

## INTRODUCCIÓN

El uso de plaguicidas en Colombia va en aumento considerable. Cada vez son más las técnicas utilizadas para la aplicación en la agricultura, sin embargo, son muy pocos los estudios realizados en el área, por lo cual, una labor de suma importancia es la evaluación en su concentración para tener presente la cantidad y el efecto en todas las etapas dentro del proceso de permanencia en los cultivos.

En la zona cafetera se cultivan aproximadamente 234.000 hectáreas de plátano, los departamentos Caldas, Quindío y Risaralda participan con el 61% de la producción nacional (Ministerio de Agricultura 2001). Así mismo, es la zona del territorio nacional en donde más se utilizan agroquímicos para el control de plagas e insectos en dicha actividad. Las bolsas de polietileno tratadas con el plaguicida agrícola clorpirifos, se han convertido en una de las técnicas de mayor uso, ellas protegen el fruto del plátano durante las 16 semanas de precosecha.

Por medio de este estudio se evalúa la concentración del plaguicida organofosforado clorpirifos en las bolsas de polietileno, cuantificando semanalmente por cromatografía gaseosa. Conociendo la concentración se pueden plantear recomendaciones acerca del destino final de los residuos plásticos en busca de minimizar el impacto ambiental. El proceso investigativo concluye el último día de precosecha, cuando son retiradas las bolsas del fruto. O en su efecto, cuando no se tengan más reportes de concentración de plaguicida.

En el área de Química, es un estudio que pretende dejar antecedentes para futuras investigaciones y revelar la importancia del conocimiento sobre los plaguicidas, en un país en vía de desarrollo donde todavía no es evidente el cuidado del medio ambiente.

## OBJETIVOS

### OBJETIVOS GENERALES

- ④ Evaluar la disminución del agroquímico organofosforado “clorpirifos” contenido en bolsas de polietileno utilizadas en los cultivos de plátano y banano durante 16 semanas.
- ④ Plantear recomendaciones acerca del destino final de las bolsas tratadas con el plaguicida para minimizar su impacto ambiental.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ④ Realizar muestreos semanalmente en la finca La India (ubicada en la vereda La Índia, ciudad Armenia, departamento del Quindío) de las bolsas de polietileno tratadas con clorpirifos durante las 16 semanas de permanencia en la planta.
- ④ Cuantificar el agroquímico clorpirifos de los muestreos semanales de las bolsas de polietileno por el método instrumental de análisis cromatografía de gases, hasta su desaparición ó al finalizar la 16ª semana.
- ④ Mostrar gráficamente la concentración del plaguicida agrícola clorpirifos a través del tiempo de precosecha, desde el embolse del fruto, hasta su posible cuantificación

## 2. MARCO TEÓRICO

### Antecedentes

El uso de agroquímicos en el planeta va en aumento y para los países en vía de desarrollo es un grave problema puesto que, no se cuenta con la asesoría y tecnología adecuada para controlar el impacto ambiental. Además, son pocos los estudios que se realizan en el área.

Al observar los estudios publicados del Instituto de Química de la Universidad de Antioquia, sólo 7 de 207 trabajos de grado tienen que ver con agroquímicos. Cuatro en aguas, uno en agua y peces, uno en la leche y uno en papa y tomate. Las últimas publicaciones son de 1991, 1995, 1997, 1998, 1999 y 2000. (udea.edu.co, Instituto de Química)

En la Universidad del Valle también es muy poca la información registrada en la base de datos de la biblioteca, tan sólo se encuentran 6 trabajos de grado relacionados con plaguicidas, los más relevantes respecto al tema son los siguientes: (univalle.edu.co, Biblioteca)

 Validación de la técnica de análisis cuantitativo de clorpirifos por GC-MS (JUN-2001). Autor: Ríos Jiménez Luz Estella, código tesis: 0257213

En este trabajo se estandariza la metodología del análisis cuantitativo del clorpirifos mediante la técnica GC-MS, utilizando el modelo de cuantificación del

estándar externo con buenos resultados de linealidad ( $R= 0.998$ ), precisión y exactitud en el rango de 100 – 400 ppb.

Recomiendan el método para el análisis cuantitativo del clorpirifos dados los resultados precisos y exactos. La sensibilidad del equipo GC-MS es del orden de ppb, lo cual evidencia su capacidad para detectar clorpirifos en bajas concentraciones.

 Determinación del clorpirifos en suelos por GC-ECD (1999), Autor: Parra Cardona Sandra Patricia, código tesis: 0196135

En el trabajo, a nivel teórico, se menciona la persistencia del clorpirifos en el suelo, su degradación, toxicidad y todo acerca de Cromatografía de Gases con detector de Captura Electrónica. A nivel experimental se estandariza la metodología analítica con patrones de clorpirifos, se fijan condiciones óptimas de trabajo, estandarizan técnica de extracción y manejo de muestras. Se valida el método con linealidad, precisión, exactitud y sensibilidad. El clorpirifos es cuantificado por el método de estándar interno utilizando el metil paratión.

En general, los trabajos sobre plaguicidas han sido realizados sobre suelos, aguas, frutos; pero no existe un antecedente registrado de un estudio en la bolsa de polietileno tratada con el clorpirifos y que son utilizadas en los cultivos de plátano y banano.

## 2.1 LOS PLAGUICIDAS

Un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte. (Definición de la FAO 1986a)

Algunos plaguicidas se utilizan a la vez en agricultura y como agentes de lucha antivectorial en los programas de salud pública. La agricultura y la horticultura, junto con los programas de lucha antivectorial, son las actividades donde más uso se hace de los plaguicidas. También se emplean cantidades importantes de éstos en el sector forestal y la ganadería. (OMS 1992)

### 2.1.1 Reseña histórica

El empleo de productos químicos inorgánicos para destruir insectos se remonta posiblemente a los tiempos de la Grecia y la Roma clásicas. Homero menciona la utilidad del azufre quemado como fumigante, mientras que Plinio el viejo recomienda el arsénico como insecticida y alude al empleo de sosa y aceite de oliva para tratar las semillas de leguminosas. En el siglo XVI, los chinos empleaban pequeñas cantidades de arsenicales como agente insecticida y poco después empezó a usarse la nicotina en forma de extracto de tabaco. En el siglo XIX se utilizaron tanto el pelitre como el jabón para combatir los insectos, así como los lavatorios con una mezcla de tabaco, azufre y cal para eliminar a la vez insectos y hongos.

A mediados del siglo XIX se iniciaron los primeros estudios científicos y sistemáticos sobre el empleo de productos químicos para proteger las cosechas. En 1867, los trabajos realizados con arsenicales se plasmaron en la introducción del verde de París, forma impura del arsenito de cobre, que se utilizó en los Estados Unidos para poner coto al escarabajo de la patata: hacia 1900 su uso estaba tan extendido que dio lugar a la introducción de una legislación que es probablemente la primera que se promulgó en el mundo para regular el uso de plaguicidas.

En 1896, un viticultor francés, al tratar sus viñas con caldo bordelés (sulfato de cobre e hidróxido cálcico), observó que las hojas de la mostaza amarilla que crecía en las inmediaciones se ennegrecían. Esta observación casual demostraba la posibilidad de desherbar por medios químicos, y poco después, se observó que el sulfato de hierro, pulverizado sobre un cereal mezclado con malas hierbas, destruía estas sin dañar a aquel. En el curso del decenio siguiente se encontraron otras sustancias inorgánicas que actuaban selectivamente a la concentración

apropiada. Otro hito importante fue la introducción en 1913 del primer tratamiento organomercurial de las semillas en Alemania.

En los años comprendidos entre la I y II Guerra Mundial, tanto el número como la complejidad de los productos químicos utilizados para proteger las cosechas fueron en aumento. El queroseno se utilizó, y sigue utilizándose, para destruir los huevos de pulgones en los árboles durante el período de latencia. En 1932 se patentó en Francia el dinitro-ortocresol como desherbante de los cereales, y en 1934 se autorizó en los Estados Unidos el uso del tiram, primer producto de una serie de fungicidas a base de ditiocarbamato.

Durante la II Guerra Mundial se descubrió en Suiza la capacidad insecticida del DDT, mientras que en Alemania se obtenían diversos compuestos insecticidas organofosforados. En 1945 los investigadores británicos descubrieron los primeros carbamatos herbicidas con acción directa en el suelo, al par que en los Estados Unidos y en Alemania se empezaba a usar un nuevo insecticida organoclorado, el clordano.

Entre 1950 y 1955 empezaron a usarse en los Estados Unidos herbicidas derivados de la úrea, aparecieron los fungicidas captán y gliodín e hizo su aparición el malatión. Entre 1955 y 1960 aparecieron otros productos nuevos, entre ellos los herbicidas triazínicos y los derivados del amonio cuaternario. Entre 1960 y 1965 fueron descritos el diclobenil, el trifluarín y el bromoxinilo, mientras que en 1968 se introdujo el benomilo como fungicida sistémico. Poco tiempo después apareció el glifosato, herbicida de acción foliácea.

Durante los decenios siguientes a 1970 aparecieron muchos plaguicidas nuevos, los ejemplos más representativos de esta nueva generación de plaguicidas son las sulfonilureas herbicidas y los nuevos fungicidas sistémicos, tales como el

metalaxilo y el triadimefón. Un nuevo e importante grupo de insecticidas comprende los piretroides sintéticos fotoestables, obtenidos a partir de piretrinas naturales.

Gracias a un mejor conocimiento de las interacciones huésped-plaga, hoy se está dando una nueva orientación a las investigaciones sobre nuevos plaguicidas y se están estableciendo nuevas estrategias de formulación y nuevos métodos de aplicación. Estos progresos permitirán reducir el riesgo de intoxicación que entrañan estos productos. Diversos institutos de investigación de todo el mundo están estudiando actualmente la posible utilidad de los agentes microbianos y de otros plaguicidas biológicos y parece ser que los inorgánicos y órgano-sintéticos tienden a desaparecer. (Subcapítulo tomado de OMS 1992)

### 2.1.2 Clasificación de los plaguicidas

Tabla 1. Clasificación funcional y química combinada de los plaguicidas propuesta por Guns y Stevens en 1976.

Grupos principales	Subgrupos	Ejemplos
<p><b><u>Insecticidas</u></b>            Inorgánicos            Botánicos (extractos de plantas)             Orgánicos</p>	Hidrocarburos	Petróleo para pulverizar los cítricos, pulverizaciones para los árboles en período de latencia, larvicidas para destruir mosquitos.
	Compuestos organoclorados	Aldrina, HCH, DDT, heptacloro, toxafeno.
	Compuestos organofosforados no sistémicos	Azinfos-metilo, diclorvos, paratión, metil-paratión, fenitrotión, malatión.

Tabla 1. (Continuación)

Grupos principales	Subgrupos	Ejemplos
Microbianos	sistémicos	Demeton metilo, dimetoato, monocrotofós, fosfamidón.
<b><u>Otros agentes de lucha contra insectos</u></b>	Piretroides sintéticos	Aletrina, bioresmetrina, permetrina.
Quimioesterilizantes	Bacterianos	Bacillus thuringiensis.
Feromonas (atractantes sexuales y cebos sintéticos)	Virales	Virus poliédricos.
Repelentes		Afolato, metepa, tepa.
Hormonas de insectos y falsas hormonas	Juvenoides (falsas hormonas juveniles)	Deet, dimetil-italato, etil-hexenediol.
<b><u>Acaricidas específicos</u></b>	Inhibidores de la muda	Farnesol, metopreno.
No fungicidas	Compuestos organoclorados	Diflobenzurón, ecdisona.
Fungicidas	Compuestos de estaño orgánico	Clorobencilato, dicofol, tetradifón.
<b><u>Fungicidas de protección</u></b>	Dinitrocompuestos	Cihexatín
Inorgánicos		Binapacril.
Orgánicos	Ditiocarbamatos	Caldo bordelés, oxiclورو de Cobre, azufre.
	Ftalimidas	Mancozeb, metiram, propineb, Zineb.
	Dinitrocompuestos	Capatafol, captán, folpet.
	Compuestos organomercuriales	Binapacril.
	Compuestos de estaño orgánico	Fenilmercurio.
		Fentín (acetato e hidróxido)

Tabla 1. (Continuación)

Grupos principales	Subgrupos	Ejemplos
<b><u>Fungicidas de erradicación</u></b>	Antibióticos	Blasticidina, ciclohexamida, Casugamicina, estreptomina
	Morfolinas	Dodemorf, tridemorf,
	Compuestos formilamínicos	Cloraniformetán, triforina.
	Otros	Etirimol, dióxido de carboxina, benomilo, tiabendazol.
<b><u>Fumigantes del suelo y nematocidas</u></b> Esterilizantes del suelo	Hidrocarburos halogenados	Cloropiclina, bromuro de metilo
	Generadores de isotiocianato de metilo	Dazomet, metam.
	Otros	Disulfuro de carbono, formadle hido.
	Hidrocarburos halogenados	DD, dicloropropeno, dibromuro de etileno.
Fumigantes nematocidas	Organofosforados	Diclorofentión, fensulfotión, fenamifós.
Nematocidas no fumigantes	Carbamatos	Aldicarb, carbofurán.
<b><u>Herbicidas</u></b> Inorgánicos Orgánicos	Fenólicos	Arsenito sódico, clorato sódico. Bromofenoxin, acetato de dino-seb, DNOC, nitrofén, PCP.
	Fenoxiácidos herbicidas hormonales	CMPP, MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T
	Carbamatos	Asulam, barbán, cloropofam, Bendiocarb, carbetamida, Fenmedifám, Profa., tri-alato.
	Ureas sustituidas	Diurón, fluometurón, linurón, metobromurón, monolinurón.

Tabla 1. (Continuación)

Grupos principales	Subgrupos	Ejemplos
<b><u>Desecantes, defoliantes y destructores de rastrojo</u></b>	Ureas sustituidas	Bendiocarb, carbetamida, Fenmedifám, Profa., tri-alato. Diurón, fluometurón, linurón, metobromurón, monolinurón.
	Alifáticos halogenados	Dalapón, TCA.
	Triacinas	Ametría, atracina, metroprotina, simacina, terbutrín.
	Diacinas	Bromacil, lenacil, pirazón.
	Compuestos de amonio cuaternario:	
	Bipiridilos	Diquat, paraquat.
	Pirazolio	Difenzoquat.
	Ácidos benzóicos	Metil-clonfenprop, dicamba.
	Arsenicales	Ácido cacodílico, DSMA, MSMA
	Dinitroanilinas	Nitralín, plofluralín, trifluralín.
	Benzonitrilos	Bromoxinilo, clortiamid.
	Amidas y anilidas	Benzoilprop-etilo, difenamid, propaclor, propanil.
	Otros	Aminotriazol, flurecol, glifosato, Picloram.
<b><u>Reguladores del crecimiento de plantas</u></b> Promotores del crecimiento (auxinas)	Compuestos de amonio cuaternario (bipiridilos)	Diquat, paraquat.
	Fenólicos	Ácido cacodílico, dinoseb, PCP.
		Ácido giberélico.
Inhibidores del crecimiento	Compuestos de amonio cuaternario	Clormequat.

Tabla 1. (Continuación)

Grupos principales	Subgrupos	Ejemplos
Inhibidores de los brotes y agentes anti-absorción	Carbamatos	Clorprofam, Profam
Regulación de la fructificación, maduración y agentes de floración	Generadores de etileno	Etefón
Reducción caída fruto	Otros	Dimas, glifosina, cicloheximida
<b><u>Rodenticidas</u></b>		
Fumigantes (aéreos, usados también para desratización)		Fosfuro de aluminio, cianuro cálcico, clorpicrina, bromuro de metilo.
Anticoagulantes	Hidroxicumarinas	Cumatetratilo, difenacum.
	Indandionas	Clorofacinona, fenil metil pirozólona, pindona.
	Arsenicales	Óxido arsenioso, arsenito sódico.
	Tioúreas	Antu, promurit.
	Botánicos	Escila, estricinina,
	Otros	Norbormida sódica, fluoroacetato, vitamina D (calciferol).
<b><u>Molusquicidas</u></b>		
Acuáticos	Botánicos	Endod
	Químicos	Sulfato de cobre, niclosamida, pentaclorofenato sódico.
Terrestres	Carbamatos	Aminocarb, metiocarb.
	Otros	Metaldehido.

Fuente: OMS, 1992.

Existen diversas maneras de clasificación de los plaguicidas, la anterior es una de las más completas puesto que, como su nombre lo indica, relaciona muchas de los parámetros de clasificación que se tienen en cuenta en otras interpretaciones. Pero para referirnos al clorpirifos, vamos a tener en cuenta, y de acuerdo a las leyes establecidas en Colombia en el Decreto 1843 de 1991 sobre el uso y manejo de plaguicidas, las siguientes subdivisiones:

### **Según su naturaleza**

- Inorgánicos
- Derivados de plantas
- Microorganismos vivientes
- Órgano-sintéticos

### **Según su uso**

- Agrícolas
- Veterinarios
- Humanos
- Domésticos

### **Por aptitud/efecto**

- Insecticidas
- Acaricidas
- Fungicidas
- Herbicidas
- Molusquicidas
- Cura semillas
- Desinfectantes del suelo
- Hormiguicidas
- Reguladores del crecimiento

- Rodenticidas
- Atrayentes sexuales

### **Según su toxicidad**

- Categoría I: extremadamente tóxicos
- Categoría II: altamente tóxicos
- Categoría III: medianamente tóxicos
- Categoría IV: ligeramente tóxicos

### **Plaguicidas órgano-sintéticos**

- Organoclorados
- Carbamatos
- Bupiridilos
- Organofosforados
- Ditiocarbamatos
- Piretroides
- Otros

#### **2.1.3 Plaguicidas Organofosforados**

Los insecticidas fosforados son derivados orgánicos del ácido fosfórico. Su actividad fue descubierta por el químico alemán GERHARD SCHRADER, quien durante la Segunda Guerra Mundial, sintetizó unos trescientos compuestos organofosforados con fines militares. Junto a su toxicidad para los mamíferos, pronto se descubrió su actividad interesante como plaguicida.

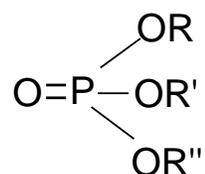
Sus características principales son su alta toxicidad, su baja estabilidad química y su nula acumulación en los tejidos, característica ésta, que los posiciona en ventaja respecto a los organoclorados de baja degradabilidad y gran bioacumulación.

### 2.1.3.1 Estructura y clasificación

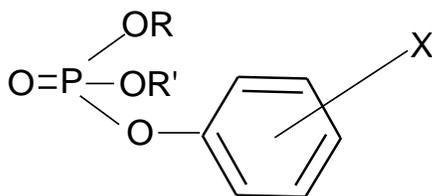
Los plaguicidas organofosforados son sustancias conformadas por un átomo de fósforo unido a cuatro átomos de oxígeno o en algunas sustancias a tres de oxígeno y uno de azufre. Son ésteres o amidas, pudiendo clasificarse en los siguientes grupos:

#### 1. Ésteres fosfóricos.

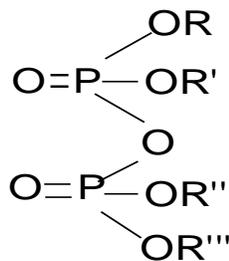
##### a) Ortofosfatos de alquilo:



##### b) Ortofosfatos de arilo:

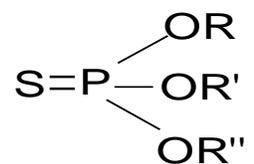


##### c) Pirofosfatos de alquilo:

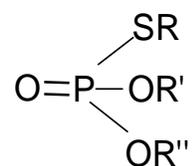


2. Ésteres tiofosfóricos (tiofosfatos de alquilo o arilo).

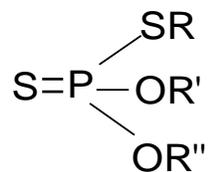
a) Forma tiono (fosfotionatos):



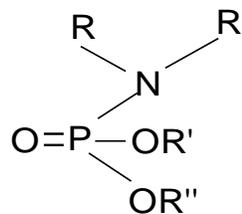
b) Forma tiol (fosfotiolatos):



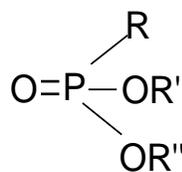
3. Ésteres ditiolosfóricos (ditiolosfatos de alquilo o arilo).



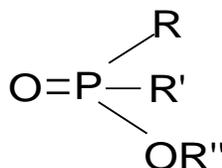
4. Amidas del ácido fosfórico.



5. Ésteres fosfónicos (alquilfosfonatos de alquilo o arilo).



6. Ésteres fosfínicos (dialquifosfinatos de alquilo o arilo).



### 2.1.3.2 Propiedades físicas y químicas

#### ↯ Estado físico

Algunos insecticidas fosfóricos son sólidos, como el dipterex (p.f. 83 °C). Otros son líquidos, malatión (p.f. 156 °C a 0.7 mm Hg). En algunos casos el producto puro es sólido, pero el producto técnico es líquido; esto ocurre por ejemplo con el metilparatión, dibrom, clortión, clorpirifos, etc.

#### ↯ Volatilidad

Los plaguicidas organofosforados son bastante volátiles. En algunos casos la volatilidad crea una atmósfera letal para los insectos, por tal motivo, se han utilizado en la lucha contra los insectos domésticos, en forma de tiras de plástico impregnadas del insecticida, el cual se vaporiza lentamente. El dibrom por ejemplo, se ha utilizado en invernaderos de plantas ornamentales, vaporizándolo en las instalaciones de calefacción; el clorpirifos se está utilizando en bolsas de polietileno que recubren el fruto del plátano para espantar plagas y avispas, entre

otros usos que más adelante se especificarán en el embolse en cultivos de plátano. Por otra parte la volatilidad disminuye la persistencia, sobre todo en los climas cálidos, y obliga a elegir para los tratamientos las horas más adecuadas, como son las de la caída de la tarde. En general, estos compuestos emiten vapores de olores intensos y desagradables.

### Solubilidad

Los insecticidas fosforados suelen ser solubles en grasas y disolventes orgánicos, y algunos son solubles en agua como el dimefox, rogor y fosfamidón. La solubilidad en agua o en disolventes orgánicos depende de la mayor o menor polaridad de la molécula del insecticida, que a su vez depende de los sustituyentes que existan en los grupos esterificados. La solubilidad en agua tiene una gran influencia sobre la acción sistémica, la penetración en los tejidos, la actividad de las formulaciones acuosas, la disolución en el suelo y en los frutos y hojas con las aguas de lluvia, la eliminación de residuos por lavado y la contaminación de acuíferos.

### Poder de penetración y poder sistémico

Muchos ésteres fosfóricos tienen capacidad para penetrar en los tejidos vegetales, a través de la epidermis de hojas y frutos, pero no tienen acción sistémica, pues no son trasladados a través de la planta para actuar en órganos alejados del lugar de aplicación. Los insecticidas sistémicos de mayor aplicación son organofosforados. Entre los fosfatos con poder sistémico se encuentran el fosdrín, timet y fosfamidón; entre los tiofosfatos, el sistox, metasixtos, endotión y tiometón; entre los ditiofosfatos, el rogor, menazón y ekatín; y entre los fosfoamidatos, el dimefox. Todos ellos presentan una estructura molecular bastante polar que les confiere cierta solubilidad en agua, necesaria para su función sistémica. Estos plaguicidas pueden ser absorbidos por las raíces, por las hojas, a través de la

cutícula o por los estomas; se trasladan por el interior de las plantas y circulan por el floema o por el xilema.

### Estabilidad química y reacciones generales

Los agroquímicos organofosforados, por poseer una estructura funcional orgánica común de éster fosfórico, presentan propiedades y reacciones químicas comunes; asimismo, aunque su estabilidad química varía de unos a otros, dependiendo de los diversos sustituyentes que integran la molécula, las pautas de descomposición o alteración son iguales para todos. Sufren reacciones de hidrólisis en medio alcalino y ácido, oxidación con permanganato de potasio y bromo, isomerización tiono-tiol y cis-trans y trans-alquilación.

#### **2.1.3.3 Toxicidad**

Los compuestos organofosforados inhiben la acción de la acetilcolinesterasa (ACE), cuya función fisiológica consiste en catalizar la hidrólisis de la acetilcolina. La acetilcolina se forma por la acción del impulso nervioso en la unión neuromuscular. Al formarse por efecto de dicho impulso, se promueve la estimulación de la fibra muscular. La acetilcolinesterasa es la enzima que cataliza su hidrólisis, haciendo cesar el efecto de la transmisión y permitiendo la recepción de un nuevo impulso. La inhibición de la acetilcolinesterasa da lugar a la acumulación de acetilcolina, que mantiene la unión neuromuscular de los sistemas motor y parasimpático en estado de permanente excitación. Esto da lugar a síntomas tóxicos análogos a los de la nicotina o la muscarina: pérdida de reflejos del tono muscular y de la sensibilidad al dolor.

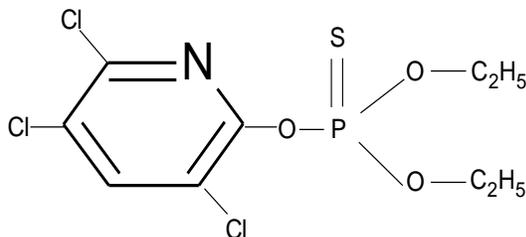
Los síntomas de inhibición de colinesterasa pueden antagonizarse con atropinas (síntomas muscarínicos), por curare (síntomas nicotínicos) y por algunas drogas antiparkinsonianas.

La acetilcolinesterasa se encuentra en gran concentración en los tejidos nerviosos de vertebrados e invertebrados. Las cabezas de las moscas domésticas contienen grandes cantidades de acetilcolinesterasa y son una fuente para obtener dicha enzima. La sangre de los mamíferos contiene también colinesterasas más o menos específicas.

La acción insecticida de los compuestos organofosforados y su toxicidad son atribuidas a la inhibición de estos sistemas enzimáticos colinesterásicos. El mecanismo de dicha inhibición enzimática ha sido investigado extensamente, sin embargo, el mecanismo de acción en los insectos es menos conocido. Es posible que el efecto tóxico de los compuestos fosforados para los insectos sea debido a otras causas, además de la inhibición de la acetilcolinesterasa.<sup>2</sup>

## 2.2 EL CLORPIRIFOS

Figura 1. Estructura química Clorpirifos



**Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo**

**C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS**

**Masa molecular: 350.6**

**Número Cas 2921-88-2**

### **2.2.1 Definición**

El clorpirifos, de acuerdo a la clasificaciones anteriormente mencionadas, es un insecticida orgánico; nematocida (contra gusanos que poseen aparato digestivo) no fumigante; de naturaleza organosintética; de uso agrícola, doméstico, veterinario; de aptitud y efecto acaricida, toxicidad categoría III (medianamente tóxico) y es un plaguicida organofosforado.

El clorpirifos es un compuesto conformada por un átomo de fósforo unido a tres de oxígeno y uno de azufre. Es un éster tiofosfórico de forma tiono (fosfotionatos).

### **2.2.2 Propiedades físicas y químicas**

El clorpirifos es un insecticida sólido blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte. No es muy soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos y solventes orgánicos. Por ser un organofosforado es bastante volátil, acumulándose principalmente en la atmósfera ya que por ser poco soluble en agua es menos persistente y de menor acción sistémica comparado con otros organofosforados. Se degrada rápidamente con la luz solar y no se acumula fácilmente en tejidos vegetales ni acuíferos pero sí se adhiere firmemente al suelo.

### **2.2.3 Usos**

El clorpirifos se ha usado ampliamente en viviendas y en agricultura. En el hogar, se usa para controlar cucarachas, pulgas, y termitas; también se usa en ciertos collares de animales domésticos para controlar pulgas y garrapatas. En agricultura, se usa para controlar garrapatas en ganado y en forma de rocío para el control de plagas de cosechas. Recientemente, se utiliza para el tratamiento de bolsas de polietileno que recubren el fruto del plátano y banano durante la precosecha con el fin de protegerlo del ataque de insectos, nematodos, ácaros, etc.<sup>24</sup>

## 2.2.4 Compuestos a base de clorpirifos

El clorpirifos es uno de los insecticidas más utilizados en el mundo ya que es muy eficiente en toda variedad de cultivos, de fácil adquisición especialmente en países en vía de desarrollo por que en otros lugares ya está prohibido su uso, como por ejemplo en los Estados Unidos. También, y a pesar de ser un compuesto organofosforado, tiene muchas ventajas ante los demás plaguicidas por su poca solubilidad en agua, su poca persistencia y acción sistémica y su mediana toxicidad. Por tal, se encuentra en el mercado en diversas presentaciones, pero muy pocas veces se le encuentra puro. Los más utilizados en el mercado colombiano son las emulsiones y los pelets. Entre los compuestos que tienen el clorpirifos como ingrediente activo tenemos:

### 2.2.4.1 Piritileno

Este insecticida de uso agrícola se consigue en el mercado en forma de pelets, es decir, en pepas pequeñas de polietileno cuyo ingrediente activo es el clorpirifos etil con un porcentaje en peso del 1%, el 99% restante son agentes antiblock y pigmentos. Es necesario protegerlo de la luz solar y el calor excesivo, con este compuesto se fabrica las bolsas de polietileno utilizadas en los cultivos de plátano y banano como protección al fruto.

Figura 2. Gránulos de piritileno



#### **2.2.4.2 Lorsban 4EC**

Es un concentrado emulsionable que actúa por contacto a base de clorpirifos etil al 44.5%. El 55.5% restante son compuestos inertes como: solventes, emulsificantes y compuestos relacionados. Para su aplicación se puede preparar de diversas maneras dependiendo la necesidad de concentración, generalmente se aplica directamente al cultivo diluyéndolo en 200-400 litros de agua por cada hectárea. También es utilizado para la manufactura de las bolsas de polietileno, adicionando una cantidad considerable a los monómeros antes de su polimerización (butenos y hexenos), para obtener una bolsa aproximadamente al 1%.

Entre otros compuestos cuyo principio activo sea el clorpirifos tenemos: ENT, Dowco, 179 lorsban, pyrinex, spannit, trichel, talon, silrifos, piridane, dursban.<sup>21</sup>

#### **2.2.5 Clorpirifos en el ambiente**

¿Qué le sucede al clorpirifos cuando entra al medio ambiente?

El clorpirifos entra al medio ambiente a través de la aplicación directa a cosechas, prados, viviendas y otros edificios. También puede entrar al medio ambiente a través de volatilización, derrames y disposición de residuos de clorpirifos; se adhiere firmemente a partículas del suelo, no se disuelve mucho en agua de manera que raramente pasa a sistemas de aguas locales. Una vez en el medio ambiente, es degradado por la luz solar, bacterias u otros procesos químicos.

¿Cómo puede perjudicar la salud el clorpirifos?

Respirar aire en un área donde se roció clorpirifos recientemente puede producir una variedad de efectos sobre el sistema nervioso, incluyendo dolores de cabeza, visión borrosa, lagrimeo, excesiva salivación, secreción nasal, mareo, confusión, debilidad o temblores musculares, náusea, diarrea y cambios bruscos en el latido

del corazón. El efecto depende de la cantidad de clorpirifos en el aire y de la duración de la exposición.

Ingerir clorpirifos a través de envases de alimentos contaminados, o en el caso de los niños, poniendo objetos o las manos en la boca después de tocar clorpirifos, puede causar síntomas similares.

La exposición a altos niveles puede producir sudor profuso, pérdida del control intestinal, serios temblores musculares, convulsiones, pérdida del conocimiento (coma) o la muerte.<sup>24</sup> (Ver anexos, D, Ficha de Seguridad del Clorpirifos)

### **2.3 EMPLEO DE PLAGUICIDAS EN LA AGRICULTURA**

Las cosechas se ven afectadas por diferentes plagas así como por la actividad competitiva de las malas hierbas. Diversos insectos y artrópodos de otros tipos, hongos, moluscos y bacterias las atacan, provocando pérdidas cuantitativas y cualitativas; el grado de deterioro varía mucho según las características climáticas y agrícolas de la región. A raíz de la introducción de nuevas especies de plantas y variedades de cultivo en las explotaciones y en la horticultura comercial, los nuevos monocultivos pueden plantear problemas crecientes. Durante los tres últimos decenios, la lucha contra las plagas y malas hierbas por medios químicos, destinada a reducir las pérdidas, se ha implantado en todo el mundo. Una amplia gama de insecticidas, fungicidas, molusquicidas, bactericidas, herbicidas y fumigantes ha cobrado especial importancia en la agricultura principalmente en los países desarrollados aunque, cada vez más, en los que estamos en desarrollo en donde se siguen usando los organoclorados a pesar de que están siendo reemplazados regularmente por los organofosforados, los carbamatos y los piretroides.

Las pérdidas agrícolas causadas por las plagas son grandes, mucho mayor en los países en vía de desarrollo. Las plagas no sólo menoscaban el rendimiento

cuantitativo de las cosechas, tanto las infestaciones que se producen antes como las que ocurren después de la recolección deterioran gravemente la calidad de los alimentos. Por consiguiente, las medidas adoptadas para reducir al mínimo las pérdidas contribuyen también a mejorar la higiene de los productos y otras características cualitativas.<sup>18</sup>

### **2.3.1 Cultivos de plátano y banano en la Zona Cafetera**

La zona cafetera de la Región Andina concentra la mayor superficie de plátano con 234000 Ha. (61% área cultivada). Los departamentos Caldas, Quindío y Risaralda participan con el 61% de la producción nacional (MinAgricultura 2001) Dada la tendencia agrícola del Departamento del Quindío y las facilidades para el cultivo del plátano y banano, productos de gran interés económico y social en Colombia, se ha incrementado el uso de agroquímicos en la región y, como respuesta al consumo de los mismos en fincas cultivadoras, surgen empresas dedicadas a su producción. Como caso específico, PLA-BAN LTDA, en Armenia. Empresa fabricante de bolsas de polietileno tratadas con el plaguicida agrícola “clorpirifos”. Estas bolsas son utilizadas en los cultivos de plátano y banano como cubierta del fruto.

Son diversas las técnicas de aplicación de cualquier cantidad de plaguicidas: rocío, fumigación, embolsado, cultivo de bacterias, inclusión de insectos, etc. También los encontramos en todas las presentaciones (especialmente los orgánicos sintéticos como los clorados y fosforados), sólidos, líquidos, emulsiones, polvos y, en todas las concentraciones y presentaciones. En el presente estudio se prestará especial importancia a la técnica de embolsado del fruto del plátano y banano, veamos en que consiste:

### 2.3.1.1 Embolse

Esta labor consiste en colocar al racimo joven, apenas saliendo la bellota una bolsa plástica perforada y tratada con un plaguicida, en este caso con el clorpirifos. Aunque esta práctica no es de uso común en el país, ha sido utilizada en la zona de Urabá y zona cafetera con excelentes resultados en términos de un producto libre de daños por insectos, aves y por lo tanto de mejor presentación y llenado.

#### Embolse prematuro

El embolse prematuro o temprano se realiza cuando se presentan ataques de plagas que le causan daños a la superficie de la fruta dándole mala presentación. Esta bolsa se coloca a todo racimo que haya doblado la bacota o bellota y se encuentra apuntando al suelo. Las manos aún no han abierto. Estas bolsas normalmente van impregnadas con insecticida y generalmente son de color azul. La bolsa se amarra arriba de la cicatriz de la hoja placentaria para evitar que se deslice. Igualmente esta debe sobrepasar de 4 a 6 pulgadas a la última mano para que al producirse el llenado de racimo, ninguna mano quede sin protección.

#### Embolse tardío

El embolse tardío se realiza cuando la última mano está definida, esto es aproximadamente entre los 14 y 15 días después de abierta la bellota. Estas bolsas son de color blanco y también son perforadas. La forma de colocarlas es igual a la anterior.

El tamaño recomendado para la bolsa plástica es de 40 pulgadas de ancho por 72 de largo con 0.5 milímetros de grueso. En algunas fincas o parte de ellas donde los racimos son medianos, se pueden usar bolsas de 60 y 66 pulgadas de largo.

## ➤ Ventajas del embolse

Esta labor presenta las siguientes ventajas:

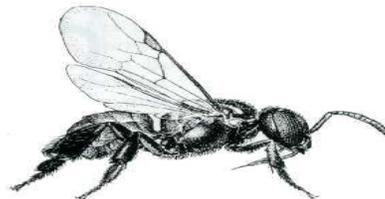
- Aumenta la velocidad de crecimiento de los frutos, al mantener a su alrededor una temperatura más alta y durante más tiempo.
- Permite a los frutos, principalmente los de primera mano, alcanzar mayor longitud, diámetro y peso.
- De igual manera se evitan ostensibles daños relacionados con raspaduras y quemaduras en la superficie por rozamiento con las hojas, daños de los pájaros y ardillas.
- El embolse disminuye considerablemente el ataque de ciertas plagas como Colapsis, Trigona, Trips y enfermedades como el mal de cigarro.

Figura 3. Ácaro Trips



Fuente: [www.gala-instrumente.de](http://www.gala-instrumente.de)

Figura 4. Avispa Trigona



Fuente: [www.ento.csiro.au](http://www.ento.csiro.au)

Figura 5. Insecto Picudo



Fuente: [www.fao.org](http://www.fao.org)

Dada la experiencia que hay en la zona de influencia del fenómeno del niño con los consiguientes cambios climáticos y la presencia de vientos huracanados y granizo, conviene anotar que en un alto porcentaje el embolsado protege la fruta de rozamiento de las hojas por acción del viento y los daños por el granizo.

El uso de embolse ayuda a rebajar la incidencia de daños por quemazones en las frutas donde la gota de agua actúa, como lente, concentrando la luz solar y dañando substancialmente la apariencia de los dedos.

Las bolsas ayudan a que los cambios en las temperaturas entre día y noche sean menores. Reducen el tiempo de brotación a cosecha, lo mismo que el proceso de formación y maduración pues acercan la temperatura a los 29 ó 30°C, considerada ideal para el desarrollo óptimo de la fruta, lo que significa rendimientos mejorados para el productor.

El embolse protege contra la recepción directa de la fruta de una gran cantidad de esporas de microorganismos que generan enfermedades post-cosecha. Estos están ampliamente difundidos y se desarrollan en las flores, en las brácteas y hojas de plátano que se están descomponiendo. Las esporas son transportadas por el viento o esparcidas por la lluvia sobre el fruto.

Se ha identificado que el uso de bolsas azules respecto a las transparentes, mejora el rendimiento de la fruta por la calidad de la luz que la afecta, pues la bolsa permite mayor expansión de los dedos, sin afectar la dureza y firmeza.

El embolsado lleva a un cambio en el microclima que en algunos momentos se asocia con la presencia de la enfermedad punta de cigarro, que en este momento alcanza altas proporciones en la zona del Quindío entre aquellos que usan las bolsas, presumiendo que esto está asociado con la altísima humedad relativa de la zona, especialmente en la noche. Es conveniente prevenir el daño de la fruta haciendo una aspersión con un fungicida como el clorpirifos antes de embolsar. <sup>15</sup>

## **2.4 IMPACTO AMBIENTAL**

Nuestro Planeta Tierra está en alerta amarilla. Los océanos están enfermos, los efluentes naturales cada vez llegan más contaminados al mar. Las aguas residuales domésticas, industriales, agroindustriales, mineras, etcétera, están siendo depositadas en los mares con deficientes niveles de tratamiento o en el peor de los casos, sin tratamiento alguno. Las aguas residuales no tratadas constituyen uno de los mayores problemas ambientales en nuestro planeta y el 75% de los contaminantes proviene de fuentes o actividades terrestres. (Comisión Colombiana del Océano, 2006)

Las sustancias químicas empleadas en actividades agroindustriales, igualmente son fuente importante de contaminación; ello favorecido por las aguas de escorrentía que "lavan el suelo", llega a los ríos y luego al océano, arrastrando organoclorados y organofosforados provenientes del uso de fungicidas, herbicidas y demás sustancias para la industria agrícola; alterando la calidad de las aguas, animales y plantas marinas.

Estamos siendo artífices de la desaparición de manglares y lagunas costeras, que son las primeras en recibir las descargas puesto que se encuentran en las desembocaduras de los ríos y también son el hábitat de cientos de especies que sirven de alimento tanto para nosotros como para otras especies marinas y terrestres.<sup>3</sup>

Se toca la problemática de la contaminación marina porque tal vez globalizando el impacto ambiental, se logrará crear conciencia en todos los seres humanos, viendo la magnitud del daño causado, no solo al planeta, sino también al Universo porque al final, sabemos que todo está en un perfecto equilibrio y cualquier deterioro por pequeño que parezca, a largo plazo será una gran tragedia si no se toman las medidas necesarias.

#### **2.4.1 Exposición a los plaguicidas en el medio ambiente**

Las especies en general pueden estar expuestas a los plaguicidas de varios modos; ingestión (alimentos, agua), inhalación (aire, polvo) y absorción cutánea (contacto directo).

##### **2.4.1.1 Aire**

El aire puede contaminarse fácilmente con plaguicidas durante las operaciones de rociamiento. Cuando se aplican por este procedimiento fórmulas emulsionadas, al evaporarse las gotitas se forman pequeñas partículas que las corrientes de aire pueden transportar a grandes distancias. Incluso los plaguicidas poco volátiles se evaporan en la atmósfera con bastante rapidez, sobre todo en climas cálidos, tras la desorción del plaguicida de la arcilla y las fracciones orgánicas del suelo. En los trópicos puede haber desaparecido al cabo de un año hasta el 90% de los insecticidas organoclorados depositados en el suelo.

#### **2.4.1.2 Suelo**

A veces se trata deliberadamente el suelo con plaguicidas a fin de eliminar insectos, nemátodos o enfermedades. Además se calcula que hasta un 50% de los plaguicidas aplicados a los cultivos o utilizados como herbicidas no alcanzan su objetivo y caen en el suelo. Algunos plaguicidas, especialmente los organoclorados, pueden persistir en éste durante años, aunque como ya se ha dicho, una gran proporción del producto se evapora.

La persistencia y el transporte de los plaguicidas en el suelo dependen de varios factores, entre ellos la estructura química del compuesto, el tipo de formulación, el tipo de suelo, las condiciones atmosféricas, el riego, el tipo de cosecha y los microorganismos presentes en el suelo. Ciertos cultivos pueden absorber plaguicidas a partir del suelo. En los prados, el ganado vacuno y otros herbívoros pueden ingerir los residuos de plaguicidas presentes en la hierba, que aparecerán finalmente en la carne y en la leche. Afortunadamente, la arcilla y la materia orgánica del suelo adsorben ciertos plaguicidas de una forma que no se preste fácilmente a la absorción por las plantas.

#### **2.4.1.3 Agua**

Para combatir muchos vectores de enfermedades humanas se recurre a los rociamientos o al tratamiento del agua superficial con insecticidas. En las zonas tropicales suele tratarse el agua con herbicidas para destruir la vegetación acuática. Por otra parte, el agua puede estar contaminada por los vertidos de restos de plaguicidas tras las operaciones de rociamiento, derramamiento accidental de plaguicidas, el arrastre y erosión en suelos tratados, precipitación de los plaguicidas que contaminan la atmósfera, etc. Por lo general, el agua es el recurso natural más afectado, siendo el de mayor importancia.

#### **2.4.1.4 Cultivos**

Los plaguicidas aplicados a los cultivos se pueden evaporar o descomponer, o pueden ser arrastrados por el agua, o quedar absorbidos por la planta. La concentración desciende también por dilución a medida que la planta crece. Como la concentración del plaguicida dentro y fuera de la planta tiende a disminuir, un tratamiento inicial que al principio puede ser muy tóxico para el hombre, acaba con el tiempo siendo inocuo. Por esta razón se aconseja a los agricultores que no practiquen rociamientos inmediatamente antes de la recolección y en muchos países desarrollados se ha establecido períodos de espera oficiales que forman parte de las buenas prácticas agrícolas.

#### **2.4.2 Mejoramiento en el empleo de plaguicidas**

El control de las plagas puede comprender numerosos métodos diferentes que van desde las aplicaciones sistemáticas de plaguicidas hasta sutiles medidas de ordenación del medio. El concepto de lucha contra las plagas basado únicamente en el empleo de plaguicidas está siendo abandonado en la mayor parte de los países. Cada vez está más extendida la idea de que conviene utilizar al máximo agentes biológicos, naturales o introducidos, que contribuyan a limitar la abundancia de organismos perjudiciales y la incidencia de enfermedades de las plantas o de los animales.

Desde los años siguientes a la Segunda Guerra Mundial, época en que se utilizaron indiscriminadamente y con cierto descuido numerosos compuestos persistentes, hemos aprendido mucho sobre la manera de reducir al mínimo la contaminación ambiental causada por los plaguicidas. Mientras que por aquel entonces era corriente rociar desde el aire grandes extensiones de terreno, en la actualidad tales tratamientos aéreos se encuentran muy restringidos y regulados

en los países desarrollados. Sin embargo, todavía se utiliza en los países en desarrollo hasta cierto punto, a menudo por falta de vías de comunicación adecuadas.

Siempre que sea posible habrá que recurrir a las medidas de lucha biológica, aunque de hecho solo ofrecen posibilidades limitadas para lograr el indispensable control de plagas. Con todo, en bastantes casos han resultado eficaces, sobre todo cuando la plaga procede de otro país. Las feromonas se consideran cada vez más útiles, especialmente para combatir las plagas de lepidópteros, y también se han hecho progresos considerables en la lucha contra las orugas.

Aunque los métodos de lucha biológica no bastan a veces para combatir las plagas importantes, cabe la posibilidad de incorporarlos en los planes de control o tratamiento integrado a fin de obtener una buena reducción de la plaga sin alterar apenas el medio ambiente.

### **2.4.3 Legislación**

En los países desarrollados hay que satisfacer estrictos requisitos legales sobre los efectos toxicológicos y ecológicos para poder importar y utilizar cualquier tipo de plaguicida. Cuando se está tratando de obtener un nuevo plaguicida, tales requisitos representan un elevadísimo gasto sobreañadido que puede llegar a millones de dólares. De ahí que cada año sólo aparezcan algunos compuestos nuevos en el mercado, ya que la gran inversión que se precisa para obtenerlos obliga a prever un mercado seguro y vasto para cada plaguicida nuevo.

Antes de autorizar el empleo de un plaguicida, el servicio oficial competente podrá exigir del fabricante datos sobre las pruebas corrientes de toxicidad en el animal y sobre los estudios de efectos ecológicos y transferencia ambiental realizados sobre el terreno.

El hecho de que un país en desarrollo experimente una necesidad real de compuestos peligrosos no le exime en modo alguno de la responsabilidad de velar por que esos compuestos se utilicen en condiciones de seguridad y no originen intoxicaciones accidentales. Es posible que la medida más eficaz consista en restringirle uso de los compuestos más peligrosos a los grupos profesionales, tanto gubernamentales como privados, que hayan recibido una formación especial para aplicarlos y cuyas prácticas de trabajo y precauciones puedan ser objeto de una supervisión regular. De esta manera, también se reduce el daño en el medio ambiente puesto que si dejan de circular algunos de los productos más tóxicos (categoría Ia y Ib) se estará minimizando el impacto a las especies, acuíferos, océanos y al planeta.<sup>18</sup>

#### **2.4.3.1 Decreto número 1843 de 1991, Ministerio de la Protección Social**

Presidencia de la República de Colombia, en uso de las atribuciones que le confiere el Numeral 11, del artículo 189 de la Constitución Política. Por medio de este decreto se reglamentan parcialmente los títulos III, V, VI, VII y XI de la ley 0979 de 1979 sobre el uso y manejo de plaguicidas. Contiene 17 capítulos y 268 artículos.

Como temas aplicables dentro del estudio se puede mencionar el capítulo III de la clasificación de toxicidad y permiso de uso en el país; capítulo V de la producción, proceso y formulación: el artículo 48 de desechos; capítulo IX de la aplicación; capítulo XII de los desechos y residuos de plaguicidas; capítulo XVI del control sanitario de plaguicidas, entre otros, que responden a las exigencias mundiales de la OMS para el control de los plaguicidas y que nos dan a saber que en países en vía de desarrollo existen leyes estrictas acerca del uso de agroquímicos, lo que sucede es que no se cuenta con recursos necesarios para la ejecución plena. Lo más importante es crear conciencia y saber que nuestra administración se preocupa por una problemática tan acentuada a nivel mundial y que en algún

momento contaremos con los recursos necesarios para proteger definitivamente nuestros recursos naturales, por lo pronto, depende de cada uno de nosotros el cuidado de nuestro hermoso Planeta Tierra.

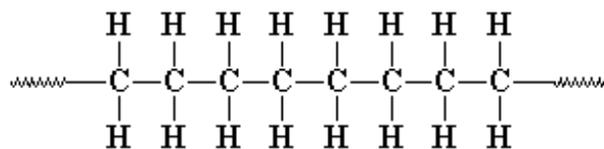
## 2.5 EL POLIETILENO

Se denomina polietileno a cada uno de los polímeros del etileno. La fabricación de polímeros consume el 60% del etileno que se produce. El polietileno es probablemente el polímero que más se ve en la vida diaria. Es el plástico más popular del mundo. Existen, básicamente, dos tipos de polietileno, el polietileno de baja densidad (LDPE) y el polietileno de alta densidad (HDPE). También se pueden distinguir el polietileno lineal de baja densidad y el polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE).

### 2.5.1 Polietileno de alta densidad (HDPE)

El polietileno de alta densidad es un polímero de cadena lineal no ramificada.

Figura 6. Estructura química HDPE

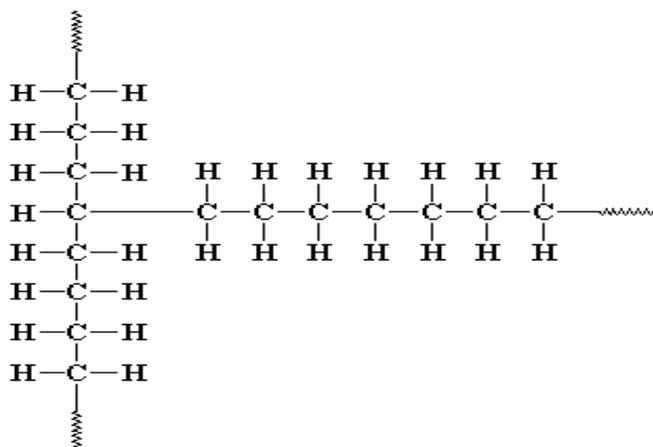


Se obtiene por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con catalizador alquilmetálico (catálisis de Ziegler) o un óxido metálico sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Standard Oil). Su resistencia química y térmica, así como su opacidad, impermeabilidad y dureza son superiores a las del polietileno de baja densidad. Se emplea en la construcción y también para fabricar prótesis, envases, bombonas para gases y contenedores de agua y combustible.

### 2.5.2 Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad es un polímero de cadena ramificada. Se obtiene por polimerización del etileno a altas presiones (aproximadamente 1200 atm y 200° C) con oxígeno o catalizador de peróxido y por mecanismo de radicales libres. Es un sólido más o menos flexible, según el grosor, ligero y buen aislante eléctrico. Se trata de un material plástico que por sus características y bajo coste se utiliza mucho en envasado, revestimiento de cables y en la fabricación de tuberías.

Figura 7. Estructura química LDPE



### 2.5.3 Polietileno lineal de baja densidad

El polietileno lineal de baja densidad se obtiene polimerizando el etileno con un alqueno (especialmente 1-buteno) a baja presión, en disolución, suspensión o fase gaseosa y en presencia de catalizadores. Se trata de un polímero con ramificaciones muy cortas y uniformes que hacen que su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción y al agrietamiento sean superiores a las del polietileno

de baja densidad. Se utiliza en el recubrimiento de cables y en la fabricación de objetos moldeados por extrusión o soplado.

- El polietileno de alta densidad se produce normalmente con un peso molecular que se encuentra en el rango entre 200.000 y 500.000, pero puede ser mayor. El polietileno con peso molecular entre 3.000.000 y 6.000.000 se denomina UHMWP. Con este material se producen fibras, tan fuertes, que pueden utilizarse para fabricar chalecos a prueba de balas.<sup>22</sup>

## **2.6 MANUFACTURA DE BOLSAS DE POLIETILENO**

La fábrica de bolsas de polietileno tratadas con el plaguicida clorpirifos PLA-BAN LTDA, ubicada en Armenia, carrera 19 número 40-47, utiliza los siguientes pasos en dicho proceso:

1. La materia prima se denomina pyritilene, su presentación es en gránulos como se presenta en la figura 2 anteriormente y la concentración del clorpirifos es del 1%.
2. El pyritilene es adicionado a la máquina extrusora junto con butenos o hexenos para la polimerización del polietileno lineal de baja densidad. La utilización de butenos, hexenos, octenos, etcétera, depende del rendimiento y los costos, generalmente el más utilizado es el buteno. El colorante también es adicionado para la extrusión.
3. Todos los materiales son derretidos dentro de la extrusora inicialmente a 160 °C en donde se forma una masa semilíquida que pasa por el tubo de la máquina que se dirige hacia la entrada de aire.

4. En el recorrido por el tubo, la temperatura disminuye hasta 140 °C para permitir la formación de una burbuja con la entrada de aire desde la parte de abajo. La burbuja tiene aproximadamente 4 m de altura.
5. En la parte superior, la burbuja pasa entre unos rodillos, formando láminas de polietileno maleable el cual desciende verticalmente.
6. En la parte inferior están ubicados otros rodillos con la medida exacta que se requiera en el grosor de las bolsas (0,5 mm). En esta etapa el polietileno ya se ha enfriado y se encuentra firme, allí es cuando es envuelto en otro rodillo que posteriormente se retira y pasa a la etapa de corte.
7. En el corte se le dan las medidas apropiadas para la utilización en los cultivos de plátano y banano que son 40" de ancho x 72" de largo.
8. Almacenamiento y distribución.

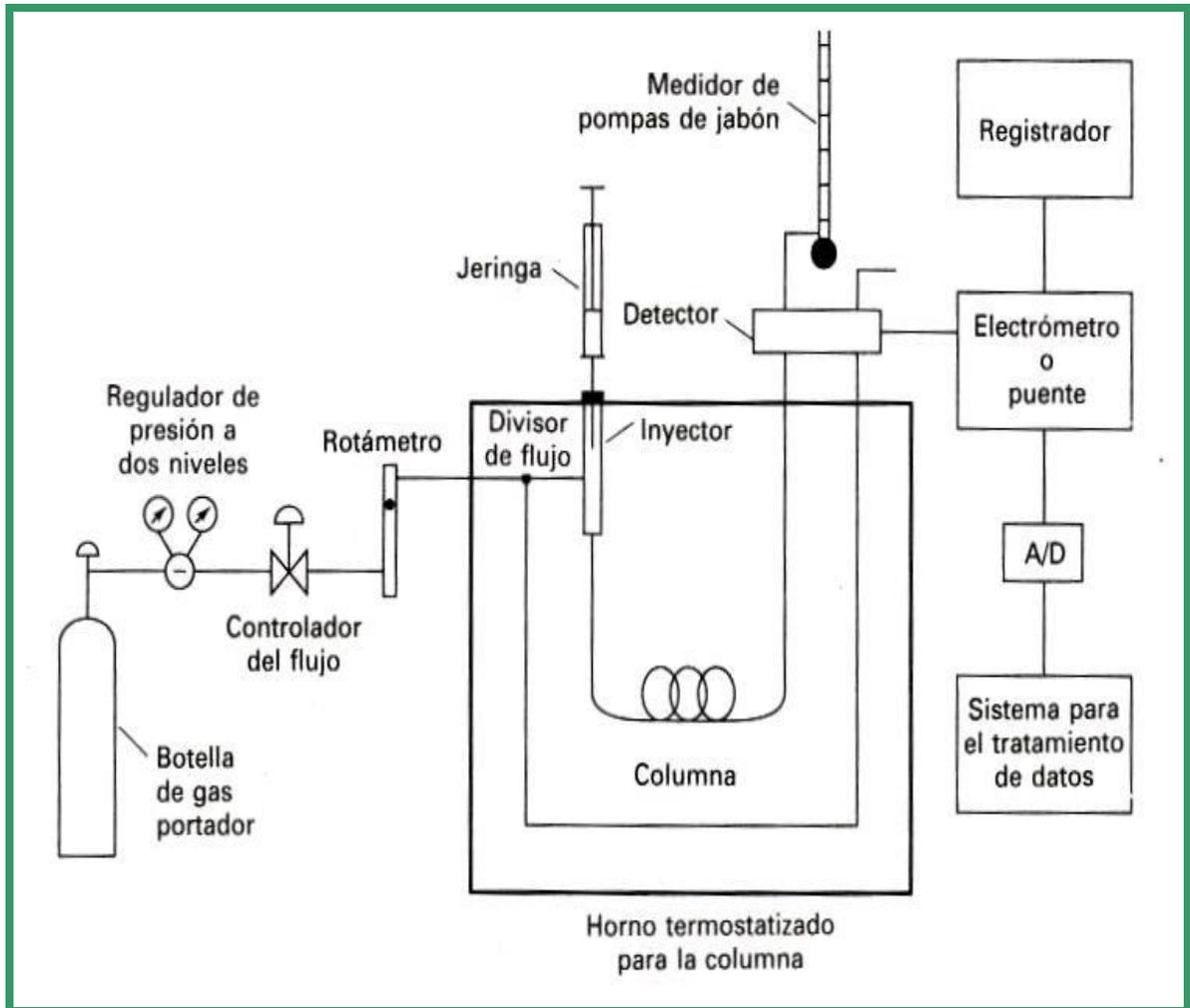
## 2.7 CROMATOGRAFÍA DE GASES

El término general, *cromatografía de gas*, implica tanto una separación, como un procedimiento analítico. Como en muchas técnicas cromatográficas, en ésta se usa una columna, empaquetada o capilar para separar mezclas (gaseosas) en una forma que sea reproducible. La cromatografía de gases es también una técnica analítica, ya que el eluato, es decir el gas que sale de la columna es controlado por un detector apropiado que “siente” cada componente de la mezcla conforme sale. En casi todos los casos se usa un detector que proporciona una salida eléctrica y un potenciómetro de registro, presenta un registro permanente de la separación. Con la mayoría de los detectores el método es no destructivo. El registro de una muestra dada puede interpretarse con facilidad en forma cuantitativa, en términos de porcentaje de composición.<sup>17</sup>

En Cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía gas-líquido tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación generalmente se abrevia como GC. La cromatografía gas-sólido se basa en una fase estacionaria sólida en la cual se produce la retención de los analitos como consecuencia de la adsorción física. La cromatografía gas-sólido ha tenido una aplicación limitada debido a la retención semipermanente de las moléculas activas o polares y a la obtención de picos de elución con colas, de modo que esta técnica no ha encontrado una gran aplicación excepto para la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular.

Figura 8. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases



Fuente: Skoog-Leary, 1994

### 2.7.1 Cromatografía gas-líquido

La GLC se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. La fase móvil se denomina un gas portador, es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna. Los líquidos orgánicos de alto

punto de ebullición constituyen la fase estacionaria, la fase líquida se extiende como una película delgada sobre un sólido inerte llamado soporte sólido. La base para la separación es la partición de la muestra dentro o fuera de esta película líquida. Si se puede encontrar una fase líquida que tenga solubilidad selectiva para dos compuestos, entonces estos dos pueden separarse mediante cromatografía de gases. Debido a la amplia gama de fases líquidas disponibles, la GLC es la forma más selectiva de la cromatografía y la que se presta a mayores usos. (Skoog-Leary, 1994)

#### **2.7.1.1 Cromatografía de gases / espectrometría de masas**

La GC/MS se ha convertido en una de las más poderosas herramientas al alcance de los químicos para el análisis de mezclas orgánicas y bioquímicas complejas. En este caso se efectúan los espectros de los compuestos que salen de la columna cromatográfica. Estos espectros son almacenados en un ordenador para el subsiguiente procesamiento. Los espectrómetros de masas se pueden acoplar a la cromatografía líquida (LC/MS) para el análisis de muestras que tienen constituyentes no volátiles. El mayor problema que se ha de superar en el desarrollo de ambos métodos acoplados es que la muestra en el cromatógrafo está diluida por el gas o el líquido portador de la columna. Por tanto, se han tenido que desarrollar métodos para eliminar para eliminar el eluyente antes de la introducción de la muestra en el espectrómetro de masas.<sup>16</sup>

#### **2.7.1.2 Instrumentación**

##### **↯ Gas portador**

Entre los gases portadores, que deben ser químicamente inertes, se encuentran el helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y mezclas. La

elección del gas está con frecuencia determinada por el tipo de detector que se utiliza. Con el suministro del gas se encuentran asociados los reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo. Además el sistema del gas portador contiene a menudo un tamiz molecular para eliminar agua y otras impurezas. El propósito del gas portador es transportar los componentes volátiles de la muestra a través de la columna. Como propósito secundario, obtener una matriz adecuada para que el detector mida el componente de la muestra.

El gas portador fluye continuamente desde un cilindro de gas a través de la cámara de inyección, de la columna y del detector. El caudal del gas portador se controla cuidadosamente para obtener tiempos de retención reproducibles y disminuir al mínimo la deriva y los ruidos del detector. El rango de presiones de entrada normalmente oscila de 10 a 50 psi (por encima de la presión del ambiente), lo que conduce a caudales de 25 a 150 mL/min con las columnas de relleno, y de 1 a 25 mL/min en las columnas capilares. Generalmente, se supone que los caudales serán constantes si la presión de entrada se mantiene constante. Los caudales pueden determinarse mediante un rotámetro en la cabeza de la columna, sin embargo, este dispositivo no es tan exacto como un simple medidor de pompas de jabón, el cual se coloca al final de la columna.

#### Sistema de inyección de la muestra

La eficacia de la columna requiere que la muestra sea de un tamaño adecuado y que sea introducida como un tapón de vapor; la inyección lenta de muestras demasiado grandes provoca un ensanchamiento de las bandas y una mala resolución. El método más común de muestra implica el uso de una microjeringa para inyectar una muestra líquida o gaseosa a través de un diafragma o septum de goma de silicona, en una cámara de vaporización instantánea situada en la cabeza de columna, que normalmente se encuentra unos 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra. Para las

columnas analíticas ordinarias, el tamaño varía desde unas pocas décimas de microlitro a 20 microlitros. Las columnas capilares exigen muestras mucho menores, aproximadamente  $10^{-3}$  microlitros, en estos casos, se emplea un divisor de la muestra que permite pasar a la columna solamente una pequeña fracción de la muestra, desechando el resto.

## Columnas

La columna efectúa la separación, siendo éste el objetivo primario de la GC. El escoger la columna apropiada es la decisión más importante y más difícil en una buena técnica para cromatografía de gases. En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas: las empaquetadas o de relleno y las tubulares abiertas o capilares. Las columnas cromatográficas varían en longitud desde menos de 2 hasta 50 m ó mas. Se construyen de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. A fin de poder colocarse en el interior de un termostato, normalmente se configuran como helicoides con diámetros de 10 a 30 cm.

## Fase estacionaria

Existen ciertas propiedades deseables para el funcionamiento óptimo de una fase líquida inmobilizada: baja volatilidad, estabilidad térmica, químicamente inerte y que sus valores de  $k'$  y  $\alpha$  de los solutos a resolver estén dentro de un intervalo conveniente.

La elección adecuada entre esos disolventes es una etapa crítica para el éxito de la separación, aunque exista solo un puñado que es suficiente para la mayoría de aplicaciones. El tiempo de retención de un soluto en una columna depende de su coeficiente de distribución  $k$ , el cual a su vez está relacionado con la naturaleza química de la fase estacionaria; es por ello que el líquido inmobilizado ha de originar diferentes coeficientes de distribución para los distintos solutos. Para que

una especie tenga un tiempo de residencia razonable en la columna, debe poseer cierto grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria. Semejante disuelve semejante, referido a las polaridades del soluto y del líquido inmobilizado. La polaridad es el efecto del campo eléctrico en la inmediata vecindad de una molécula. Las fases estacionarias contienen grupos funcionales tales como  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}$  y  $-\text{OH}$ . Las fases estacionarias del tipo hidrocarburo y dialquilsiloxanos son no polares, mientras que las fases poliéster son altamente polares. Como analitos polares se incluyen los alcoholes, ácidos y aminas; especies de polaridad intermedia incluyen éteres, cetonas y aldehídos. Los hidrocarburos saturados son no polares. Generalmente la polaridad de la fase estacionaria debe ser parecida a la de los componentes de la muestra, cuando la igualdad es buena, el orden de elusión viene determinado por el punto de ebullición de los analitos.

## Detectores

### ➤ Detector selectivo de masas

Desde finales de los años setenta han aparecido en el mercado diversos espectrómetros de masas diseñados específicamente como detectores para cromatografía de gases. Generalmente se trata de instrumentos de cuadrupolo compacto, los cuales son más económicos (de 25000 a 50000 dólares) y más fáciles de utilizar y de mantener que los espectrómetros de masa multifuncionales.

El detector de masa más simple para cromatografía de gases es el detector de trampa de iones (ITD) (figura 9). En este instrumento los iones se generan, a partir de la muestra eluida, por impacto de electrones o por ionización química y luego se almacenan en un campo de radiofrecuencia. A continuación los iones atrapados se expulsan del área de almacenamiento hacia un detector multiplicador de electrones. La expulsión se lleva a cabo de tal forma que es posible un barrido en función del cociente masa/carga.

Los detectores espectrométricos de masas tienen por lo común varias formas de presentación de datos, las cuales están incluidas en dos categorías; a tiempo real y reconstruidos por ordenador. Dentro de cada una de estas categorías se puede elegir entre cromatogramas que registran la intensidad de todos los iones, cromatogramas que registran la intensidad de un ión seleccionado, y los espectros de masas de diversos picos.

### 2.7.1.3 Aplicaciones de la cromatografía gas-líquido

Para evaluar la importancia de la GCL es necesario distinguir entre los dos papeles que desempeña la técnica. El primero como herramienta para realizar separaciones; en este sentido resulta inmejorable cuando se aplica a muestras orgánicas complejas, a organometálicos y a sistemas bioquímicos. El segundo, una función claramente distinta, es el de proporcionar un medio para llevar a cabo un análisis. En este caso se emplean los tiempos o volúmenes de retención para identificar cualitativamente, mientras que las alturas de los picos o sus áreas dan información cuantitativa.

#### Análisis cuantitativo

La señal del detector de una columna cromatográfica gas-líquido se ha utilizado generalmente para análisis cuantitativos. En condiciones cuidadosamente controladas se consigue una exactitud (relativa) del 1%. Como con la mayoría de los instrumentos analíticos, la fiabilidad se relaciona directamente con el control de las variables, la exactitud también depende en parte de la naturaleza de la muestra.

La cromatografía en columna cuantitativa se basa en la comparación de la altura, o del área, del pico del analito con la de uno o más estándares. En cromatografía plana, el área cubierta por las especies separadas sirve como parámetro analítico. Si se controlan las condiciones adecuadamente, esos parámetros varían linealmente con la concentración.

➤ Análisis basado en las áreas de pico

Los instrumentos cromatográficos actualmente están equipados con integradores electrónicos digitales, los cuales permiten una precisa estimación de las áreas de pico. De no ser así, se debe hacer una estimación manual. Un método sencillo que resulta adecuado para picos simétricos y de ancho razonable, consiste en multiplicar la altura del pico por su anchura a la mitad de su altura. Otros métodos implican el uso de un planímetro o recortar el pico y determinar su peso relativo al peso de un área conocida de papel de registro. En general, las técnicas de integración manual proporcionan áreas que son reproducibles a un nivel del 2 al 5%; los integradores digitales son al menos un orden de magnitud más precisos.

➤ Calibración y patrones

El método más sencillo para el análisis cromatográfico cuantitativo implica la preparación de una serie de disoluciones de patrón de composición parecida a la de la muestra. A continuación se obtienen los cromatogramas de los patrones y se representan las alturas o áreas de pico en función de la concentración. La representación de los datos debe originar una línea recta que pase por el origen de coordenadas, los análisis se basan en esta gráfica. Para mayor exactitud es necesaria una reestandarización frecuente. (Subcapítulo tomado de Skoog-Leary, 1994)

### 3. METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL PLAGUICIDA

#### 3.1 EQUIPOS

- Cromatógrafo de Gases modelo HP- 5890 Serie 2 plus Acoplado a un Espectrómetro de masas 5972
- Agitador magnético IKA modelo RTC
- Balanza analítica Precisa 40 SM – 200<sup>a</sup>
- Nevera Haceb
- Plancha de calentamiento marca IKA

#### 3.3 REACTIVOS

- Clorpirifos tipo reactivo analítico para cromatografía, 99.6% peso
- Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo
- C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS
- Pyritilene ( 1% Clorpirifos, 99% agentes antiblock y pigmentos)
- Lorsban 4EC ( 44.5% Clorpirifos, 55.5% agentes emulsificantes y otros)
- Acetona grado analítico
- Metanol grado analítico
- Gas portador Helio 95

#### 3.4 PROCEDIMIENTO

##### 3.4.1 Solubilidad

Se ensaya la solubilidad de 0.5 mg de clorpirifos en 1 mL de solvente. Los solventes utilizados son: agua, metanol, acetona, acetato de etilo, diclorometano y cloroformo.

### 3.4.2 Preparación del estándar

- Con el estándar puro de clorpirifos se prepara una solución madre de 2000 ppm, a partir de 20.1 mg de clorpirifos (99.6%) aforado con acetona en un balón de 10 mL. Se procede a la preparación de una segunda solución stock de donde saldrán las diluciones para la inyección en el cromatógrafo de gases de 10 ppm. Las diluciones serán de 1.0, 0.75, 0.5, 0.25, 0.05, 0.025 y 0.0125 ppm.
- Se prepara una solución madre de 2000 ppm con 20.1 mg de plaguicida en un balón de 10 mL y acetona como solvente, pero para obtener diluciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm.
- Nuevamente, y a partir de 20.1 mg de clorpirifos los cuales se aforan en un balón de 25 mL, ahora con metanol, obtenemos una tercera solución madre de 2000 ppm. Se preparan diluciones en el orden de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm.
- Finalmente, a partir de la tercera solución madre preparada, tomamos unas nuevas diluciones de 100, 200, 300, 400 y 500 ppm.

### 3.4.3 Condiciones del cromatógrafo de gases

A partir de todas las soluciones y sus respectivas diluciones, en dos tipos de solventes, se fijan las condiciones óptimas de trabajo como lo son: volumen de inyección, flujo del gas de arrastre, temperatura del inyector, temperatura del horno y temperatura del detector.

#### 3.4.4 Elaboración de la curva de calibración

Para realizar la curva de calibración se preparan cinco diluciones a partir de cada solución madre, se fijan las condiciones del equipo óptimas, se inyecta cada dilución por triplicado y se procede al manejo del software indicando los parámetros de trabajo del instrumento para realizar dicho procedimiento.

#### 3.4.5 Técnica de extracción

Al tener la curva de calibración hecha, podemos cuantificar el plaguicida, de manera que ahora se debe estandarizar una técnica de extracción para los primeros análisis en donde se conoce la concentración de clorpirifos en la bolsa de polietileno.

- Se corta con tijeras limpias y con guantes de papel, pedazos de la bolsa de distintos lugares.
- Se pesa la cantidad, se almacena en un beaker de 100 mL y en un contenedor de muestra para la extracción soxhlet.
- Al tener registrado el peso, se adicionan 30 mL de acetona en el beaker y en el balón. El beaker irá para agitación magnética y el balón al soxhlet.
- Se dejan inicialmente por media hora ambos ensayos, se registra el volumen de solvente y se toma una muestra para inyección.
- Posteriormente se deja 4 horas, tomando muestras cada media hora. Siempre en cada toma de muestra se debe medir el volumen de solvente para poder realizar los cálculos de cuantificación. No se deja más tiempo puesto que la

cantidad de solvente es mínima a las 4 horas y se utiliza esta cantidad por cuestiones de costos.

- Todo el procedimiento anterior se repite pero con el metanol como solvente.

### **3.4.6** Lugar de muestreo y lugar de trabajo

El lugar de muestreo se escoge de acuerdo a la cantidad de bolsas suministradas por la fábrica, facilidad de acceso y colaboración del administrador de la finca.

- Localización: Departamento del Quindío, Armenia, sector sur, barrio Puerto Espejo, Vereda La India, Finca La India.
- Área: 90 Hectáreas
- Número de plantas: 80000 aproximadamente
- Variedad de plátano: Dominico Harton
- Número de plantas diarias embolsadas: 300 aproximadamente

El lugar de trabajo es el Laboratorio de Investigaciones en Poscosecha (LIP) de la Facultad de Ciencias Agroindustriales de la Universidad del Quindío.

### **3.4.7** Toma y manipulación de muestras

El muestreo se hace al azar, puesto que diariamente se embolsa con distintas cantidades y en distintos lugares de la finca. Cabe destacar que las 50 plantas embolsadas para el estudio, se encuentran distribuidas en 15 cuadras, de manera que nos da a saber la concentración del plaguicida en distintos sectores del cultivo.

- Modo de muestreo: semanalmente se toma una pieza de cada una de las 50 bolsas para el estudio.

Las plantas de plátano son muy altas (aproximadamente 2.5 m) de manera que se debe hacer con escalera y cortar con tijeras lo menos posible la bolsa para evitar que entren insectos y plagas. La muestra es de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

- Se almacenan en un frasco ámbar para evitar degradación por luz solar y se traslada al laboratorio. Si se tiene posibilidad se hace la extracción inmediatamente, si no, se almacena en un lugar fresco donde no dé mucha luz (menos de 7 días).
- Para la extracción, se corta en pedazos lo más pequeño posibles con tijeras muy limpias y purgadas con el solvente, utilizando guantes de papel para evitar impregnar las manos con el plaguicida lo que disminuye la concentración; no se utiliza una cortadora eléctrica por que posiblemente en ese momento se va gran cantidad a la atmósfera y la cuantificación sería errónea.
- Al tener la bolsa picada se pesa y se procede con el método de extracción y solvente apropiados. Posteriormente, se toma 1 µL de la muestra para la inyección en el cromatógrafo de gases.
- El equipo genera un cromatograma, un espectro de masas y un reporte de la concentración del plaguicida en cuestión.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 PRUEBA DE SOLUBILIDAD

En la tabla 3, se muestra el comportamiento del clorpirifos en los diferentes solventes. De allí se concluye que su gran solubilidad en solventes de baja polaridad se debe a la presencia de un anillo bencénico y de tres cloros en su estructura. La poca solubilidad en agua se puede explicar por la formación de puentes de hidrógeno con el nitrógeno y los oxígenos presentes en la estructura del clorpirifos.

Tabla 2. Solubilidad del clorpirifos

SOLVENTE	SOLUBILIDAD
Agua	P.S
Metanol	S
Acetona	S
Acetato de etilo	S
Diclorometano	S
Cloroformo	S

P.S: poco soluble S: soluble

De los solventes de baja polaridad en los cuales es soluble el clorpirifos, se escoge trabajar inicialmente con acetona por la disponibilidad en el momento. Sin

embargo, a medida que se almacenan las muestras de la bolsa al 1% del plaguicida y se inyectan en el cromatógrafo, se llega a la conclusión que el compuesto organofosforado se degrada con el tiempo. Todavía no se tiene la curva de calibración pero nos damos cuenta que la abundancia entre inyección e inyección de un día a otro varía, de manera que no es un solvente que conserve las propiedades químicas y físicas del plaguicida al menos por 7 días, tiempo necesario para almacenar muestras por motivos de disponibilidad del equipo y otros factores del lugar de trabajo.

## 4.2 PREPARACIÓN DEL ESTÁNDAR

A continuación, se mostrará el registro de cómo se preparan las soluciones madres y las respectivas diluciones para la elaboración de la curva de calibración para la cuantificación del clorpirifos.

- Preparación de la primera solución estándar de clorpirifos, matraz de 10 mL, solvente acetona.

$$W_{\text{clorpirifos}} = 20.08 \text{ mg,}$$

$$\% \text{pureza}_{\text{clorp}} = 99.6,$$

$$V_{\text{balón}} = 0.01 \text{ L}$$

$$C_{\text{clorpirifos}} = \frac{20.08 \text{ mg}}{0.01 \text{ L}} * 0.096$$

$$\rightarrow C_{\text{clorp}} = 2000 \text{ ppm}$$

A partir de esta solución, se prepara una de 10 ppm que se toma como stock:

$$V_2 = 10 \text{ mL} * \frac{10 \text{ ppm}}{2000 \text{ ppm}} * 1000 = 50 \mu\text{L}$$

Tabla 3. Primera dilución del clorpirifos con acetona

Diluciones	V <sub>1</sub> (mL)	C <sub>1</sub> (ppm)	V <sub>2</sub> (μL)	C <sub>2</sub> (ppm)
1	10	10	12.5	0.0125
2	10	10	25	0.025
3	10	10	50	0.050
4	10	10	250	0.250
5	10	10	500	0.500
6	10	10	750	0.750
7	10	10	1000	1.000

Se inyecta en el cromatógrafo de gases inicialmente 1 μL de la solución madre de 2000 ppm de clorpirifos, obteniendo un buen pico de bastante abundancia. Seguidamente, se inyecta 1 μL de la solución de 10 ppm; también da una buena señal y abundancia. Sin embargo, al inyectar las diluciones con concentraciones menores a 1.0 ppm, no se obtiene ninguna clase de respuesta por parte del equipo, de manera que se procede a preparar nuevas diluciones a mayores concentraciones para analizar la sensibilidad del equipo.

Como el equipo no se encuentra siempre disponible, entre los ensayos y análisis existe un lapso de 10 días.

Al retomar las inyecciones, la abundancia de la solución de 2000 ppm varía notablemente, de manera que se concluye que se degrada el clorpirifos, a pesar de que las muestras se encontraban refrigeradas. Esto ocurre debido a la volatilidad de la acetona y a la breve exposición a la luz en el momento de la preparación.

Otra posible causa, menos contemplada, es la poca sensibilidad del equipo y el ajuste de condiciones cromatográficas en otras inyecciones de otros estudios en el

laboratorio. Pero para comprobar lo anteriormente analizado, se prosigue con la preparación de una nueva solución madre en el mismo solvente, y con diluciones de concentraciones mayores.

- Preparación de la segunda solución estándar de clorpirifos, solvente acetona, matraz 10 mL

Con 20.1 mg de clorpirifos, se prepara una solución madre de 2000 ppm (cálculos anteriores). A partir de esta solución, se preparan las diluciones para la inyección en el cromatógrafo de gases que se registran en la tabla 5.

Se inyectan las diluciones obtenidas a partir de la segunda solución estándar de clorpirifos preparada con acetona. Como el área de los picos es proporcional a la concentración, la altura de picos disminuye en las muestras de menor concentración, siendo la de 10 ppm el límite de detección en este ensayo. La muestra de 5 ppm no registra un buen pico y la abundancia fue muy poca, de manera que no se puede inyectar muestras menores de 10 ppm en este cromatógrafo de gases debido a su poca sensibilidad.

Tabla 4. Segunda dilución del clorpirifos con acetona

Diluciones	V <sub>1</sub> (mL)	C <sub>1</sub> (ppm)	V <sub>2</sub> (μL)	C <sub>2</sub> (ppm)
1	10	2000	25	5.0
2	10	2000	50	10
3	10	2000	150	15
4	10	2000	200	20
5	10	2000	250	25
6	10	2000	300	30

Se tienen 6 datos de diluciones archivados en el equipo con los cuales se puede elaborar una curva de calibración, pero se necesita la seguridad de saber que ese solvente es el adecuado para extraer el clorpirifos sin que se degrade en un tiempo prudente, de manera que se hacen ensayos con las mismas muestras 5 días después y con extracciones por soxhlet de la bolsa al 1% de clorpirifos.

Corroborando el análisis de las primeras diluciones, las cuales el equipo no detectó, se observa que el plaguicida organofosforado se degrada en el tiempo con la acetona. Inyectando nuevamente las mismas soluciones con las que se construye la curva, la abundancia es menor y lo mismo ocurre con las muestras de extracción de la bolsa pasados los días.

Teniendo en cuenta la tabla de solubilidad de solventes, se opta por utilizar uno menos volátil y costoso como el metanol.

- Preparación de la solución estándar de clorpirifos, solvente metanol, matraz 25 mL.

Con 20.09 mg de clorpirifos en un matraz de 10 mL con metanol obtenemos una solución de 2000 ppm de la cual se preparan las diluciones registradas en las tablas 6 y 7.

Tabla 5. Primera dilución del clorpirifos con metanol

Diluciones	V <sub>1</sub> (mL)	C <sub>1</sub> (ppm)	V <sub>2</sub> (μL)	C <sub>2</sub> (ppm)
1	10	2000	50	5.0
2	10	2000	100	10
3	10	2000	150	15
4	10	2000	200	20
5	10	2000	250	25

Se tienen unos nuevos datos de 5 diluciones. Se hacen los mismos ensayos anteriores después de un breve lapso de tiempo para analizar que le sucede al clorpirifos en el metanol en corto tiempo.

La abundancia del clorpirifos cuando se utiliza metanol como solvente, no varía significativamente en el tiempo, de modo que es el solvente adecuado para elaborar la curva de calibración para la cuantificación.

El 1% de clorpirifos en la bolsa de acuerdo a los cálculos que más adelante aparecen, equivale a 85 ppm en promedio, es decir, el equipo puede fácilmente extrapolar todos los valores en ppm esperados.

Los resultados en cuanto a la sensibilidad del equipo fueron los mismos, las concentraciones menores no registran buena abundancia y si se quiere mayor precisión en la curva de calibración, se debe trabajar en un rango cercano a 100 ppm, en donde el equipo responde adecuadamente. Por consiguiente, y a partir de la solución estándar con metanol, se preparan las diluciones que aparecen a continuación:

Tabla 6. Segunda dilución del clorpirifos con metanol

Diluciones	V <sub>1</sub> (mL)	C <sub>1</sub> (ppm)	V <sub>2</sub> (μL)	C <sub>2</sub> (ppm)
1	10	2000	500	100
2	10	2000	1000	200
3	10	2000	1500	300
4	10	2000	2000	400
5	10	2000	2500	500

Con estas diluciones finales se procede a la elaboración de la curva de calibración y a estandarizar el método de extracción para la cuantificación del clorpirifos.

#### 4.3 ELABORACIÓN CURVA DE CALIBRACIÓN

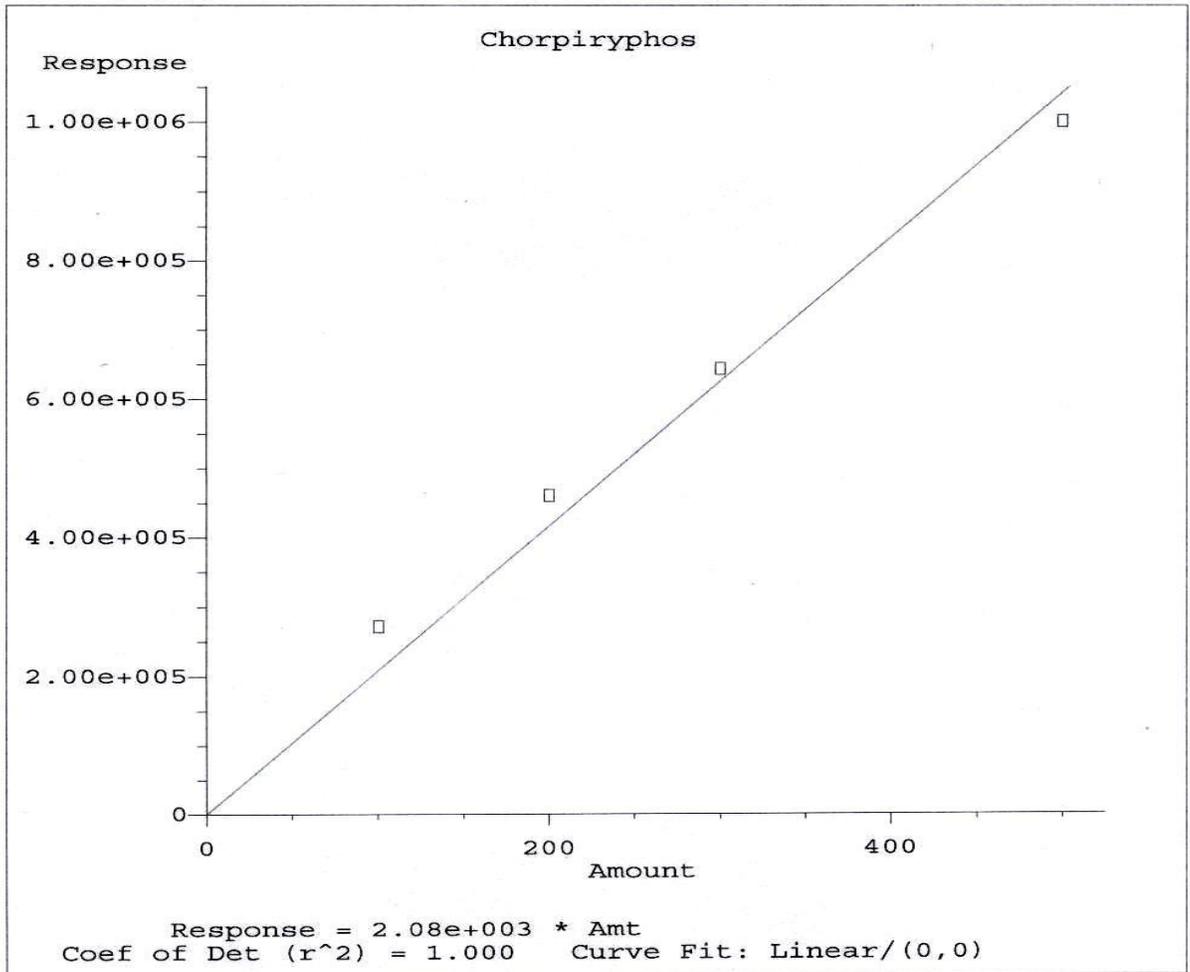
Se elabora la curva de calibración. Con un RSD de 0.99941 que el equipo automáticamente aproxima a 1.0, se tiene un buen instrumento para cuantificar el clorpirifos de las bolsas de polietileno, contando con un buen método de extracción y una buena manipulación de las muestras.

#### 4.4 MÉTODO DE EXTRACCIÓN

Se trabaja con metanol y los ensayos se realizan como anteriormente se menciona utilizando agitación magnética y extracción con soxhlet en diferentes tiempos.

- El ensayo satisfactorio es el siguiente: Extracción soxhlet con metanol por 2 horas.

Figura 9. Curva de calibración del Clorpirifos



Method Name: C:\HPCHEM\2\METHODS\WILSON.M  
Calibration Table Last Updated: Mon Feb 20 08:59:39 2006

- La cuantificación del clorpirifos en los ensayos con menos tiempo en soxleth no se puede llevar a cabo puesto que el resultado esperado y comprobado por la fábrica de las bolsas (PLABAN) es el 1% del plaguicida y, con menos tiempo la concentración oscila entre 0.6 y 0.7 ppm.
- Con agitación magnética los resultados no fueron los mejores, concentraciones en el orden de 0.5 y 0.6 ppm.

- A tiempos mayores como 3 horas, 3 horas y media, 4 horas; los resultados de cuantificación no varían, por tal se toma el ensayo de 2 horas como el estándar.

#### 4.5 CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

Las condiciones de trabajo fueron ajustadas durante todo el período de ensayos, tomando como partida datos importantes de fuentes bibliográficas.<sup>20</sup>

➤ **Archivo de Tune file:** Clorpiri.a

➤ **Modo scan** (Barrido)

Características solvent delay 4 min  
Electro multiplicador 2094  
Filamento 2  
Rango de masas 50-550  
Trech 150 uma

➤ **Inyector:** back

Flujo 1 mL/min  
Presión 7.68 psi  
Velocidad lineal 36.2 cm/s  
Split flow 20:1  
5:1

➤ **Columna:** HP-5MS fenilmetilsiloxano

Longitud 30 m  
Diámetro 0.25 mm  
Relleno 0.25 µm  
Gas portador Helio °cromatográfico °5

➤ **Horno**

Temperatura 180 °C/2min  
Nivel 1 10 °C/min hasta 280 °C/3min  
Tiempo 15 min

➤ **Detector :** Selectivo de masas

Temperatura 280 °C

➤ **Tipo de inyección:** manual

Cantidad 1 µL, microjeringa Agilent 1-10 µL, no cónica.

Figura 10. Cromatógrafo de gases



Tomada por: Roberto Carlos Arrubla Jaramillo

## 4.6 CUANTIFICACIÓN DEL CLORPIRIFOS

### 4.6.1 Muestreo 1

El día de embolsarse se toma la muestra de partida para el estudio, con esta muestra se verifica que la concentración del plaguicida en la bolsa es del 1%. La muestra se inyecta por triplicado, 1 µL, se obtiene un promedio y se calcula la concentración en % de clorpirifos. Los reportes del cromatógrafo arrojan los siguientes resultados: (Ver anexos, B, hojas 1 y 2)

Tabla 7. Concentración del clorpirifos muestreo 1

W muestra (mg)	V metanol (mL)		C (ppm) reporte				Equivalencia % Clorpirifos
	V1	V2	1	2	3	prom.	
223.8	30	27.5	84.2	91.3	80.2	85.23	<b>1.05</b>

$$\frac{85.23 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} * \frac{27.5 \text{ mL}}{223.8 \text{ mg}} * 100 = 1.05\%$$

Se comprueba la concentración de la bolsa fabricada por PLABAN LTDA. Además, se observa que el equipo cuantifica bien con la curva de calibración obtenida.

En la siguiente figura se muestra el cromatograma del clorpirifos en un tiempo de retención de 6.86 min. También observamos el espectro de masas con los fragmentos del plaguicida.

Figura 11. Cromatograma y espectro del clorpirifos (100 ppm estándar)

File : C:\HPCHEM\2\DATA\WILESC~1\WILSON\WILSON~1\100.D  
Operator : ROBERTO CARLOS ARRUBLA  
Acquired : 17 Feb 106 5:02 pm using AcqMethod WILSON  
Instrument : 5972 - de  
Sample Name: 100 PPM DE CLORPIRIFOS  
Misc Info :  
Vial Number: 1

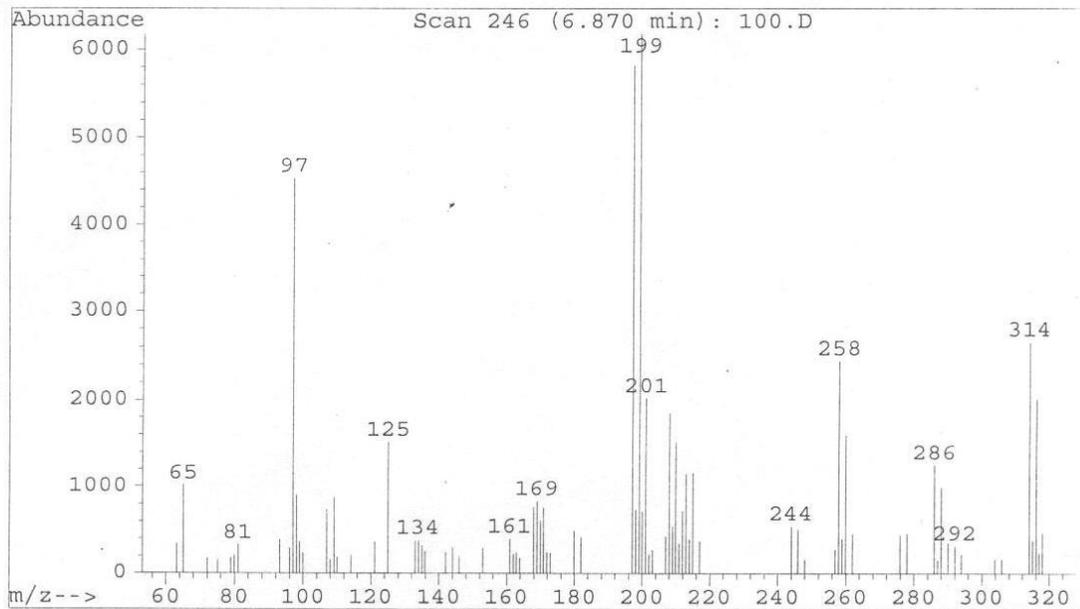
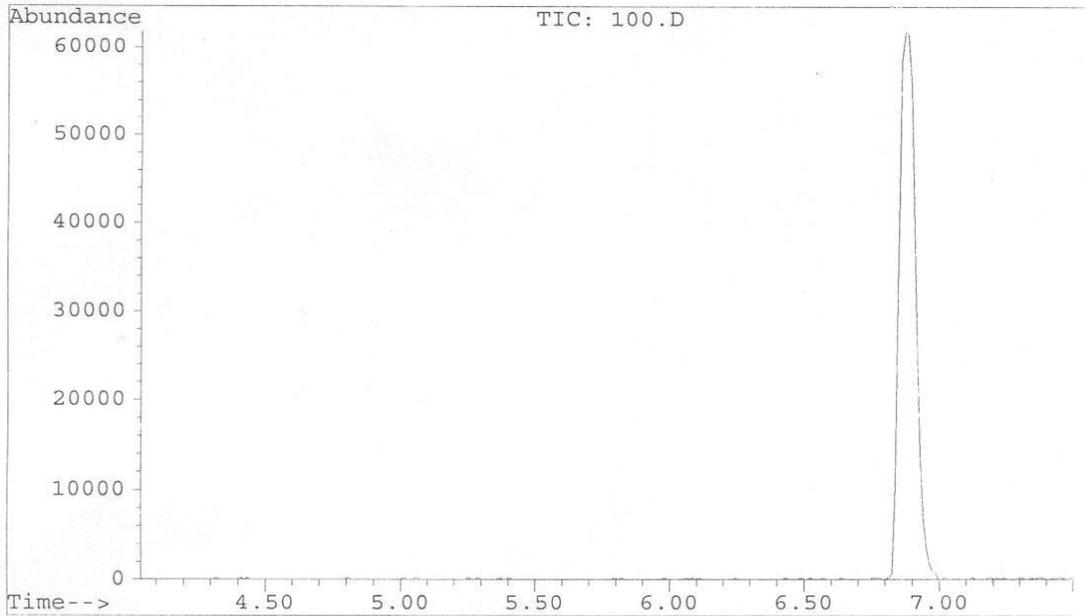
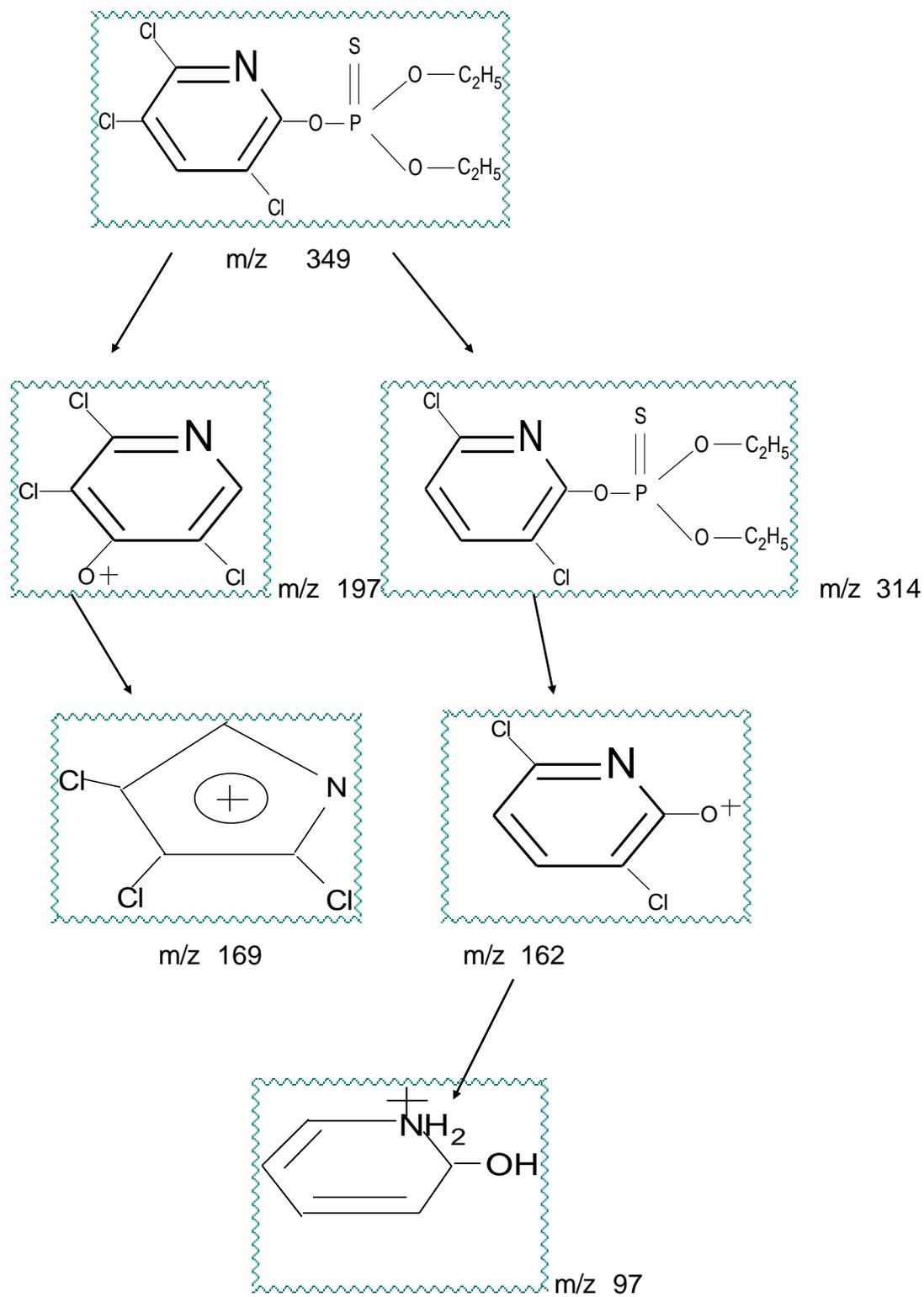


Figura 12. Fragmentación del clorpirifos



#### 4.6.1.1 Condiciones climatológicas y su influencia en el muestreo 1 (Anexos C)

El primer día de muestreo es soleado, igual que los anteriores pero por ahora el clima no influye en la concentración del clorpirifos puesto que la bolsa está recién colocada.

#### 4.6.2 Muestreo 2

A partir del primer día de muestreo, la concentración del plaguicida se estudia cada semana los días sábado en horas de la mañana. Igual que en el muestreo anterior, se almacenan se trasladan al laboratorio, se hace la extracción y se toma la muestra para inyección. Se obtienen los siguientes resultados: (ver anexos, B, hojas 4 y 5)

Tabla 8. Concentración del clorpirifos muestreo 2

W muestra (mg)	V metanol (mL)		C (ppm) reporte				Equivalencia % Clorpirifos
	V1	V2	1	2	3	prom	
550.2	30	27.5	58.2	56	50	54.73	<b>0.274</b>

La concentración del plaguicida organofosforado clorpirifos, disminuye de manera ostensible, 73.65%. Teniendo en cuenta los resultados, es de concebir que el sistema climático influya de manera directa en la concentración del clorpirifos.

#### 4.6.2.1 Condiciones climatológicas y su influencia en el muestreo 2 (Anexos C)

Podemos observar que los 3 primeros días de embalse, el clorpirifos se expone a mucha radiación ultra violeta, lo cual hace que se degrade muy rápido, volatilizándose hacia la atmósfera y pequeñas trazas penetrando en el fruto. Su poder de penetración no es muy alto.<sup>24</sup>

Se presentan fuertes lluvias los días siguientes, haciendo que el clorpirifos esté expuesto largos lapsos de tiempo al arrastre del agua. La cantidad del plaguicida que alcanza a solubilizar el agua es trasladado al suelo, aguas residuales, acuíferos, ríos y finalmente a los océanos.<sup>3</sup>

A donde va a parar el clorpirifos? Se estima que gran parte a la atmósfera; otra parte al suelo debido a lo que pueda arrastrar el agua, posteriormente llega a aguas residuales que van a los acuíferos, ríos y finalmente a los océanos. Otra mínima cantidad al fruto y a la planta.

#### **4.6.3 Muestreo 3**

Para analizar la tabla 10, primero se debe observar el cromatograma y espectro de masas del 4-piridinol 2,3,5 tricloro, uno de los fragmentos de mayor abundancia en el clorpirifos. También se destaca un pico en el cromatograma del dibutil ftalato reconocido por el equipo y que posiblemente es un fragmento de la reacción entre los butenos del polietileno y el colorante utilizado en la fabricación de la bolsa, pero este no es de nuestro interés.

Figura 13. Cromatograma y espectro del fragmento de clorpirifos, muestreo 3

File : C:\HPCHEM\2\DATA\SEMAN2-C.D  
Operator : Wilson Estupinan Cruz  
Acquired : 27 Mar 106 4:36 pm using AcqMethod WILSON  
Instrument : 5972 - de  
Sample Name: Clorpirifos  
Misc Info :  
Vial Number: 1

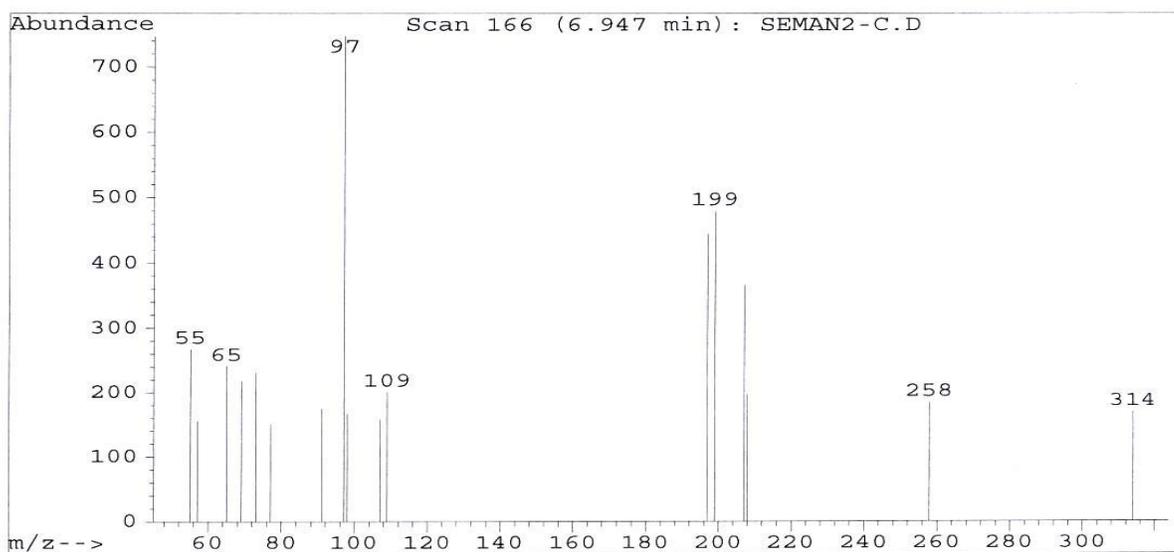
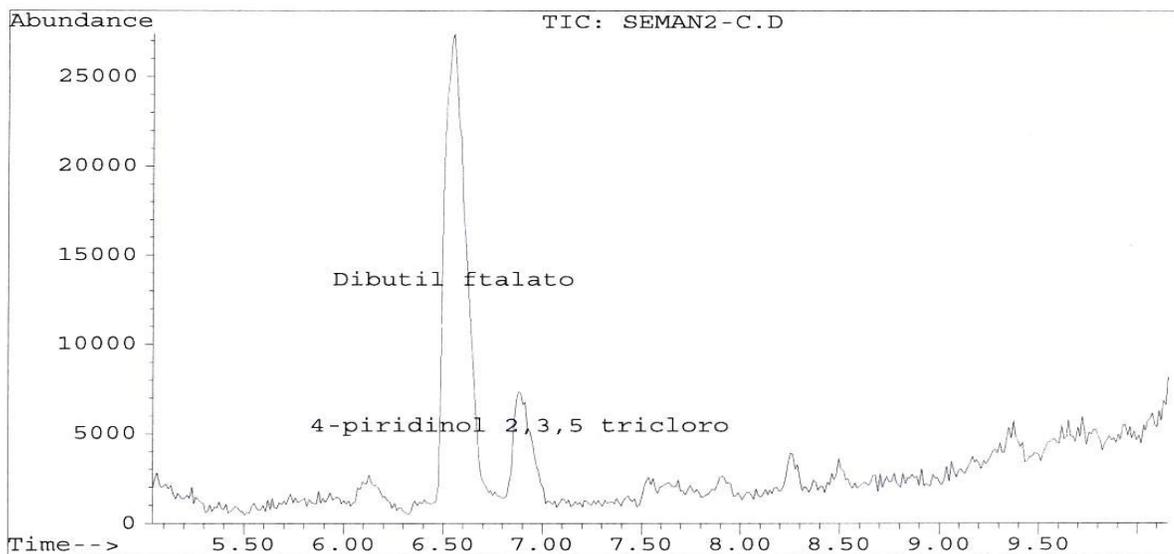


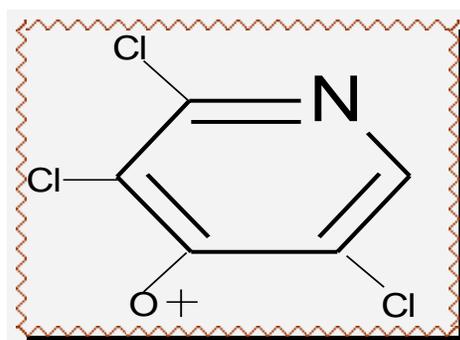
Tabla 9. Concentración del clorpirifos muestreo 3

W muestra (mg)	V metanol (mL)		Área reporte				Equivalencia % Clorpirifos
	V1	V2	1	2	3	prom.	
303.4	30	26.5	260210	233566	268335	254034	<b>0.09</b>

El reporte no registra concentraciones del clorpirifos, en esta etapa del estudio la cantidad del plaguicida en la bolsa es muy poca y debido a la baja sensibilidad del cromatógrafo de gases, el %clorpirifos debe calcularse por comparación de las áreas.

La integración manual se hace en el cromatograma del fragmento de clorpirifos detectado (figura 16) y comparando con el área del cromatograma de 100 ppm, que es el patrón de concentración más cercano a los reportes generados en ppm, cuantificamos el plaguicida organofosforado.

Figura 14. Fragmento del clorpirifos



4-piridinol 2,3,5 tricloro m/z 197

$A_{100\text{ ppm}} = 2564642$

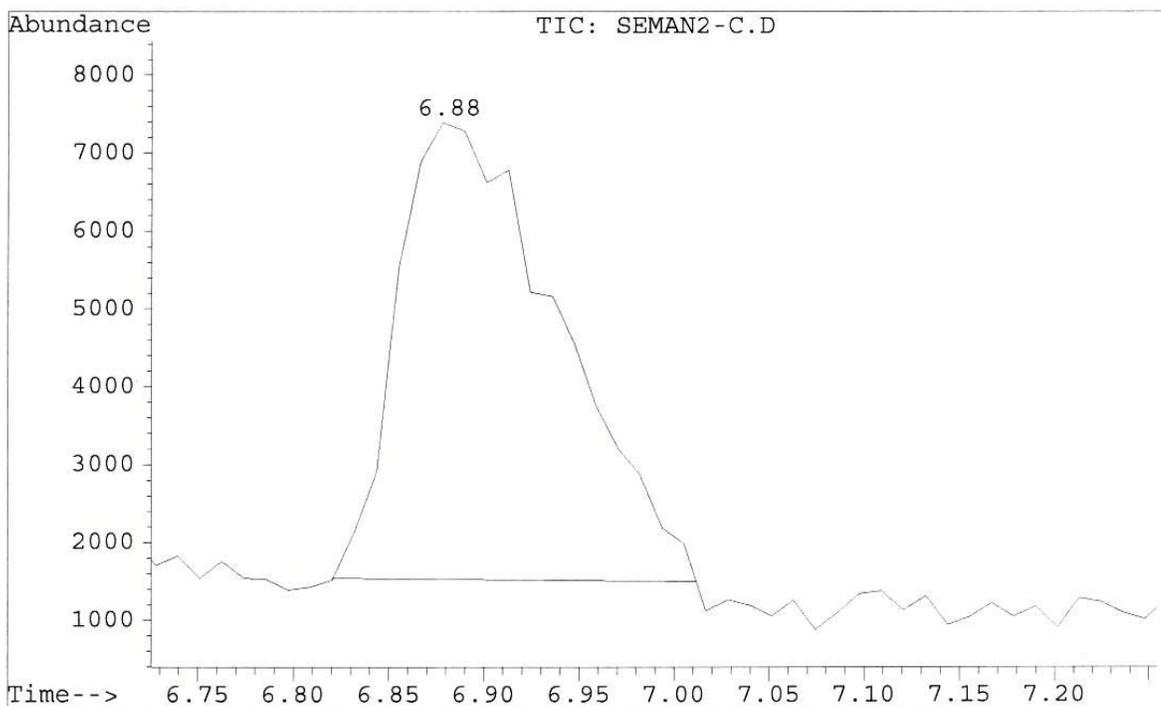
$A_{\text{muestra 3}} = 254034 \rightarrow C_{\text{muestra 3}} = 10 \text{ ppm}$

$C_{\text{muestra 3}} = 10 \text{ ppm} \cdot \frac{26.5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = \frac{0.265 \text{ mg}}{303.4 \text{ mg}} \cdot 100 = 0.09\%$

La concentración del insecticida organofosforado “clorpirifos” sigue con su tendencia de disminución, esta vez de 0.274% a 0.09%.

Figura 15. Integración manual del fragmento de clorpirifos en el muestreo 3

File : C:\HPCHEM\2\DATA\SEMAN2-C.D  
Operator : Wilson Estupinan Cruz  
Acquired : 27 Mar 106 4:36 pm using AcqMethod WILSON  
Instrument : 5972 - de  
Sample Name: Clorpirifos  
Misc Info :  
Vial Number: 1



El porcentaje de disminución de la concentración en este ensayo es del 67.15% de la semana 1 a la semana 2. Recordemos que la disminución desde el día de embolsado (semana 0) hasta la semana uno es del 73.65%. Entonces la concentración del plaguicida desde la semana 0 hasta la semana 2 disminuye un 91.43%.

Es decir, en la semana 2 de embolsado la concentración está próxima a agotarse y siguiendo con la tendencia de disminución, nos falta un 8.57% de concentración para que el clorpirifos se degrade en su totalidad, o sea, que si en una semana se degrada en promedio 70.4% del plaguicida, solo es cuestión de 0.85 días para que la bolsa de polietileno ubicada en el fruto del plátano, se quede sin una traza de clorpirifos.

#### **4.6.3.1** Condiciones climatológicas y su influencia en el muestreo 3 (Anexos C)

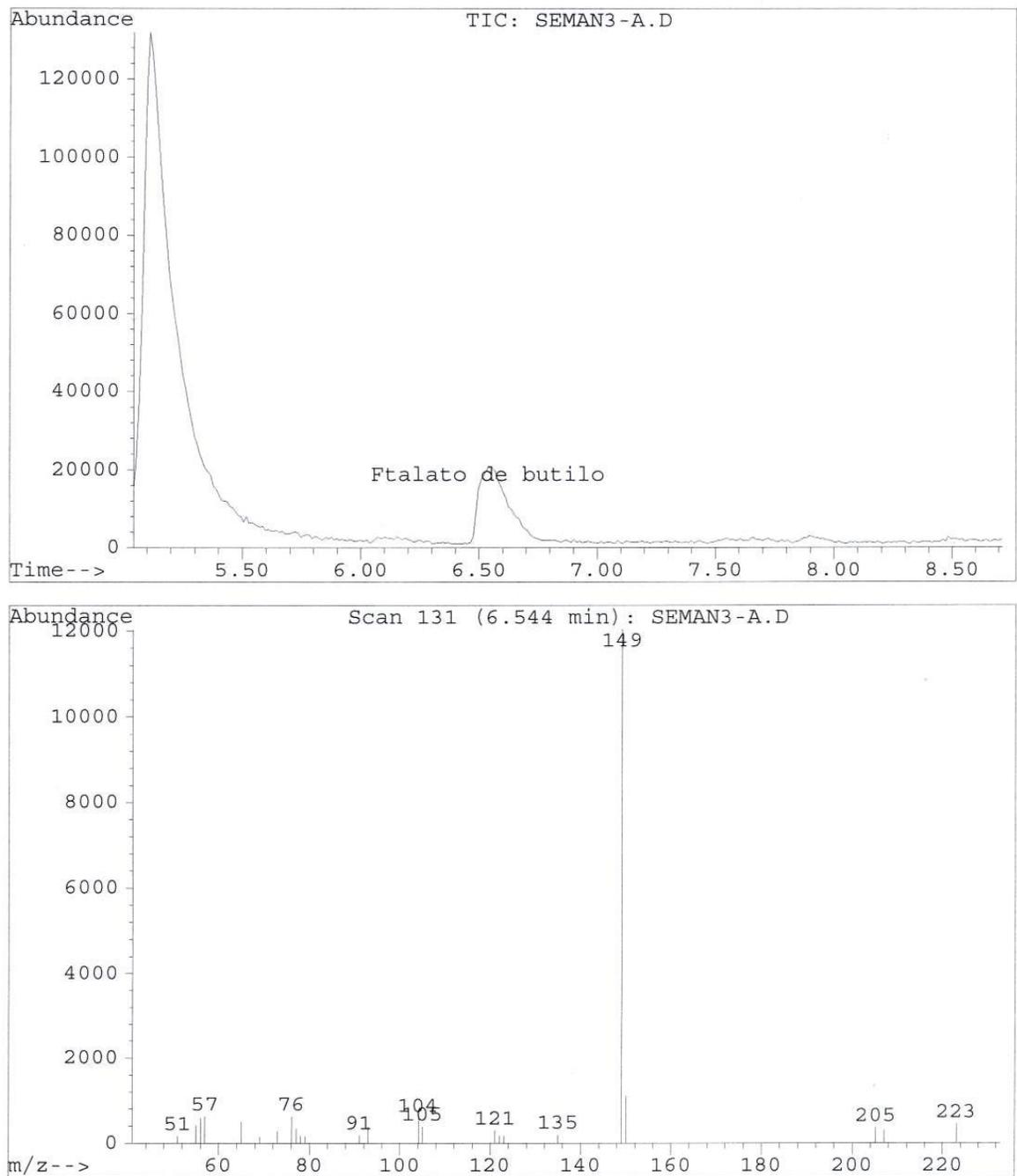
Al finalizar la segunda semana de permanencia de la bolsa en el fruto, el clorpirifos está degradado en más del 90%.

La concentración en la primera semana disminuye un 8.35% más, en comparación con la segunda, debido a que en los primeros días la bolsa recibe más radiación UV que en la segunda semana en donde el factor determinante es la lluvia.

En el mes de marzo, se inicia la primera temporada de lluvias en el país y prácticamente toda esta semana llueve en el eje cafetero y gran parte del país exceptuando la costa caribe. La corroboración de las condiciones descritas podemos verla en los mapas meteorológicos del IDEAM (Anexos C)

#### 4.6.4 Muestreo 4

Figura 16. Cromatograma y espectro muestreo 4

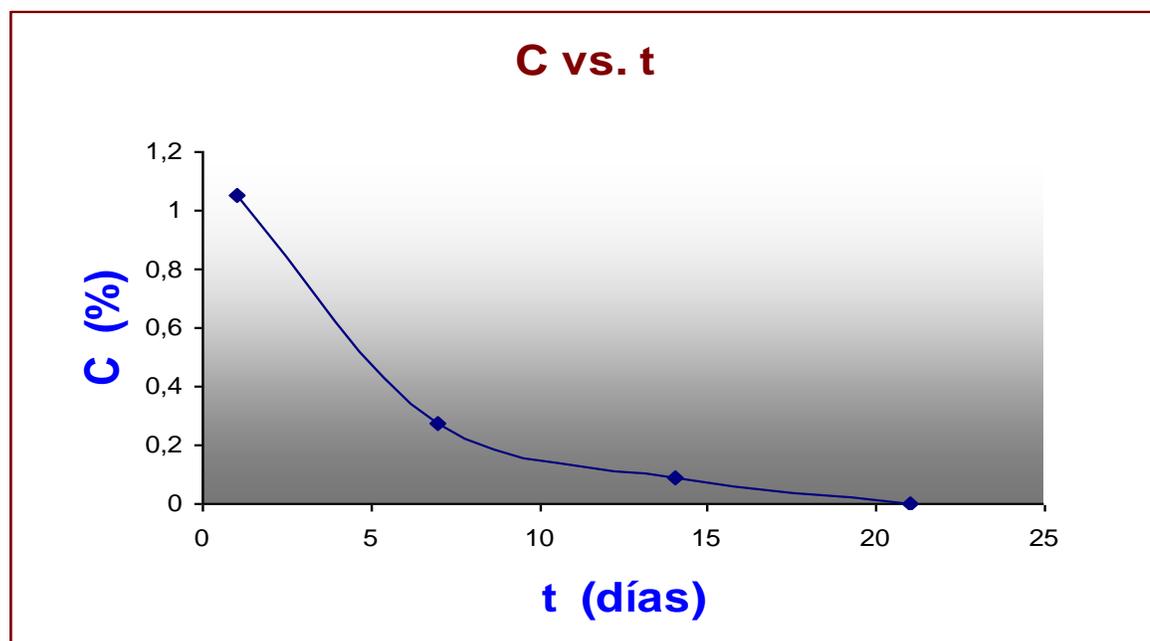


El muestreo 4 se lleva a cabo bajo lluvias intensas durante toda la semana. En este tipo de estudios no se suelen anticipar resultados, pero en este caso es muy evidente la tendencia a la baja de la concentración, de manera que el cromatograma, ratifica lo anteriormente analizado: es necesario 0.83 días para que el clorpirifos se degrade en su totalidad según el promedio del porcentaje (70.4%) de desaparición del clorpirifos por semana.

Solamente se registra el pico del ftalato de butilo, poco abundante. El clorpirifos ni siquiera nos da opción de cuantificar uno de sus fragmentos por comparación de áreas. Posiblemente exista una mínima traza del plaguicida por el orden de ppb, pero en este equipo es difícil por el momento realizar un análisis de ese tipo.

La concentración del plaguicida agrícola organofosforado denominado “clorpirifos” en bolsas de polietileno utilizadas en cultivos de plátano y banano, la cual es cuantificada por cromatografía gaseosa, está agotada.

Gráfica 1. Variación de la concentración del clorpirifos en el tiempo



En la gráfica se manifiesta la variación decreciente de la concentración desde el primer día de embolse.

La mayor degradación del clorpirifos se presenta en la primer semana (días 1 y 7) desde el 1% hasta 0.274%.

En la siguiente semana la degradación es un poco más lenta, pero con igual tendencia a disminuir. De 0.274% a 0.09%.

Finalmente, en el día 21 cuando se hace el último muestreo, no aparece ninguna traza del clorpirifos en la bolsa de polietileno. Es posible que días antes se halla agotado el plaguicida, pero el registro es semanal.

## CONCLUSIONES

- ④ El análisis cuantitativo por cromatografía de gases del plaguicida clorpirifos contenido en bolsas de polietileno utilizadas en cultivos de plátano y banano, reporta una disminución en la concentración del agroquímico durante la permanencia de la bolsa en la planta. En la tercera semana, no se logra cuantificar ninguna traza de clorpirifos.
- ④ El clorpirifos es degradado por los rayos UV y arrastrado en menor cantidad por el agua de las lluvias, esto hace que su concentración disminuya considerablemente, en solo 3 semanas de las 16 previstas en el cultivo.
- ④ La efectividad de la bolsa en los cultivos de plátano y banano se debe a que cuando la concentración del plaguicida se agota, el plátano tiene estructurada completamente su cáscara, de manera que es más resistente al ataque de las plagas. También, se crea un ambiente inocuo debido al clorpirifos que se degrada.
- ④ El plaguicida organofosforado clorpirifos de las bolsas de polietileno, no se considera una amenaza para el medio ambiente siempre y cuando se utilicen concentraciones prudentes, pues tiene poco poder sistémico y de penetración, es muy volátil y permanece poco tiempo en la atmósfera.
- ④ Las bolsas de polietileno después de concluir su permanencia en los cultivos de plátano y banano, pueden ser reutilizadas sin peligro alguno puesto que en 1/5 del tiempo previsto, se degrada el plaguicida de categoría medianamente tóxico.

## RECOMENDACIONES

- ④ A los estudiantes, continuar con el estudio del clorpirifos de las bolsas de polietileno para tener conocimiento de la cantidad acumulada en el fruto y en la planta, verificando el poco poder de penetración y permanencia.
- ④ Al Programa de Química, estudiar la posibilidad de incluir en el pènsun acadèmico una materia o electiva referente al medio ambiente, en donde el estudiante se familiarice con los agroquímicos y conozca sus ventajas y desventajas de su manipulación y aplicación.
- ④ A la fábrica de bolsas de polietileno PLA-BAN LTDA, continuar con la manufactura de bolsas al 1% con los mismos materiales, pues a pesar que el clorpirifos se degrada muy rápido, la bolsa sigue siendo eficiente y, su impacto ambiental es mínimo.
- ④ También, se debe informar a los cultivadores por parte de la fábrica, del resultado del estudio con el propósito de contribuir en el mejoramiento de la calidad.

## BIBLIOGRAFÍA

<sup>1</sup>ARBOLEDA ARIAS, Lina Marcela y CELY GARCÍA, María del Socorro. Evaluación del carácter contaminante en el manejo de las bolsas de polietileno después de ser usadas por los cultivadores de plátano y banano en el Departamento del Quindío. Armenia, 2003, 79 p. Trabajo de grado (Química). Universidad del Quindío. Facultad de Ciencias Básicas. Programa de Química.

<sup>2</sup>CARRASCO DORRIEN, Juan Manuel. Química Agrícola II Plaguicidas y Fitosanitarios. Madrid: Editorial Alhambra S.A., 1977, p. 128-188

<sup>3</sup>COMISIÓN COLOMBIANA DEL OCÉANO. Bases para la prevención y control de la contaminación marina [documento consecutivo en línea] Santafé de Bogotá D.C., Colombia, CCO. Ing. Orlando M. Mayorga R. [Citado en 5 de marzo de 2006] Disponible en Internet: [www.cco.gov.co/contmar.html](http://www.cco.gov.co/contmar.html)

<sup>4</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Guía para numeración de divisiones y subdivisiones en documentos escritos. Segunda actualización. Santafé de Bogotá D.C.: ICONTEC, 2005, 4 p. NTC 1075.

<sup>5</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grados y otros trabajos de investigación. Quinta actualización. Santafé de Bogotá D.C.: ICONTEC, 2005, 34 p. NTC 1486.

<sup>6</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación. Referencias bibliográficas para libros, folletos e informes. Segunda actualización. Santafé de Bogotá D.C.: ICONTEC, 15 p. NTC 1160.

<sup>7</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. Santafé de Bogotá D.C.: ICONTEC, 2004, 23 p. NTC 4490.

<sup>8</sup>INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES. Condiciones climáticas. Mapas de lluvias. [Boletín informativo en línea] Santafé de Bogotá D.C., 2006. IDEAM, Ministerio de Ambiente y Desarrollo territorial. Sistema Nacional Ambiental [citado en 22 de marzo de 2006] Disponible en Internet: [www.ideam.gov.co](http://www.ideam.gov.co)

<sup>9</sup>INSTITUTO DE INVESTIGACIONES MARINAS Y COSTERAS. Impacto sobre los ecosistemas marinos y costeros [documento consecutivo en línea] INVEMAR. [citado en 5 de marzo de 2006] Disponible en Internet: [www.invemar.org.com](http://www.invemar.org.com)

<sup>10</sup>INSTITUTO NACIONAL DE LA SALUD. Determinación de plaguicidas en muestras ambientales, biológicas y de alimentos. Santafé de Bogotá D.C.: Red Nacional de Laboratorios, 1994. 61 p.

<sup>11</sup>LÓPEZ CASTILLO, Carolina. Validación de la técnica de análisis de azúcares: sacarosa, glucosa, fructosa por cromatografía líquida de alta eficiencia. Armenia, 2003, 67 p. Pasantía (Química). Universidad del Quindío. Facultad de Ciencias Básicas. Programa Química.

<sup>12</sup>MC NAIR, Harold M. Cromatografía de gases. Secretaría General de la OEA. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. 1981, 90 p.

<sup>13</sup>MORALES RODRIGUEZ, Paola Andrea. Manual para determinar la residualidad de agroquímicos en suelos cultivados con plátano Dominico Hartón Musa AAB en el Departamento del Quindío. Armenia, 2000, 73 p. Monografía (Química). Universidad del Quindío. Facultad de Ciencias Básicas. Programa de Química

<sup>14</sup>PARRA CARDONA, Sandra Patricia. Determinación del clorpirifos en suelos por GC-ECD. Cali, 1999, 96 p. Trabajo de Grado (Química). Universidad del Valle.

<sup>15</sup>PARRA ZULUAGA, Víctor Manuel. Toxicología Laboral. Armenia: Universidad del Quindío, 1997, p. 88-92, 138-141

<sup>16</sup>PÉREZ CÁRDENAS, Juan Carlos; GONZÁLEZ HERRERA, Arlex y VALENCIA HERNÁNDEZ, Javier Gonzaga. Guía para la producción ambiental del cultivo del plátano. Armenia: Corporación Autónoma Regional del Quindío CRQ y Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria CORPOICA, 2004. 86 p.

<sup>17</sup>RÍOS JIMÉNEZ, Luz Estella. Validación de la técnica de análisis cuantitativo de clorpirifos por GC-MS. Cali, 2001, 88 p. Trabajo de Grado (Química). Universidad del Valle.

<sup>18</sup>SKOOG, Douglas y LEARY, James. Análisis Instrumental. Madrid: Mc. Graw Hill, 4 ed, 1994, p. 704-727

<sup>19</sup>STROBEL, Howard A. Instrumentación Química. México DF: Editorial Limusa Wiley S.A., 1968, p. 492-497

<sup>20</sup>SUIZA. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Consecuencias Sanitarias del Empleo de Plaguicidas en la Agricultura. Ginebra: OMS, 1992, p. 11-100.

<sup>21</sup>SUIZA. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Serie de Informes Técnicos. Empleo Inocuo de Plaguicidas. Ginebra: OMS, 1985, p. 40-47

<sup>22</sup>SUPELCO. CHROMATOGRAPHY. Products for Analysis and Purification. USA: Sigma – Aldrich Publications, 2002, p. 338, 339

<sup>23</sup>CLORPIRIFOS 480 EC 2005] [Documento en línea] [Citado en 23 de marzo de 2005] Disponible en Internet:  
[http://www.proquimsa.com/Agroquimicos/clorpirifos\\_480.htm](http://www.proquimsa.com/Agroquimicos/clorpirifos_480.htm)

<sup>24</sup>EL POLIETILENO [documento en línea] Documento en formato Word, buscador google.com [citado en 12 de abril de 2006] Disponible en Internet:  
<http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/polietileno.htm>

<sup>25</sup>Imagen del insecto Picudo, avispa Trigona y ácaro Colapsis [imagen en línea] Imágenes [citado en 10 de abril de 2006] Disponible en Internet: [www.google.com](http://www.google.com), fuente [www.fao.org](http://www.fao.org), [www.gala-instrumente.de](http://www.gala-instrumente.de), [www.ento.csiro.au](http://www.ento.csiro.au)

<sup>26</sup>¿QUÉ ES EL CLORPIRIFOS? [Documento en línea] [Citado en 23 de marzo de 2005] Disponible en Internet:  
[http://www.proquimsa.com/Agroquimicos/plagas\\_clorpirifos\\_480.htm](http://www.proquimsa.com/Agroquimicos/plagas_clorpirifos_480.htm)

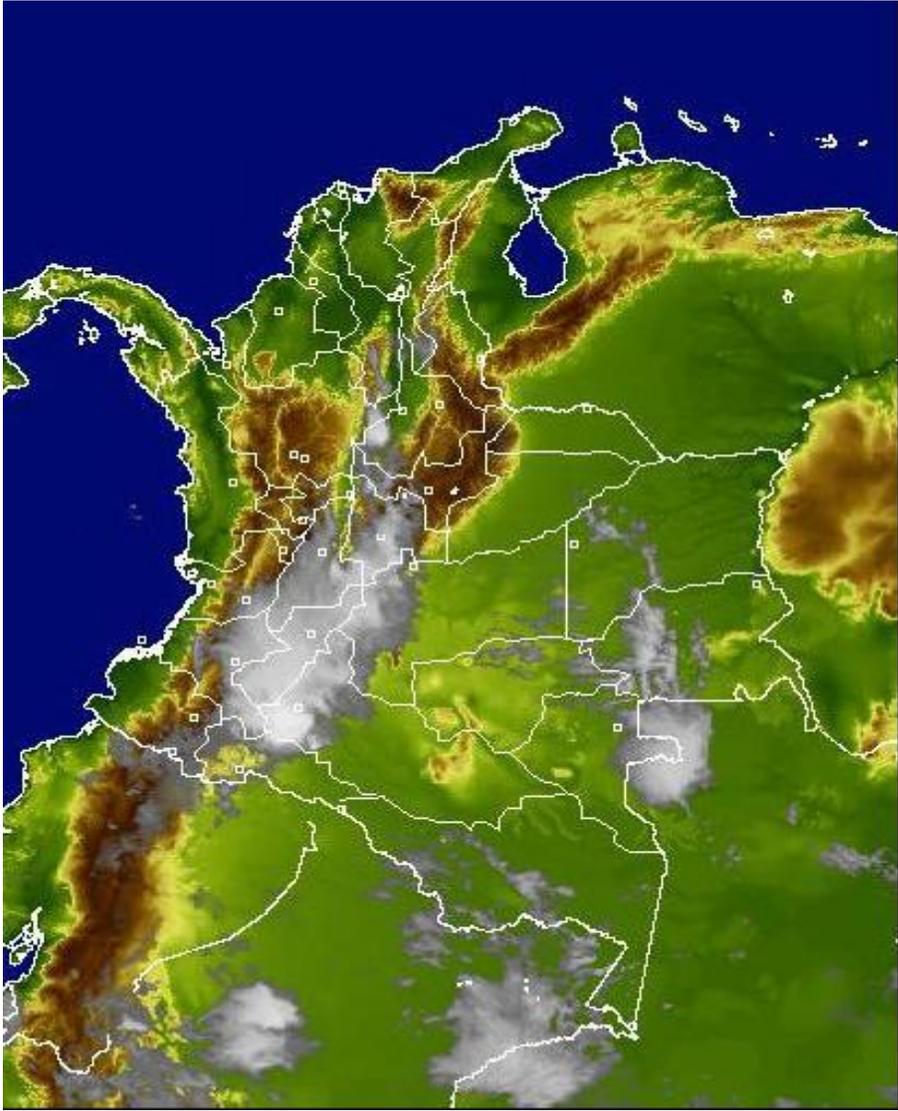
**ANEXOS**

ANEXO A. Límites máximos de residuos en frutas (Unión Europea)

<b>LIMITES MAXIMOS DE RESIDUOS (mg./Kg.)</b>						
<b>Ingrediente Activo</b>	<b>Melón</b>	<b>Mora</b>	<b>Papaya</b>	<b>Pera</b>	<b>Piña</b>	<b>Plátano</b>
<b>1,2 DIBROMO ETANO</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>
<b>ACEFATO</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>1</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
<b>ALDICARB</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>		<b>0.05</b>
<b>AMITRAZ</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
<b>BENFUROCARB</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
<b>BENOMILO</b>	<b>0.5</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>2</b>		<b>1</b>
<b>BROMOFOS</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
<b>CAPTAN</b>		<b>3</b>				
<b>CARBARILO</b>				<b>3</b>		<b>1</b>
<b>CARBOFURAN</b>	<b>0.05</b>	<b>0.01</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>
<b>CARBOSULFAN</b>	<b>0.05</b>		<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
<b>CIFLUTRINA</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.2</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
<b>CIPERMETRINA</b>	<b>0.2</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>	<b>1</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
<b>CLORFENVINFOS</b>						
<b>CLORMEQUAT</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>		
<b>CLOROTALONIL</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>0.01</b>	<b>1</b>		
<b>CLORPIRIFOS</b>	<b>0.05</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>	<b>0.5</b>		<b>0.05</b>
<b>CLORPIRIFOS METIL</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>	
<b>DAMINOZIDA</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>		<b>0.02</b>	<b>0.02</b>

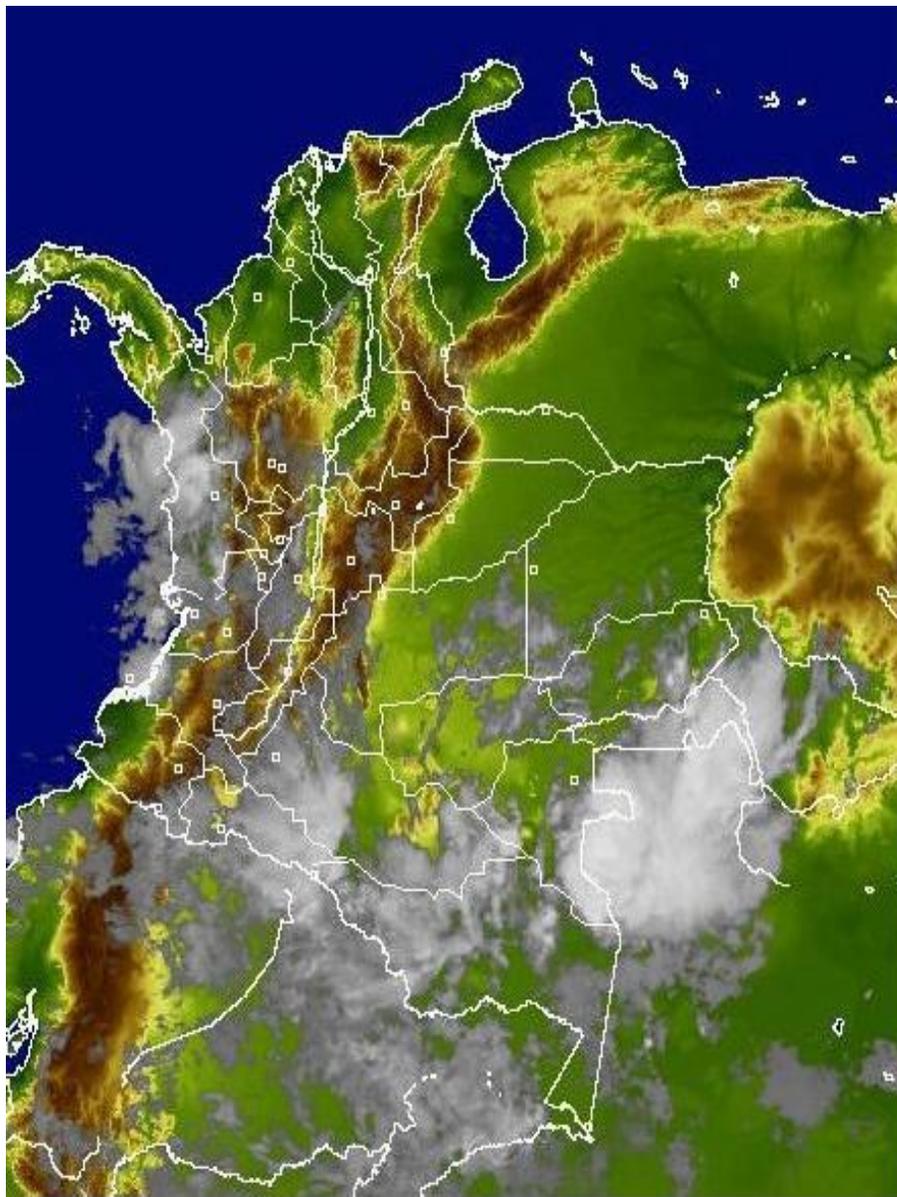
ANEXO C. Mapas de condiciones climáticas en los días de muestreo

Muestreo 1, 4 de marzo de 2006



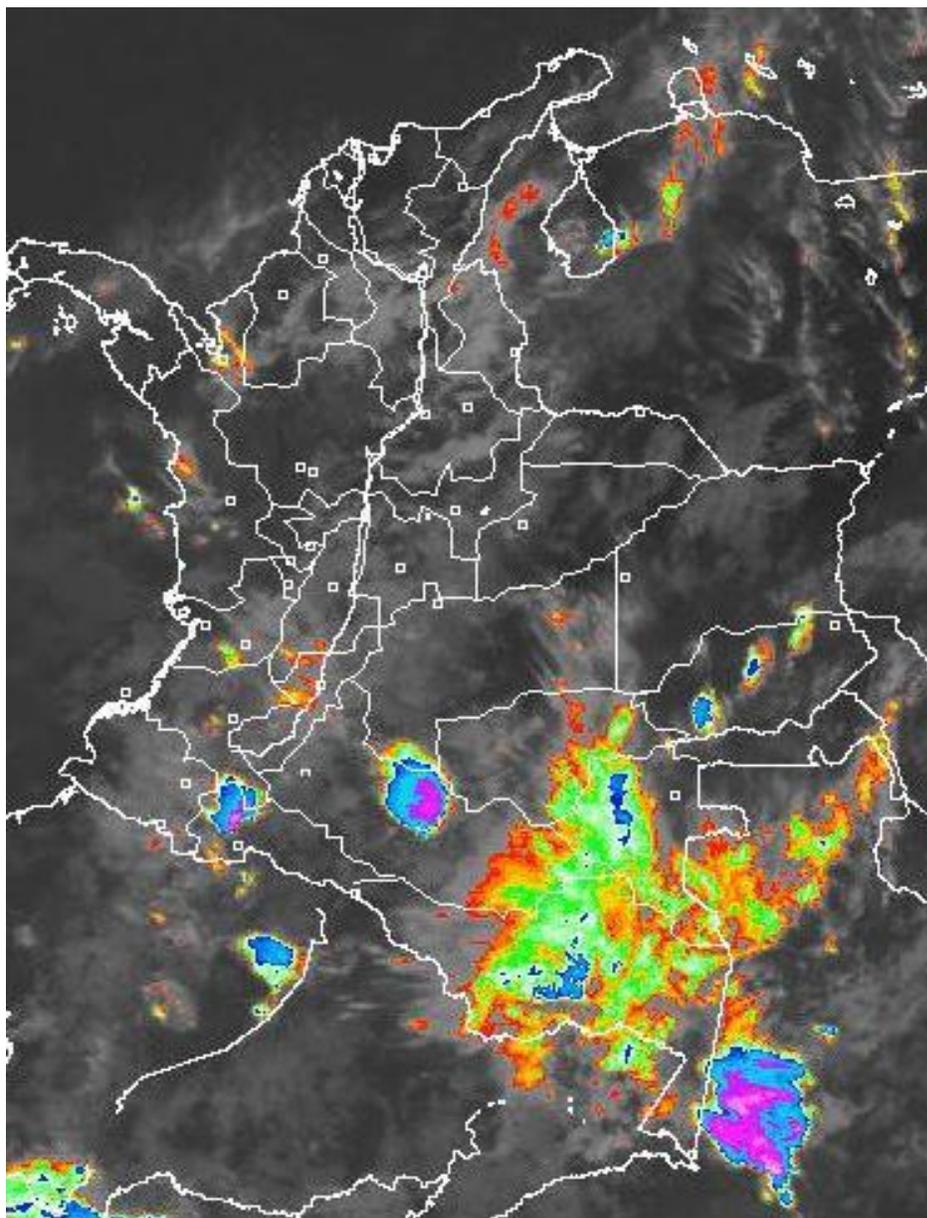
Fuente: [www.ideam.gov.co](http://www.ideam.gov.co)

Muestreo 2, 11 de marzo de 2006



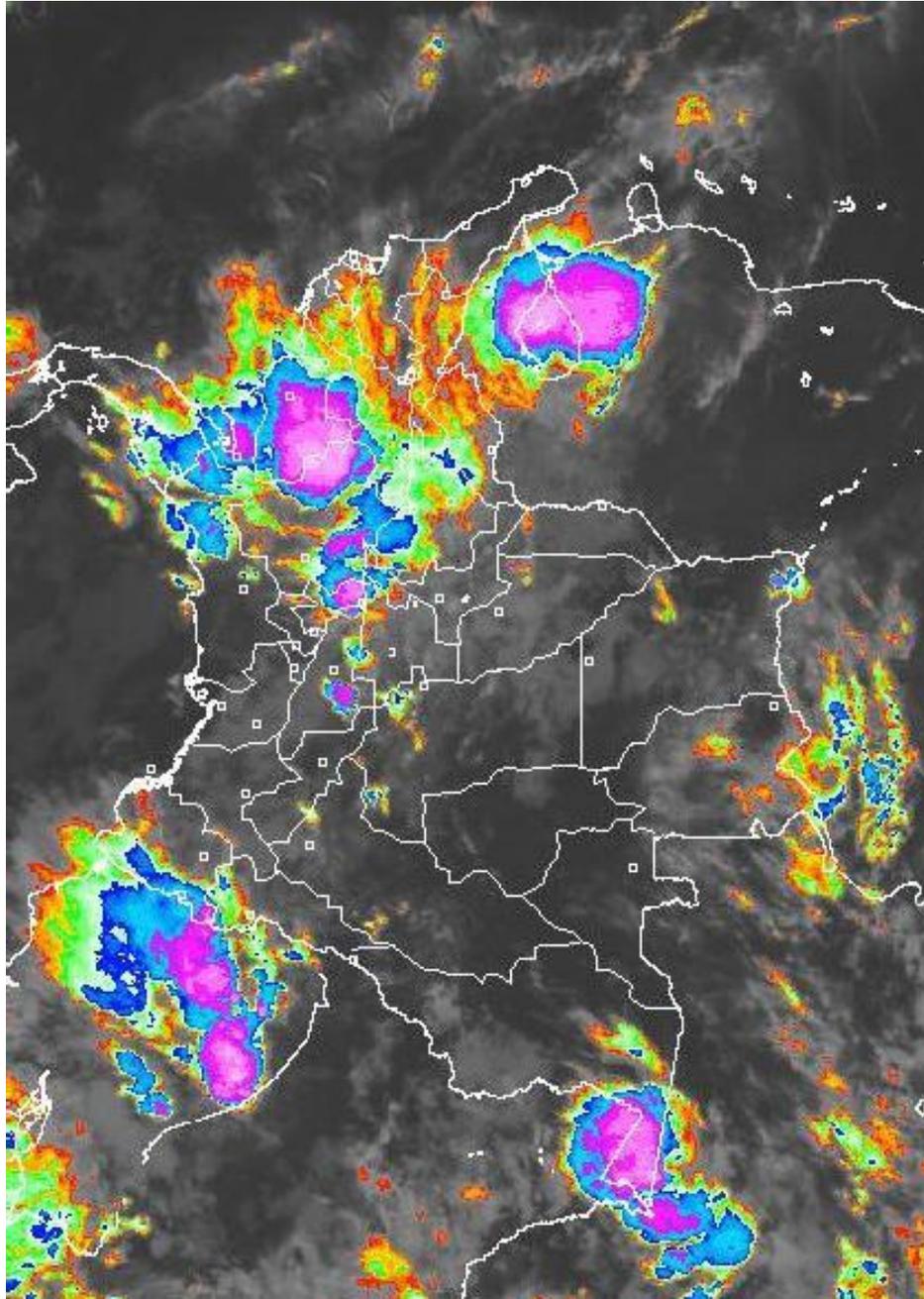
Fuente: [www.ideam.gov.co](http://www.ideam.gov.co)

Muestreo 3, 18 de marzo de 2006



Fuente: [www.ideam.gov.co](http://www.ideam.gov.co)

Muestreo 4, 25 de marzo de 2006



Fuente: [www.ideam.gov.co](http://www.ideam.gov.co)

ANEXO D.

# Fichas Internacionales de Seguridad Química

**CLOPPIRIFOS**

ICSC: 0851

<p><b>CLOPPIRIFOS</b> Tiofosfato de o,o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo <math>C_9H_{11}Cl_3NO_3PS</math> Masa molecular: 350.6</p> <p>N° CAS 2921-88-2 N° RTECS TF6300000 N° ICSC 0851 N° NU 2783 N° CE 015-084-00-4</p>
---

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases)tóxicos e irritantes. Los preparados líquidos que contengan disolventes orgánicos pueden ser inflamables.	Evitar las llamas.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>	El riesgo de explosión depende del disolvente utilizado en la formulación.		
<b>EXPOSICION</b>		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICION DE	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!

		ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
• <b>INHALACION</b>	Náuseas, vértigo, vómitos, dificultad respiratoria, convulsiones, contracción de las pupilas, calambres musculares, salivación excesiva, pérdida del conocimiento.	Ventilación (no si es polvo), extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
• <b>PIEL</b>	-PUEDE ABSORBERSE! (Para mayor información, véase Inhalación).	Guantes protectores, traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica.
• <b>OJOS</b>	Visión borrosa, contracción de las pupilas.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• <b>INGESTION</b>	Náuseas, vómitos, calambres abdominales, diarrea, visión borrosa, calambres abdominales, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!), reposo y proporcionar asistencia médica.

<b>DERRAMAS Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
NO verterlo al alcantarillado. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional: traje de protección completo incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de bases fuertes y alimentos y piensos. Mantener en lugar seco y bien ventilado.	No transportar con alimentos y piensos. símbolo T símbolo N R: 24/25-50/53 S: (1/2-)38-36/37-45-60-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III CE:

**VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE**

**ICSC: 0851**

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

## Fichas Internacionales de Seguridad

# Química

## CLOPPIRIFOS

ICSC: 0851

<p><b>D</b> <b>A</b> <b>T</b> <b>O</b> <b>S</b> <b>I</b> <b>M</b> <b>P</b> <b>O</b> <b>R</b> <b>T</b> <b>A</b> <b>N</b> <b>T</b> <b>E</b> <b>S</b></p>	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Cristales incoloros.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b></p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente a aproximadamente 160°C y al arder, produciendo humos tóxicos y corrosivos, incluyendo cloruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, óxidos de fósforo, óxidos de azufre. Reacciona con bases fuertes. Ataca al cobre y al latón.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 0.2 mg/m<sup>3</sup> A4 (piel) (ACGIH 1997-1998).</p>	<p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol, a través de la piel y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización o cuando se dispersa, especialmente si está en forma de polvo.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia puede causar efectos en el sistema nervioso, dando lugar a convulsiones, fallo respiratorio. Inhibidor de la colinesterasa. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> Inhibidor de la colinesterasa; efectos acumulativos son posibles: véase riesgos/síntomas agudos.</p>
<p><b>PROPIEDADES FISICAS</b></p>	<p>Punto de fusión: 41-43.5°C Densidad relativa (agua = 1): 1.398 a 43.5°C Solubilidad en agua: Ninguna</p>	<p>Presión de vapor, Pa a 25°C: 0.0025 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 4.96</p>
<p><b>DATOS AMBIENTALES</b></p>	<p>Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a crustáceos y peces.</p>	

