a range of concentrations and exposure periods. *J Stored Prod Res* 41: 373 – 385.
- DAGLISH, G. J. and, PAVIC, H. 2008. Effect of phosphine dose on sorption in wheat. *Pest Manag Sci* 64: 513 – 518.
- DAGLISH, G. J. and, PAVIC, H. 2009. Changes in phosphine sorption in wheat after storage at two temperatures. *Pest Manag Sci* 65: 1228 -1232.
- DARBY, J. A. and CADDICK, L. P. 2007. Review of grain harvest bag technology under Australian conditions. Technical report N°: 105. CSIRO Entomology. [en línea] <http://www.csiro.au/resources/HarvestBagReport.html>. [consulta mayo 2010].
- DE LOS MOZOS PASCUAL, M. 1997. Plagas de los productos almacenados. *Bol. S.E.A.*, Nro 20: 93-109.
- DESMARCHELIER, J.M. 1985. Behaviour of pesticide residues on stored grain. In: *Pesticides and Humid Tropical Grain Storage*. (Eds.) Champ, B.R.; Highley, E. Proceedings of an international seminar Manila, Philippines, 27 – 30 May . pp. 151 – 156.
- EU PESTICIDES DATABASE. [en línea]: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.resultat&s=1. [consulta noviembre 2012].
- FAO. 2009. Circular técnica N° 39- Pérdidas, mermas y deterioros de los granos en la post-cosecha. [en línea]: <http://www.fao.org/wairdocs/x5408s/x5408s00.htm#Contents>. [consulta Diciembre de 2009].
- FLEURAT-LESSARD, F.; CHAURAND, G.; MARCHEGAY, G.; ABECASSIS, J. 2007. Effects of processing on the distribution of pirimiphos-methyl residues in milling fractions of durum wheat. *J. Stored Prd. Res.* 43: 384 - 395.

- FLEURAT-LESSARD, F.; VIDAL, M.; BUDZINSKI, H. 1998. Modelling biological efficacy decrease and rate of degradation of chlorpyrifos-methyl on wheat stored under controlled conditions. *J. Stored Prod. Res.* 34: 341 - 354.
- GASTÓN, A.; ABALONE, R.; CASSINERA, A.; LARA, M. 2007. Modelización de la distribución de la temperatura y humedad en granos almacenados en silos bolsa. *Mecánica Computacional*, XXVI: 3547 – 3561.
- HAMACHER, L.S; FARONI, L.; GUEDES, R.; QUEIRÓZ, M. 2002. Persistence and activity towards *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) of pirimiphos-methyl sprayed at different temperatures on maize. *J Stored Prod Res* 38 167 – 175.
- HAREIN, P; MERONUCK, R. 1995. Stored grain losses due to insects and molds and the importance of proper grain management. [en línea]: <http://www.ksre.ksu.edu/library/doc6166.ashx>. [consulta mayo 2012].
- HARRIS, K. L.; LINDBLAD, C. J. 1978a. Preface. In: Harris, K y C. Lindblad (Eds). *Postharvest grain loss assessment methods. A manual of methods for the evaluation of postharvest losses.* Published by the American Association of Cereal Chemists Office of Nutrition, U.S. Agency for International Development. pp. 1 - 5.
- HARRIS, K. L.; LINDBLAD, C. J. 1978b. Terms of reference. In: Harris, K y C. Lindblad (Eds). *Postharvest grain loss assessment methods. A manual of methods for the evaluation of postharvest losses.* Published by the American Association of Cereal Chemists Office of Nutrition, U.S. Agency for International Development. pp. 7 – 13.
- HUANG, F.; SUBRAMANYAM, B. 2005. Management of five stored product insects in wheat with pirimiphos methyl and pirimiphos methyl plus synergized pyrethrins. *Pest Management Sci* 61: 356 - 362.
- KOCOUREK, V.; HAVLÍKOVÁ, L.; ZEMANOVÁ, I. 1987. Photostability of synthetic pyrethroids on treated grain. *Z Lebcnsm Unters Forsch* 185: 14 - 16.
- LAHUE, D. 1975. Pirimiphos Methyl as a short term protectant of grain against stored product insects. *Journal of Economic Entomology* 68 (2) 235 - 236.
- LAHUE, D. 1976. Pirimiphos Methyl: Gradient of effective doses on hard winter wheat against attack of four species of adult insects. *Journal of Economic Entomology* 70 (3) 294 - 297.
- LÓPEZ, G. 2006. Infraestructura de almacenamiento de granos necesaria para fines de la década. *MERCOSOJA 2006. 3º Congreso de Soja del Mercosur*, 27 al 30 de Junio. Rosario, Santa Fe, Argentina. [en línea]: <http://www.planetasoja.com.ar/index.php?sec=1&tra=11756>. [consulta mayo 2012].
- LÓPEZ, G. 2010. Argentina 2020: La agricultura argentina hacia fines de la década. Los cambios necesarios en la infraestructura granaria. Fundación Producir Conservando.[en línea]: <http://www.producirconservando.org.ar/trabajos.php>. [consulta mayo 2012].

- LORINI, I; FERREIRA FILHO, A. 2006. Integrated pest management strategies used in stored grain in Brazil to manage pesticide resistance. Proceedings of the 9th International Working Conference on Stored Product Protection. Lorini, I., Bacaltchuk, B., Beckel, H., Deckers, D., Sundfeld, E., dos Santos, P.J., Biagi, J. D., Celaro, J. C., Dà Faroni, L. R., de Bortolini, L. O., Sartori, M. R., Elias, M. C., Guedes, R. N., da Fonseca, R. G. and Scussel, V. M. (Eds.). São Paulo, Brazil. pp 293 – 300.
- MCGAUGHEY, W. 1972. Protectants for stored rough rice: gardona, dichlorvos, and a gardona-dichlorvos mixture. Journal of Economic Entomology 65 (6) 1694 - 1697.
- MILANESIO, D. 2010. Inyección de dióxido de carbono para el control de insectos en bolsas plásticas herméticas. Tesis de Ingeniero Agrónomo. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata. Balcarce, Argentina. 52 p.
- NAVARRO, S.; DONAHAYE, J. 2005. Innovative Environmentally Friendly Technologies to Maintain Quality of Durable Agricultural Produce. In: Shimshon Ben – Yehoshua (Eds.) pp. 203 – 260.
- NAVARRO, S. 1997. Sorption of carbon dioxide by wheat. Proc. Int. Conf. Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Product. Donahaye, E.J.; -navarro, S.; Varnava, A. (Eds.). 21-26 April, Printco Ltd. Nicosia, Cyprus, pp. 193 - 202.
- NAVARRO, S. 1998. Pressure test for gaseous applications in sealed storages: Theory and practice. Proc. 7th Int. Wkg. Conf. Stored-Product Protection. Zuxum J, Quan L, Yongsheng L, Xianchang T, Lianghua G(Eds.), 14-19 October, Chengdu, Sichuan Province, pp. 385 – 390.
- NAVARRO, S. 2006. Modified Atmospheres for the Control of Stored-Product Insects and Mites. In: Insect Management for Food Storage and Processing, Second Edition. Heaps, J. W. Ed., AACC International, St. Paul, MN, pp. 105 - 146.
- NAVARRO, S. 2012. The use of modified and controlled atmospheres for desinfestation of stored products. Journal of Pest Science 85: 301 – 332.
- NAYAK, M. 2012. Managing resistance to phosphine in storage pests: Challenges and opportunities. (Eds) Navarro, S; Banks HJ; Jayas, DS; Bell CH; Noyes RT; Ferizli, AG; Emerkci, M; Iskber, AA; Alagusundaram, K. In: Proceedings of the 9th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, 15 al 19 de Octubre. Antalya, Turquía. pp 609 – 619.
- NOOMHORM, A., SIRISOONTARALAK, P., URAICHUEN, J., and AHMAD, I. 2009. Effects of pressurized carbon dioxide on controlling *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) and the quality of milled rice. J Stored Prod Res 45: 201 – 205.
- NOYES, R. T.; PHILLIPS, T. W. 2008. CTP Model for optimum efficacy of Closed Loop Fumigation (CLF) systems in partially sealed storages. In: Proceedings of the 8th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Product. Daolin, G., Navarro, S., Yang, J., Tao, C., Jin, Z., Li, Y., and Wang, H. (Eds.). Chengdu, China, Septiembre. pp. 269-273.
- OCHANDIO, D. 2008. Factores que afectan la concentración de CO₂ en soja almacenada en bolsas plásticas herméticas. Tesis de Ingeniero Agrónomo, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata. Balcarce, Argentina.

- ONG, S.H; RAHIM, M.; SULAIMAN, Z. 1994. Persistence of grain protectants in maize. In: Stored Product Protection, Proceedings of the 6th International Working Conference on Stored-Product Protection – Vol 2, pp 828 – 899. (Eds.), Highley, E.; Wright, E.J.; Banks, H.J.; Champ, B.R. 17-23 April, Canberra, Australia. CAB International, Wallingford, United Kingdom.
- OSMA, J.; SARAVIA, V.; TOCA-HERRERA, J.; RODRÍGUEZ COUTO, S. 2007. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 147: 900 – 905.
- PAL, P; SHAH, P. 2008. Effect of storage and processing on dissipation of five insecticides on wheat. *Pesticide Research Journal* 20(2): 253 - 258.
- PUZZI, Domingos. 1984. Manual de Almacenamiento de granos, Depósitos y Silos. Buenos Aires, AR: Hemisferio Sur. 349 p.
- QUINLAN, J.; WILSON, J.; DAVIDSON, L. 1980. Pirimiphos-methyl as a protectant for high moisture stored wheat. *Journal of the Kansas Entomological society* 53 (4) 825 - 832.
- R CORE TEAM (2013). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. [en línea]: <http://www.R-project.org/>. [consulta mayo 2013].
- RAHULA, B.V.; SHAH, P.G. 2008. Degradation of λ -Cyhalothrin and Deltamethrin in rice due to storage and processing. *Pesticide Research Journal* 20 (2): 259 - 262.
- RAJENDRAN, S. 2000. Inhibition of hatching of *Tribolium castaneum* by phosphine. *J Stored Prod Res* 36: 101 – 106.
- RAMÍREZ GENEL, D. 1981. Almacenamiento y Conservación de granos y semillas. México. 300 p.
- REDDY, P.; RAJASHEKAR, Y.; BEGUM, K.; LEELAJA, B.; RAJENDRAN, S. 2007. The relation between phosphine sorption and terminal gas concentrations in successful fumigation of food commodities. *Pest Manag Sci* 63:96 – 103.
- REED, C.; PAN, H. 2000. Loss of phosphine from unsealed bins of wheat at six combinations of grain temperature and grain moisture content. *J Stored Prod Res* 36: 263 – 279.
- RIDLEY, A.; BURRILL, P.; COOK, C.; DAGLISH, G. 2011. Phosphine fumigation of silo bags. *J Stored Prod Res* 43: 349 – 396.
- RODRÍGUEZ, J., BARTOSIK, R., CARDOSO, L., y CROCCE, D. 2008. Factors Affecting Carbon Dioxide Concentration in Interstitial Air Wheat Stored in Hermetic Plastic Bags (Silo-bag). 8 th International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Stored Products, Chaengdu, China. pp. 589-592.
- ROJAS, D. 2011. Argentina: Evaluación de los Principales Residuos de Pesticidas presentes en granos de maíz. Tesis de Magister en Bromatología y Tecnología de la Industrialización de los Alimentos de la Universidad de Buenos Aires. 149p.
- RUMBOS, C.; DUTTON, A.; ATHANASSIOU, C. 2013. Comparison of two pirimiphos-methyl formulations against major stored-product insect species. *J Stored Prod Res* 55: 106 – 115.

- SAGPyA. 1994. Norma VII: Comercialización de colza (Norm VII: Canola commercialization). Resolución N° S.A.G. y P. 1075 /94. [en línea]: <http://www.bcr.com.ar/paqcentrales/laboratorio/normas.asp>. [consulta octubre 2009].
- SAMSON, P.R. 1985. Biological efficacy of residual pesticides in stored grain at high humidities and moisture contents. In: Pesticides and Humid Tropical Grain Storage Systems. (Eds.) Champ, B.R.; Highley, E. Proceedings of an International seminar Manila, Philippines, 27 – 30 may . pp. 157 – 172.
- SENASA. [en línea]: <http://www.senasa.gov.ar/contenido.php?to=n&in=1412&io=13402>. [consulta noviembre 2012].
- SHUNMUGAM, G.; JAYAS, D.; WHITE, N.; MUIR, W. 2005. Diffusion of carbon dioxide through grain bulks. J. Stored Prod Res. 41:131 - 144.
- SIIA. [en línea]: <http://www.siaa.gov.ar>. [consulta diciembre 2012].
- SNELSON, J.T. 1985. Regulatory requirements for pesticide use. In: Pesticides and Humid Tropical Grain Storage. (Eds.) Champ, B.R.; Highley, E. Proceedings of an international seminar Manila, Philippines, 27 – 30 May. pp. 101 – 120.
- STRADA, J. 2014. Evaluación del nivel de residuos de plaguicidas en granos de cereales y oleaginosas aplicados en el campo y en el almacenamiento en la región central de Argentina. Tesis doctoral Facultad de Cs Agropecuarias de la UNC. 214 p.
- STRADA, J.; RICCA, A.; CONCLES, M.; SILVA, M.; ROJAS, D.; CASINI, C.; PIATI, F.; MARTINEZ, M. 2012. Evaluación de residuos de plaguicidas en granos de maíz (*Zea mays L.*) y trigo (*Triticum aestivum L.*) posterior a la aplicación en el almacenamiento y en el campo. Interciencia 37:412 - 417.
- SUBRAMANYAM, B.; HAGSTRUM, D. 1996. Resistance Measurement and Management. In: Subramanyam,B y D.Hagstrum (Eds). Integrated Management of insects in stored products. Marcel Dekker, Inc. New York. USA pp. 331-397.
- VINCINI, A. M., y CARMONA, D. 2009. Plagas de los Granos Almacenados y sus Derivados. Material didáctico 1^{ER} CURSO INTERNACIONAL DE POSCOSECHA DE GRANOS. EEA INTA Balcarce. 24 p.
- WANG, D.; COLLINS, P.; GAO, X. 2006. Optimising indoor phosphine fumigation of paddy rice bag-stacks under sheeting for control of resistant insects. J Stored Prod Res 42: 207 – 217.
- WHITE, N. D. G.; J. G. LEESCH. 1996. Chemical Control. In: Subramanyam,B y D.Hagstrum (Eds). Integrated Management of insects in stored products. Marcel Dekker, Inc. New York. USA pp. 287 - 330.
- WHITE, N.; JAYAS, D.; DEMIANYK, C. 1997. Degradation and biological impact of chlorpyrifos-methyl on stored wheat and pirimiphos-methyl on stored maize in western Canada. J Stored Prod Res 33: 125 – 135.
- YAMAMOTO, A.; MITSUDA, H. 1980. Characteristics of carbon dioxide gas adsorption by grain and its components. In: Controlled Atmosphere Storage of Grains. Ed: Shejbal, J. Eliservier, Amsterdam. pp 247 – 258 .
- YANUCCI, D. 1995. Evolución del Control de Plagas de granos almacenados en Argentina. FAO. Buenos Aires, AR: FAO, s.f. 184 p.

YIGEZU, A; ALEXANDER, C; PRECKEL, P; MAIER, D; MASON, L; WOLOSHUK, C; LAWRENCE, J; MOOG, D. 2010. Economics of integrated insect management in stored corn. *Journal of Economic Entomology* 103 (5):1896 - 1908.