



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CONTENIDO DE BICLORURO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDILO
(PARAQUAT) EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA POBLACION DE CAÑO DE
CRUZ, ESTADO SUCRE, Y SU POSIBLE TRANSFORMACIÓN QUÍMICA POR
EFECTO DE LA UREA COMO FERTILIZANTE
(Modalidad: Investigación)

OSWALDO JOSÉ RODRÍGUEZ LEÓN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2018

CONTENIDO DE BICLORURO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDILO
(PARAQUAT) EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA POBLACION DE CAÑO DE
CRUZ, ESTADO SUCRE, Y SU POSIBLE TRANSFORMACIÓN QUÍMICA POR
EFECTO DE LA UREA COMO FERTILIZANTE

APROBADO POR:

Raquel Salazar
Asesora

Ángel Marcano
Jurado principal

Sheyla Aranda
Jurado principal

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	9
SELECCIÓN Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE SUELO.....	9
ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	10
Textura de suelo.....	10
Valoración del pH de los suelos	12
Materia orgánica.....	12
Extracción del herbicida en las muestras	13
Determinación de paraquat en el extracto líquido del suelo por spectrofotometría de absorción	14
Análisis de paraquat comercial (Hacha®) y urea por espectroscopia infrarroja	14
Cálculos estadísticos.....	15
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
Valoración del pH de suelo.....	16
Textura de suelo (análisis granulométrico)	17
Materia orgánica	18
Concentraciones de paraquat en las muestras de suelo	20
Análisis de correlaciones	22
Espectroscopia de infrarrojo	23
CONCLUSIONES	28
BIBLIOGRAFÍA	29
APÉNDICES	33
HOJAS DE METADATOS.....	38

DEDICATORIA

A

Mis padres, Lucrecia y Oswaldo, quienes con todo su amor y apoyo crearon en mí la fuerza necesaria para luchar, siendo los pilares fundamentales en el logro de mi carrera.

Mi hija Bárbara Lucia, que desde su llegada llenó de alegría mi vida y me incentivó a trabajar y a alcanzar esta meta para que en un futuro le sirva de ejemplo.

Mis hermanos Osmar, José Alejandro y Francisco Javier, que forman parte importante en mi vida.

Mis tías Mayra y Maritza, por su apoyo y palabras de aliento a lo largo de mi carrera.

Mi tío Carlos y mi amigo Juan Pablo Vallenilla Q.E.PD.

AGRADECIMIENTO

A

Dios todopoderoso y María Soledad, por fortalecerme en los momentos duros y ayudarme a alcanzar esta meta.

Las profesoras Luisa Rojas de Astudillo y Raquel Salazar, quienes con sus conocimientos y colaboración me ha ayudado a conseguir este título.

Los profesores Edgar Márquez, Rita Tenía, Ángel Marcano y Wilmer Sánchez, por prestarme gran colaboración en la realización de este trabajo.

Los profesores Blanca Rojas, Yvis Salazar, Jorge Muños, por su valioso apoyo.

Los técnicos Moraima Carrillo, Henry Astudillo, José Prin y Hernán Subero por su incondicional apoyo y colaboración a lo largo de mi carrera.

Mis amigos y compañeros de estudio Simón Rengel, Jusmerlin Núñez, José Malavé, Luis Amais, Domingo Figueroa, Daniela Antón, por su ayuda siempre que la necesité.

El licenciado Edgar García, por su importante colaboración al momento de los análisis, haciendo posible la realización de este proyecto

Mi querida compañera Yesica Salazar por estar en los momentos cruciales en el término este importante logro.

A todos, muchísimas gracias.....

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Coordenadas correspondientes para cada punto de muestreo.....	10
Tabla 2. Valores de pH en las soluciones de suelo con H ₂ O desionizada y KCl 1 mol l ⁻¹	17
Tabla 3. Correlación de Pearson para la asociación entre la concentración, materia orgánica, pH de KCl, pH con agua y la textura de los suelos en las muestras.	22
Tabla 4. Número de ondas de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo del paraquat.	24
Tabla 5. Número de ondas de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo de la urea.	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del paraquat.....	3
Figura 2. Mecanismo de acción del paraquat.....	4
Figura 3. Estructura del ditionito de sodio.	8
Figura 4. Área de muestreo en la población de Caño de Cruz.....	9
Figura 5. Puntos de muestreo en el cultivo.	10
Figura 6. Comparación del diámetro medio de las partículas de arena, limo y arcilla.....	11
Figura 7. Porcentaje de arena, limo y arcilla en los puntos de muestreo.	18
Figura 8. Porcentaje de materia orgánica presente en cada muestra de suelo a diferentes profundidades.....	19
Figura 9. Curva de calibración para la determinación de materia orgánica.	20
Figura 10. Concentraciones de paraquat encontradas en las muestras de suelo a diferentes profundidades.....	21
Figura 12. Espectro de infrarrojo del paraquat.....	23
Figura 13. Espectro infrarrojo de la urea.....	25
Figura 14. Comparaciones entre los espectros de paraquat, urea y la mezcla de los dos.....	26

RESUMEN

Con el propósito de evaluar el contenido de bcloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (paraquat) en suelos agrícolas de la población de Caño de Cruz, estado Sucre, y su posible transformación química por efecto de la urea como fertilizante, se estudiaron 36 muestras de suelo que fueron tomadas de 0 a 5, de 5 a 10 y de 10 a 20 cm de profundidad en un cultivo de *Colocasia esculenta* (ocumo chino) y 3 muestras comerciales de paraquat, urea y una mezcla de los dos respectivamente; a las muestras de suelo se les aplicó una prueba de textura de suelo, pH, materia orgánica y un análisis espectrofotométrico para determinar el contenido de paraquat. Para evaluar la transformación del paraquat por efecto de la urea, se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar las muestras comerciales de paraquat, urea y la mezcla de los dos con la concentración utilizada por los agricultores. Los resultados indicaron que la zona de estudio posee un suelo franco arenoso, valores de pH entre 6,26 y 7,89 y entre 0,43 y 2,95% de materia orgánica; en las muestras de 0 a 5 cm se encontraron concentraciones de paraquat que van de no detectable hasta 1,47 $\mu\text{g ml}^{-1}$, las muestras de 5 a 10 cm de profundidad presentaron concentraciones entre 0,33 y 1,71 $\mu\text{g ml}^{-1}$ y en las muestras tomadas de 10 a 20 cm de profundidad obtuvieron concentraciones entre 0,57 y 2,05 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Estos resultados muestran que aunque las concentraciones encontradas están por debajo de la dosis letal de paraquat, se encuentra acumulado en todas las profundidades y mayormente en la profundidad de 10 a 20 cm, esto puede estar afectando a los acuíferos presentes en la zona. En los espectros correspondientes al paraquat y la urea se observaron las bandas características de cada sustancia; sin embargo, en la mezcla paraquat-urea se evidenció la presencia de las bandas de paraquat y urea pero con un ligero desplazamiento de las bandas, sin bandas nuevas que indiquen alguna transformación química apreciable.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de los cincuenta se han utilizado sustancias químicas conocidas como pesticidas o plaguicidas, las cuales son de gran importancia, ya que con su utilización en el ámbito agrícola, se obtienen buenos resultados en el mantenimiento y aumento de las cosechas.

La continua necesidad de obtener más alimentos conlleva a que su demanda siga aumentando, por lo que la utilización de los plaguicidas agrícolas es importante y necesaria. Sin esta defensa es indudable que ocurriría una disminución drástica en la producción de los cultivos. La Organización para la Alimentación y la Agricultura de Naciones Unidas (FAO) ha calculado que con el cese del empleo de los plaguicidas, se reduciría el rendimiento de las cosechas y del ganado entre un 30 y 40 % y aumentaría el precio de los productos agrícolas entre un 50 y 70 % (Green, 2013).

La clasificación de los pesticidas es muy amplia, una de ella depende del tipo de plaga que se desea combatir, entre éstas se encuentran los herbicidas, los cuales se emplean para el control o la eliminación de las malas hierbas en el ámbito agrícola.

Un herbicida es un producto químico que inhibe o interrumpe el crecimiento y desarrollo de una planta. Son usados extensivamente en la agricultura, industria y en zonas urbanas, debido a que si son utilizados adecuadamente proporcionan un control eficiente de maleza a un bajo costo (Peterson y cols., 2001). No obstante, si no son aplicados correctamente los herbicidas pueden causar daños a las plantas cultivadas, al medio ambiente, e incluso a las personas que los aplican. En la agricultura, los herbicidas han sido cada vez más sofisticados en el espectro de control de maleza, duración del período de control y selectividad a los cultivos (Baumann y cols., 1998).

Ahora bien, los herbicidas también poseen una amplia clasificación, como por ejemplo, por el modo de acción. En este tipo entran los que se consideran destructores de las membranas celulares. Su acción principal es de contacto en post emergencia y son activados al exponerse a la luz, para formar compuestos a partir del oxígeno, como el oxígeno simple, el radical libre de hidroxilo y el peróxido de hidrógeno. Estos compuestos destruyen las membranas celulares rápidamente y causan la necrosis de los tejidos.

Por su mecanismo de acción, en esta clase de herbicidas pueden encontrarse los aceptores de electrones. Esta sub clase incluye solo a los bipiridilos, herbicidas fuertemente catiónicos que en la presencia de la luz causan marchitez de las hojas en minutos, que evoluciona a clorosis y luego necrosis en pocas horas. Debido a que son fuertemente adsorbidos a las arcillas, los bipiridilos no tienen actividad en el suelo o control preemergente de maleza. El mecanismo de acción de los bipiridilos es la aceptación de electrones en el fotosistema I y la formación de compuestos de oxígeno que destruyen las membranas celulares (Duke y Dayan, 2001). El efecto de estos herbicidas es de contacto, por lo que en malezas perennes se limita a la parte aérea y no se transporta a los órganos vegetativos. Debido a que se inactivan en el suelo estos herbicidas han sido muy utilizados en sistemas de labranza de conservación, para la eliminación de la vegetación antes o inmediatamente después de la siembra, sin afectar la emergencia de los cultivos (Gusolus y cols, 1996).

En este sentido, los bipiridilos están dentro del grupo de herbicidas más utilizados. Éstos son sólidos, insípidos e inodoros y muy solubles en agua. Dentro de este grupo se considera el paraquat. En su forma líquida, el paraquat se utiliza como herbicida de contacto para destruir las partes verdes de las plantas en presencia de la luz solar. El paraquat (bicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo) también es un colorante conocido como metil-viológeno, usado como

indicador en las reacciones de óxido-reducción. Químicamente, es un catión divalente de amonio cuaternario que posee dos anillos piridílicos en su estructura como se muestra en la figura 1.

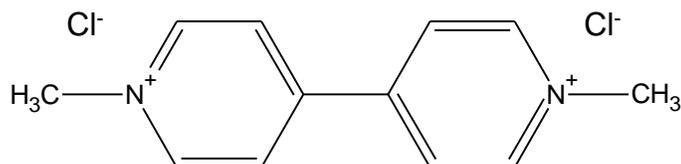


Figura 1. Estructura del paraquat.

Este compuesto es muy polar con una solubilidad en agua de 700 g l^{-1} , el pH de la formulación líquida es de 6,5 aproximadamente. Técnicamente el paraquat se presenta como sal ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$) y dimetilsulfato ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2$). La sal es un polvo cristalino, sin olor, estable en medio ácido o neutro y rápidamente hidrolizada en soluciones alcalinas, se inactiva en superficies aniónicas activas y al contacto con las partículas de arcilla de la tierra (World Health Organization, 1984; World Health Organization, 2002).

El paraquat es un herbicida de contacto no selectivo. Durante los últimos 40 años, las propiedades únicas del paraquat lo han convertido en uno de los productos químicos agrícolas preferidos en todo el mundo, y actualmente está en uso en muchos países (Wesseling, 1997). Ejerce su acción interfiriendo con el proceso de fotosíntesis y se convierte en su forma radical libre, por acción de la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH) presente y reacciona con el oxígeno generando radicales superóxidos (O_2^-), los cuales son potencialmente citotóxicos (World Health Organization, 1984; Hernández, 2002; y Martínez, 1998). En la figura 2 se observa el mecanismo de acción del paraquat.

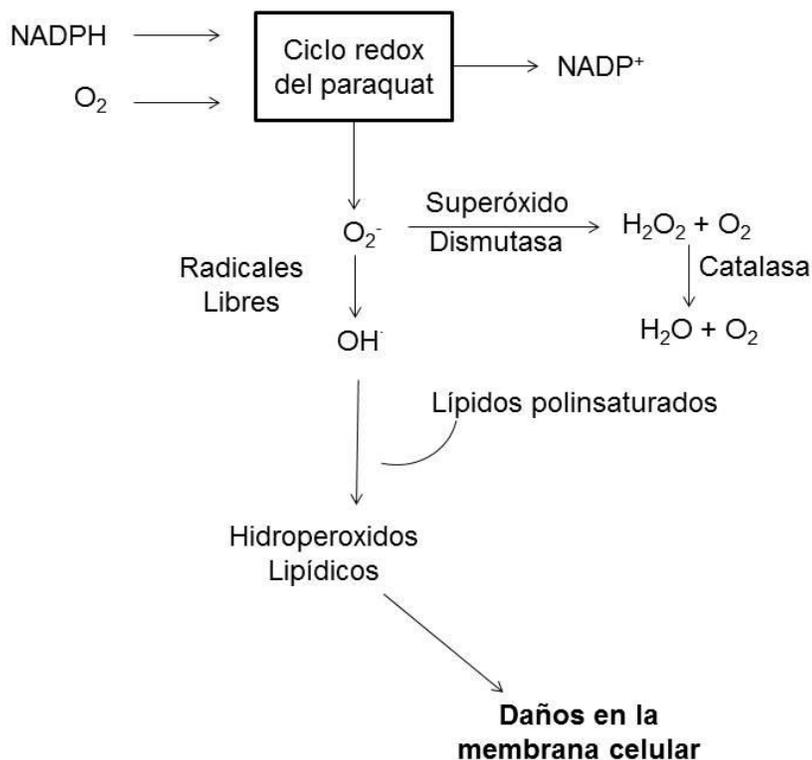


Figura 2. Mecanismo de acción del paraquat.

En Venezuela, el paraquat está registrado en la categoría de altamente tóxico para los humanos, se expende en forma líquida con los nombres comerciales de Gramoxone®, Gramocil® y Hacha®; los cuales contienen alrededor de 20 % del catión. Su uso ha provocado múltiples envenenamientos accidentales y, además, es uno de los principales plaguicidas utilizados por los suicidas en todo el territorio nacional (Ramírez y Rivas, 2000).

Desde el punto de vista toxicológico, la ruta de absorción más importante es la digestiva, puesto que es la más frecuentemente involucrada en casos de intoxicación accidental o suicida. Por esta vía, se absorbe aproximadamente entre un 5 a 10% de la dosis ingerida y alcanza su concentración sanguínea pico a las 4 horas de la ingesta. No se une a las proteínas plasmáticas y se

distribuye rápidamente por los órganos más importantes como: riñón, hígado, cerebro y pulmón. En este último órgano, tiende a alcanzar concentraciones de 10 a 15 veces por encima a las plasmáticas y se acumula en células alveolares tipo I y II, alcanzando su pico entre los 4 y 5 días. Se elimina vía renal por filtración glomerular y secreción tubular activa, excretándose en un 90% a las 24 horas y un 96 % de la dosis absorbida en aproximadamente 48 horas (Ellenhorn y Barcelow, 1988; Pond, 1990; Hayes y Laws, 1991; Descampiaux y cols., 1997; LaDou, 1999).

Los efectos toxicológicos del paraquat varían según la cantidad ingerida, pudiendo tener efectos locales y generales. Los efectos locales, son el resultado del poder corrosivo del paraquat y se manifiestan por ulceraciones en boca, lengua, faringe y esófago con posibilidad de perforación esofágica. Estas manifestaciones aparecen a los pocos minutos postingestión. Los síntomas iniciales son quemazón bucal o faríngea, disfagia o dolor retro esternal (LaDou, 1999; Ellenhorn, y Barcelow, 1988; Bus y cols., 1996; Rivero y cols., 2001).

Por otra parte, la sintomatología general varía según la dosis ingerida. Las intoxicaciones leves son aquellas en las que se ingiere menos de 20 mg kg⁻¹ de peso, y se presentan vómitos, diarreas y alteración de las pruebas funcionales respiratorias. La intoxicación moderada se produce con una dosis de 20 a 40 mg kg⁻¹ de peso, lo que se alcanza con menos de 15 ml del concentrado al 20%, y junto a los síntomas descritos anteriormente aparece fallo renal por necrosis tubular, alteración hepática y afectación pulmonar con aparición de edema pulmonar o síndrome de distress respiratorio del adulto, que en el transcurso de 2 a 3 semanas conduce a fibrosis pulmonar y muerte (Ellenhorn, y Barcelow, 1988; Hayes y Laws, 1991; Cordoba, 2001).

Ahora bien, desde el punto de vista ambiental, se han detectado impactos negativos relacionados al paraquat los cuales afectan directamente al suelo,

agua y a organismos que viven en estas matrices, además por su estructura y funcionamiento, este compuesto químico se considera regularmente perjudicial contra la salud humana.

La textura de suelo es de gran relevancia, ya que sus partículas texturales como arena, limo y arcilla se asocian para formar agregados más grandes, y al igual que la estructura del suelo afecta directamente la aireación, el movimiento del agua y de los pesticidas, la conducción térmica, el crecimiento radicular y la resistencia a la erosión. Por tanto es importante caracterizar la textura del suelo para saber qué movilidad tiene el paraquat en el suelo de estudio (FAO, 2009).

El problema radica en que se estima que tan solo un 1 % del total de un plaguicida aplicado al ambiente logra alcanzar al organismo de interés, mientras que aproximadamente el 25 % se queda retenido en el follaje, un 30 % llega al suelo y el 45 % es exportado directamente a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación (González, 2010).

El potencial de contaminación va a depender de las propiedades fisicoquímicas, tanto del herbicida, como del suelo donde éste se aplique. Entre las características fisicoquímicas de los herbicidas más sobresalientes se encuentran: masa molar, punto de fusión, punto de ebullición y la solubilidad en agua (García, 2003). Entre las características fisicoquímicas del suelo que también influyen sobre su posible contaminación son: el pH, distribución y tamaño de partículas y composición mineral de las arcillas (Pankhurst, 2006).

Es importante destacar que, la adsorción es un proceso por medio del cual una sustancia disuelta se concentra sobre una superficie o su alrededor. En general, las superficies sólidas del suelo como arcillas, limo, arena, y materia orgánica, adsorben a los herbicidas, utilizando fuerzas que pueden ser electrostáticas y

de van der Waals o químicas, por un periodo más o menos largo y que interactúan con el herbicida reteniéndolo. La intensidad de esta retención dependerá de las propiedades del herbicida y la superficie en que se encuentre éste. Por ejemplo, los componentes sólidos inorgánicos y orgánicos del suelo poseen cargas electrostáticas en su superficie las cuales pueden absorber fuertemente al herbicida, como es en el caso de los suelos arenosos (Claramunt, 2013).

El paraquat es diagnosticado en laboratorios clínicos toxicológicos a través de varios métodos, que sirven para su determinación y cuantificación, algunos de estos métodos son: la espectrofotometría visible, cromatografía de gases, cromatografía líquida, técnicas de inmunoensayo, radioinmunoensayo y fluorinmunoensayo (Pérez y cols., 1998). El radioinmunoensayo es una técnica inmunológica de determinación cuantitativa de antígenos o anticuerpos, mediante el empleo de reactivos marcados con isótopos radiactivos. La cromatografía es un método de análisis químico para la separación de componentes de una mezcla por distribución entre dos fases, una estacionaria y una móvil (Pryde, 1975). La espectrofotometría se utiliza como técnica de medición luego de la reducción del paraquat, utilizando un agente reductor en medio alcalino y constituyendo un compuesto coloreado, cuya intensidad es medida en el equipo. Este procedimiento resulta ser rápido y sencillo, permitiendo cuantificar las concentraciones de paraquat en diferentes matrices (Knepil, 1977; Fell y cols., 1981; Kesari y cols., 1997). El agente reductor más utilizado ha sido el ditionito de sodio (figura 3) el cual, por reducción del dicatión paraquat (incoloro en solución alcalina), forma un radical libre altamente coloreado azul (cromóforo), que puede ser medido en el espectro visible a 600 nm (Tompsett, 1970; Shivhare y Gupta, 1991; Kesari y cols., 1997).

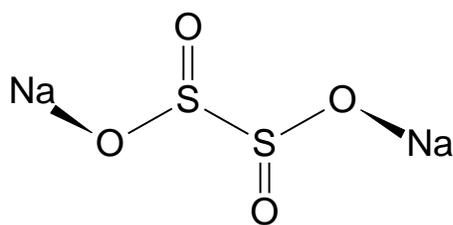


Figura 3. Estructura del ditionito de sodio.

Esta investigación tuvo como objetivo la determinación de concentraciones de paraquat mediante espectrofotometría de absorción en muestras de suelo agrícolas, donde se aplica de manera directa este herbicida, caracterizando el tipo de suelo por su textura, pH y materia orgánica. Así como, la determinación mediante espectroscopia infrarroja, para observar si el paraquat sufre modificación química al mezclarse con un fertilizante como la urea.

METODOLOGÍA

SELECCIÓN Y RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE SUELO



Figura 4. Área de muestreo en la población de Caño de Cruz.

Se seleccionaron muestras de suelo en un sector representativo de la localidad de Caño de Cruz, ubicado en el municipio Andrés Eloy Blanco, en el estado Sucre (figura 4), Venezuela, los cuales son empleados para el cultivo de *Colocasia esculenta* (ocumo chino).

La recolección de las muestras de suelo se llevó a cabo en seis puntos del área de cultivo (figura 5), a profundidades entre de 0 a 5, 5 a 10 y 10 a 20 cm, con ayuda de un nucleador de 2 pulgadas de diámetro. En cada punto de muestreo se tomaron las coordenadas con un equipo de posicionamiento global (GPS por sus siglas en inglés), las cuales se muestran en la tabla 1. Estas muestras se almacenaron en bolsas de polietileno para su posterior análisis en el Laboratorio de Química de Suelos del Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cumaná.

Tabla 1. Coordenadas correspondientes para cada punto de muestreo.

Puntos de muestreo	Coordenadas	
1	10° 18, 497´N	68° 14, 832´O
2	10° 18, 508´N	63° 14, 778´O
3	10° 18, 486´N	63° 14, 770´O
4	10° 18, 471´N	63° 14, 727´O
5	10° 18, 441´N	63° 14, 773´O
6	10° 18, 410´N	63° 14, 838´O



Figura 5. Puntos de muestreo en el cultivo.

ANÁLISIS DE MUESTRAS

Textura de suelo

La textura del suelo se refiere a la proporción de partículas o componentes inorgánicos de diferentes formas y tamaños. La textura es una propiedad importante que influye como factor de fertilidad y en la habilidad de retener agua, aireación, drenaje, contenido de materia orgánica y otras propiedades (FAO, 2009).

Se consideran partículas del suelo a las partículas minerales cuyo tamaño es menor a 2 mm. Estas partículas del suelo se clasifican según su tamaño en arena, limo y arcilla (ver figura 6). Las partículas de tamaño superior a 2 mm se consideran fragmentos gruesos del suelo, y se clasifican según su tamaño en grava, piedra y roca (Gee y cols., 1998).

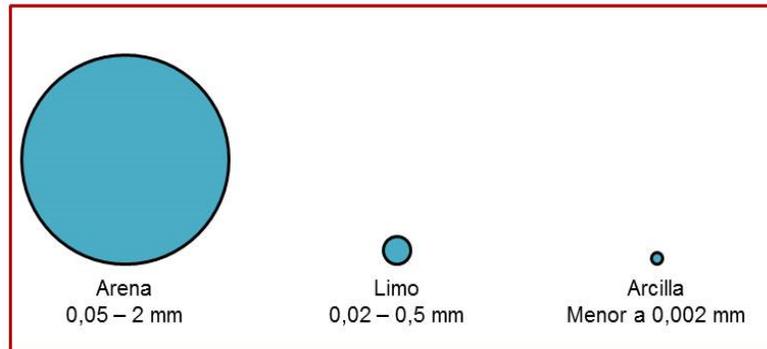


Figura 6. Comparación del diámetro medio de las partículas de arena, limo y arcilla.

Se realizó un análisis granulométrico, el cual consistió en determinar los porcentajes relativos de arena, limo y arcilla presente en el suelo luego de separar los fragmentos de mayor tamaño.

Para el análisis granulométrico fue utilizado el método de Jackson, (1976), en la que se pesaron 50 g de suelo seco, previamente tamizado con una malla de 2 mm. Colocando la muestra de suelo en una copa de una batidora, junto con 10 ml de una solución dispersante de hexametáfosfato de sodio al 5% y 250 ml de agua desionizada. Luego se dispersó la muestra por 5 min, transfiriéndose a una probeta de 1 l, y posteriormente se enrasó con agua desionizada. Se midió la densidad de la suspensión empleando un densímetro de Bouyocos, además de la temperatura (T) de la misma. Por último se repitió el proceso anterior transcurridos 120 minutos de la medida inicial.

Una vez conocidos los valores del densímetro de Bouyocos, c (medida inicial) y c' (medida a los 120 minutos). Se calculó el porcentaje de limo mediante la siguiente ecuación:

$$\%L = \left[\left(\frac{c+(T-20) \times 0,36}{50} \right) - \left(\frac{c'+(T'-20) \times 0,36}{50} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

El porcentaje de arena se determinó mediante esta otra ecuación:

$$\%A = 100 - \left(\frac{c+(T-20) \times 0,36}{50} \times 100 \right) \quad (\text{Ec. 2})$$

Y el porcentaje de arcilla mediante esta última ecuación:

$$\%Ar = \left(\frac{c'+(T'-20) \times 0,36}{50} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

El valor 0,36 en cada una de las ecuaciones es el valor de corrección por grado de diferencia de temperatura. Con los porcentajes de limo, arena y arcilla, se determinó la clasificación textural del suelo empleando un triángulo textural del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, figura A1).

Valoración del pH de los suelos

La valoración de pH se determinó por la metodología propuesta por Jackson, (1976). En la que se pesaron 5 g de suelo y mezclándolo con 12,5 ml de agua desionizada en un beaker de 50 ml de capacidad. La mezcla fue agitada durante media hora, empleando agitación magnética y posteriormente se midió el pH de la mezcla. De igual manera, fue medido el pH del suelo empleando una solución de KCl 1 mol l⁻¹ en sustitución del agua desionizada.

Materia orgánica

La materia orgánica (MO) se determinó por el método de combustión húmeda (Walkey y Black, 1934). En un erlenmeyer de 50 ml se colocaron entre 0,10 y

0,15 g de suelo seco, añadiéndose 5 ml de solución de agente oxidante (3 ml de ácido sulfúrico y 2 ml dicromato de potasio $0,17 \text{ mol l}^{-1}$). La mezcla se dejó enfriar y se diluyó a 25 ml con agua desionizada. Posteriormente, fue centrifugada y al extracto se le midió la absorbancia a 590 nm, con celdas de 1 cm de trayecto óptico, en un espectrofotómetro JENWAY 6300. Paralelamente, fue preparada una curva de calibración de carbono a partir de sacarosa $1,67 \text{ mg ml}^{-1}$, y se le realizó un procedimiento similar al anteriormente descrito; tomando desde 0 a 3 ml de la solución antes mencionada. El porcentaje de materia orgánica fue calculó como $\text{MO}=1,724 \times \%\text{Carbono orgánico}$. (Ec. 4)

Extracción del herbicida en las muestras

Este proceso se llevó a cabo con la metodología propuesta por Johnsen y Starr, (1972) en inyectoras de 20 ml (polipropileno), dentro de las cuales se acopló en la parte inferior una pequeña cantidad de algodón. Sobre este sistema se añadieron 2 g de Na_2SO_4 anhidro y a continuación 5 g de suelo. La sal se adicionó para retener las partículas del suelo, y los posibles restos de humedad que pudiera contener el eluato. Se añadieron 5 ml de acetato de etilo a las inyectoras y se llevó al ultrasonido durante 15 minutos, siendo el nivel de agua del baño ajustado al mismo nivel que el disolvente tiene dentro de la inyectora. Después, éstas se llevaron al sistema de filtración por gravedad, recogándose el líquido resultante en tubos de vidrio, y posteriormente se realizó una segunda extracción con 4 ml de acetato de etilo, llevándose nuevamente al baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Luego, se filtró por gravedad y se recolectó el líquido junto con el anterior. El líquido se agregó a un tubo de separación y se mezcló con una solución de NaOH 1 mol l^{-1} para hidrolizar el paraquat. Se dejó reposar y se tomó la solución acuosa para su posterior análisis.

Determinación de paraquat en el extracto líquido del suelo por espectrofotometría de absorción

Primeramente, se prepararon soluciones de 0, 1, 3, 5 y 10 mg ml⁻¹ a partir de Paraquat al 98% de pureza para la realización de la curva de calibración. Tanto a los extractos líquidos de las muestras de suelo como a las diluciones de paraquat se añadió directamente el ditonito de sodio. Las soluciones resultantes fueron analizadas por espectrofotometría de absorción, a 600 nm, en un espectrofotómetro UV-Visible (Lambda 250).

Análisis de paraquat comercial (Hacha®) y urea por espectroscopia infrarroja

Los agricultores de la zona en estudio, toman entre 100 y 200 ml de herbicida y la agregan en 18 litros de agua, para ser aplicada sobre las malas hierbas cercanas a los cultivos. Tomando en cuenta esta información, y para crear aproximadamente las mismas concentraciones a nivel de laboratorio, se preparó una solución, donde fue agregado aproximadamente 1,1 ml de Hacha® en un matraz aforado de 100 ml y se enrazó hasta la línea de aforo con agua desionizada. Una pequeña cantidad de esta solución se dejó secar se trató con KBr y se analizó en un Espectrómetro de FT-IR, marca Frontier.

De manera similar, los agricultores toman una pequeña cantidad de urea en granos, en forma de perlas (10 gramos aproximadamente), la cual disuelven en una pequeña cantidad de agua y es agregada en la solución que contiene el herbicida. A partir de lo anterior, se tomó aproximadamente 0,0556 g de urea, se disolvió en una pequeña cantidad de agua y se agregó en un balón aforado de 100 ml, el cual fue enrasado con agua desionizada hasta la línea de aforo. Una pequeña cantidad de esta solución se dejó secar, se trató con KBr y se analizó en un Espectrómetro FT-IR, marca Frontier.

Por último se mezclaron en proporciones iguales las soluciones de Hacha® y urea preparadas anteriormente, una pequeña cantidad de esta mezcla, se dejó

secar, fue tratada con KBr y se analizó en un Espectrómetro FT-IR, marca Frontier.

Cálculos estadísticos

En este análisis se utilizó una correlación de Pearson, el cual es una manera de determinar las fluctuaciones, osciladores o covarianzas existentes entre dos parámetros, causa y consecuencia de uno sobre el otro. Marval (2008) indica que los coeficientes de correlación varían dentro de un rango de -1 y +1 para evaluar la asociación entre especies químicas. En general, una alta correlación `positiva entre elementos indican que estos tienen orígenes similares y poseen un comportamiento análogo.

Se utilizó un análisis estadístico multivariante a través del paquete estadístico STATGRAPHICS CENTIRION XVI acoplado al programa Microsoft Excel 2010, para calcular los coeficientes de correlación de Pearson y establecer el grado de asociación existente entre los parametros de concentraciones de paraquat, materia orgánica, pH con KCl y con agua, y la textura de los suelos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Valoración del pH de suelo

El pH de suelo es uno de los parámetros más determinados en los análisis de suelo, ya que puede interferir en muchos procesos biológicos y en el crecimiento de las plantas. Se pueden definir dos tipos de pH, el real o activo, que expresa la concentración de iones hidrógeno en la solución de suelo, midiéndolo al agregar una solución de KCl, y el potencial o de reserva, que se refiere a la concentración de iones H^+ y Al^{3+} en forma intercambiable; el valor del pH real es más bajo que el potencial (Casanova, 1991). Por tal razón se realizaron medidas en solución con agua desionizada y en solución de KCl, ya que este último extrae el aluminio intercambiable y nos da el valor real de pH.

En la tabla 2 se puede apreciar que el suelo de estudio presentó solo dos valores ligeramente ácidos como son: la muestra de 0 a 5 cm del punto 1 con un pH de 6,26 y la muestra de 0 a 5 cm del punto 4 con un pH de 6,31 (ambas medidas con agua desionizada). Las demás muestras arrojaron valores ligeramente básicos de pH entre 7,12 y 7,97. Al medir el pH en solución de KCl todos los valores bajan como lo indica la referencia consultada. En todos estos suelos, con los valores de pH hallados, el paraquat puede ser inestable, ya que el pH ideal para esta sustancia es aproximadamente entre 5 y 6 (World Health Organization, 1984; World Health Organization, 2002). A mayor pH, la solución posee mayor cantidad de iones oxidrilo (HO^-), los cuales reaccionan rápidamente con la molécula de paraquat (que posee carga positiva), haciendo más rápida la pérdida o descomposición de dicho herbicida. (Winand, 2000). Por tal razón pudiera encontrarse cantidades muy pequeñas de paraquat en las muestras tomadas.

Tabla 2. Valores de pH en las soluciones de suelo con H₂O desionizada y KCl 1 mol l⁻¹.

Puntos de muestreo	Profundidades (cm)	pH con KCl	pH con H ₂ O
1	0 a 5	5,54	6,26
	5 a 10	7,07	7,34
	10 a 20	6,81	7,49
2	0 a 5	7,67	7,87
	5 a 10	6,59	7,89
	10 a 20	6,89	7,37
3	0 a 5	6,97	7,50
	5 a 10	7,35	7,74
	10 a 20	6,83	7,78
4	0 a 5	5,72	6,31
	5 a 10	7,88	7,97
	10 a 20	7,54	7,62
5	0 a 5	7,05	7,12
	5 a 10	7,22	7,47
	10 a 20	7,25	7,69
6	0 a 5	6,90	7,32
	5 a 10	7,35	7,48
	10 a 20	6,27	7,68

Textura de suelo (análisis granulométrico)

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis granulométrico, los suelos del área del cultivo en estudio muestran una predominancia textural tipo franco arenoso, según el triángulo textural del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (figura A1), ya que se encontró un promedio de 74% de arena, 21,5% de limo y 4% de arcilla (tabla A1). La mayor cantidad de arena puede ser el resultado de que el cultivo está a orillas del río, siendo esta la fuente de ingreso de arena a la zona. El suelo franco arenoso, al poseer mayor porcentaje de arena, presenta partículas de mayor tamaño que aquellos menos arenosos, provocando una alta tasa de drenaje y lixiviación. Los suelos con mucho drenaje, como éste, tienden a tener una buena aireación, que ayuda a

los organismos en el suelo a sobrevivir, y también pueden aumentar el transporte y volatilización de los herbicidas como el paraquat (Blake y cols., 1998).

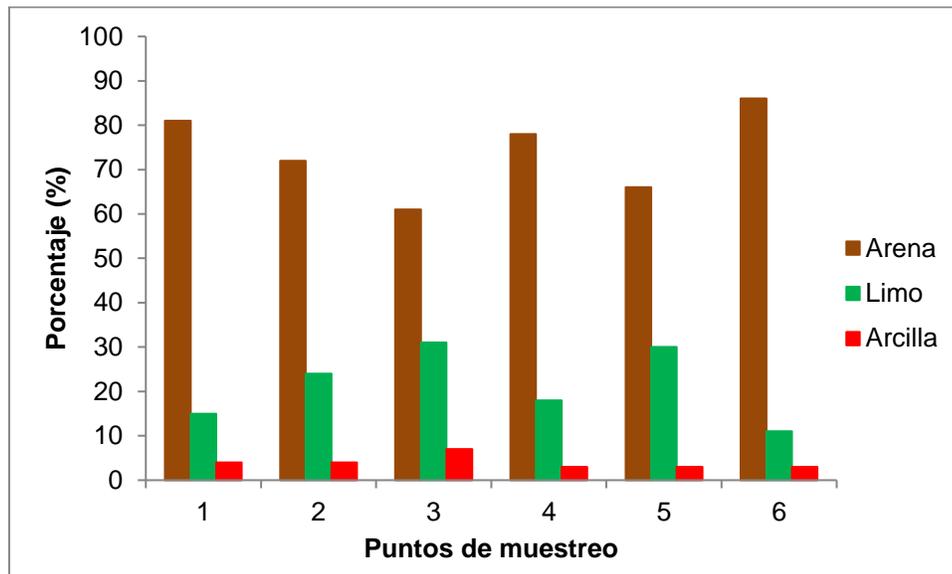


Figura 7. Porcentaje de arena, limo y arcilla en los puntos de muestreo.

Materia orgánica

En la figura 9 se presentan los porcentajes de materia orgánica en cada punto de muestreo, en donde se puede observar que estos se encuentran entre un rango de 0,43 a 2,95%, tomando en cuenta las diferentes profundidades, lo que corresponde a los suelos tropicales (Sánchez y cols, 1983). La materia orgánica, además de ser parte fundamental para el crecimiento de las plantas, su contenido puede retener sustancias como el paraquat. Se puede estimar que la absorción de este herbicida en este caso debería ser apreciable.

Un suelo ideal presenta alrededor de 5% de materia orgánica. Parece poco porcentaje pero es parte fundamental para el crecimiento de las plantas. La cantidad de materia orgánica que puede presentar un suelo va a depender principalmente de las plantas ya que sus hojas, tallos, flores y frutos quedan en

el suelo cuando son cosechados (Casanova, 1991). En los suelos tropicales el porcentaje de materia orgánica puede disminuir debido a que las altas temperaturas aumentan su descomposición por parte de los microorganismos. En el trópico, a una profundidad de 0 a 20 cm se pueden encontrar un porcentaje de materia orgánica alrededor de 3% (Sánchez y cols, 1983).

A nivel de laboratorio es difícil separar el material orgánico e inorgánico de un suelo. Por lo general, el análisis de materia orgánica se lleva a cabo tomando en cuenta el contenido de carbono ya que este es un constituyente fundamental de toda sustancia orgánica, es decir, conociendo la cantidad de carbono orgánico presente en una muestra de suelo, se puede estimar el porcentaje de materia orgánica (Casanova, 1991).

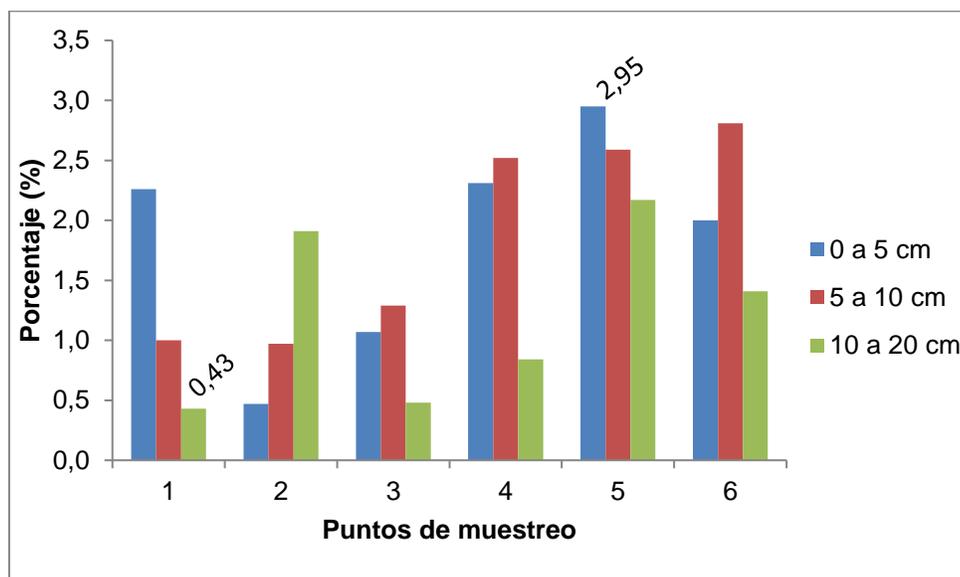


Figura 8. Porcentaje de materia orgánica presente en cada muestra de suelo a diferentes profundidades.

En la curva de calibración (figura 9), para el análisis de determinación de materia orgánica, se puede observar un coeficiente $R^2 = 0,9972$. Lo que indica que los resultados obtenidos son un 99.72% correctos.

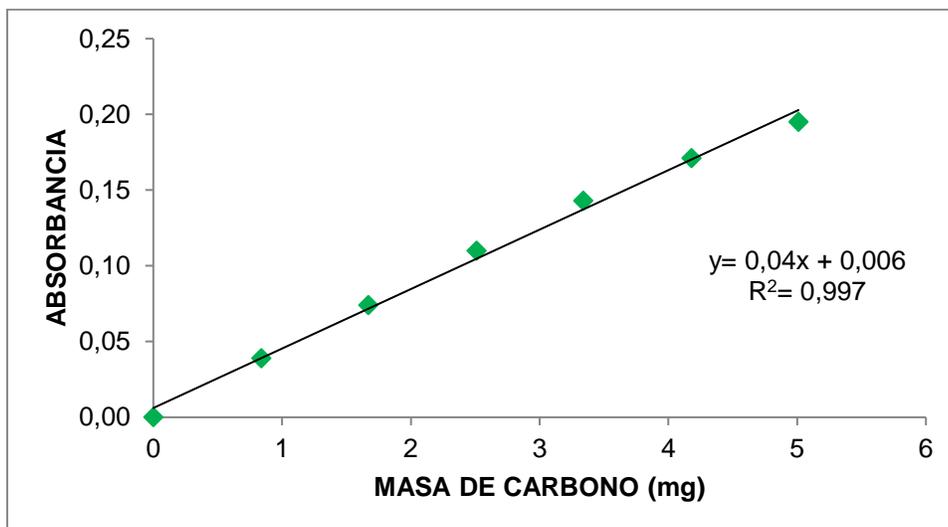


Figura 9. Curva de calibración para la determinación de materia orgánica.

Concentraciones de paraquat en las muestras de suelo

En la figura 10 se presentan las concentraciones de paraquat en muestras de suelos de 0 a 5 cm, de 5 a 10 cm y de 10 a 20 cm de profundidad, respectivamente; obtenidas utilizando el análisis por UV-visible; se puede observar que en las muestras de 0 a 5 cm de profundidad se obtuvieron concentraciones entre no detectable y $1,47 \mu\text{g ml}^{-1}$, en las muestras tomadas de 5 a 10 cm se evidenciaron concentraciones que van desde 0,33 a $1,71 \mu\text{g ml}^{-1}$, y en las muestras recolectadas de 10 a 20 cm de profundidad se obtuvieron concentraciones entre 0,57 y $2,05 \mu\text{g ml}^{-1}$.

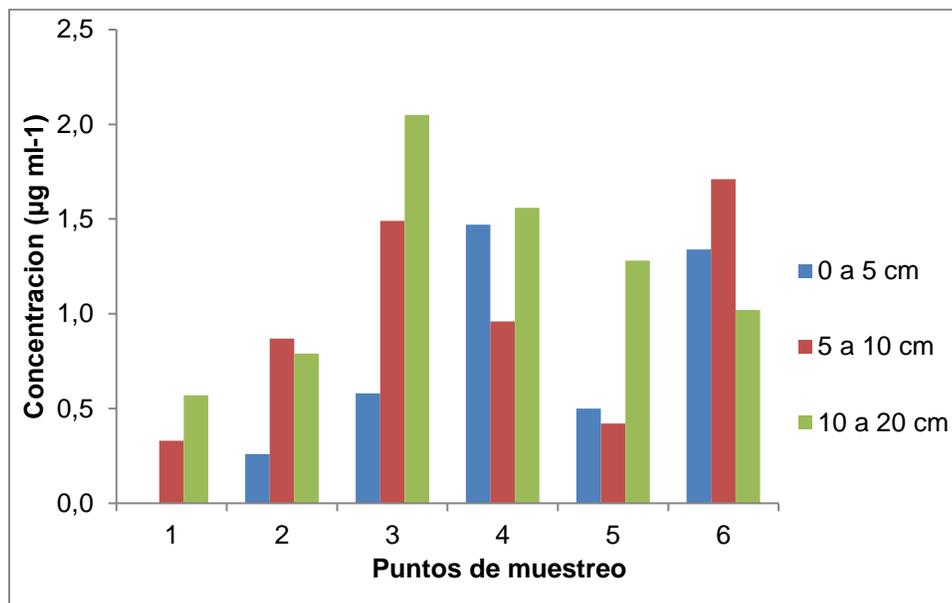


Figura 10. Concentraciones de paraquat encontradas en las muestras de suelo a diferentes profundidades.

El herbicida paraquat es soluble en agua, por tanto es considerable que se obtengan concentraciones de éste en distintas profundidades del suelo, aun cuando principalmente es aplicado a nivel superficial. Este transporte del paraquat puede llevarse a cabo por el proceso de lixiviación, acelerada por el suelo arenoso en la zona de los cultivos, por acción de las lluvias y el agua de riego (CEPIS – OPS/OMS, 2009).

En esta investigación, los resultados indican que las concentraciones de paraquat están por debajo de la dosis letal media establecida (a partir de 40 mg ml⁻¹); sin embargo, al estar acumulado en todas las profundidades y mayormente en la profundidad de 20 cm, puede estar afectando a los acuíferos presentes en la zona, considerando que existen aguas subterráneas.

En la figura 11 se evidencian la curva de calibración equipo de UV-visible, en la cual se observa una buena linealidad que demuestra que los resultados pueden ser confiables.

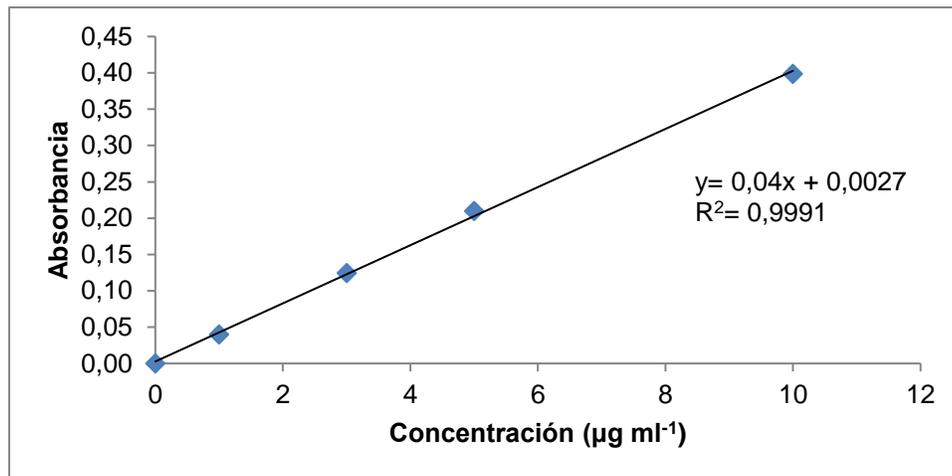


Figura 11. Curva de calibración en el análisis de UV-visible.

Análisis de correlaciones

Los resultados obtenidos no presentaron una correlación significativa entre los parámetros analizados, es decir, no poseen un comportamiento análogo entre sí ya que no se obtiene ningún valor por encima del factor ($r = 0,811$). Estos valores se pueden evidenciar en la tabla 3.

Tabla 3. Correlación de Pearson para la asociación entre la concentración, materia orgánica, pH de KCl, pH con agua y la textura de los suelos en las muestras.

Variables	CONC.	MO	pH KCl	pH H ₂ O	ARENA	LIMO	ARC.
CONC.	1						
MO	0,1086	1					
pH KCl	0,6006	0,4024	1				
pH AGUA	0,3647	-0,2669	0,7328	1			
ARENA	0,1468	0,1949	-0,4993	-0,6684	1		
LIMO	0,0884	-0,1029	0,5444	0,6676	-0,9905	1	
ARCILLA	0,2359	-0,7462	-0,0260	0,4761	-0,6425	0,5375	1

$r = 0,811$

Espectroscopia de infrarrojo

En la figura 12 se evidencia el espectro de infrarrojo obtenido al analizar una muestra comercial de paraquat. Este presenta una banda a una frecuencia de 3400 cm^{-1} la cual es característica de un estiramiento simétrico del O-H; también se evidencia una banda en 3107 cm^{-1} que puede corresponder a un sobretono de enlaces C=C; bandas entre 2800 cm^{-1} y 3050 cm^{-1} que pueden indicar estiramientos de enlaces C-H (del tipo CH_2 o CH_3); la banda intensa en 1640 cm^{-1} representa estiramiento del tipo C=C. Otras bandas aparecieron reflejadas entre 1500 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} características de vibraciones de tensión de $-\text{C}=\text{C}-$ de compuestos aromáticos, información que se respalda con una banda en 815 cm^{-1} que representa la deformación del enlace $=\text{C}-\text{H}$ fuera del plano. Una banda en 1180 cm^{-1} puede indicar la deformación del enlace C-N (ver tabla 3). La compleja región del espectro de infrarrojo que está por debajo de 1200 cm^{-1} se denomina región de huellas dactilares (McMurry, 1994) y para efecto de este análisis no es de gran relevancia, ya que básicamente lo antes expuesto nos indica la presencia del paraquat en la muestra comercial.

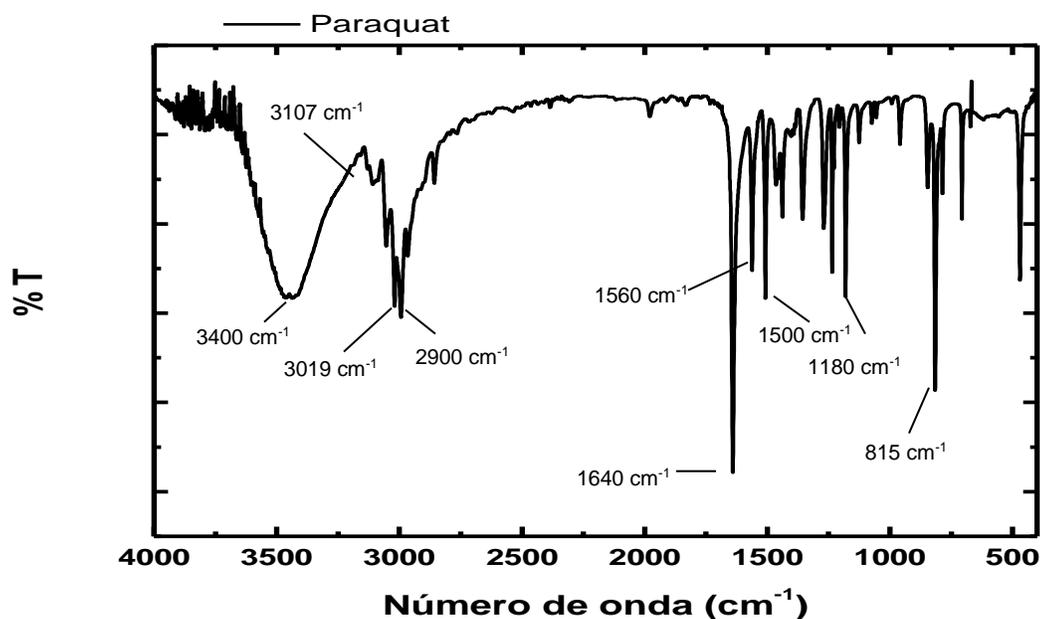


Figura 12. Espectro de infrarrojo del paraquat.

Tabla 4. Número de ondas de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo del paraquat.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3400	O-H	v. Estiramiento simétrico del enlace O-H
3107	C=C	Sobretono del enlace C=C
3019	C-H	v. Estiramientos del enlace C-H
2900	C-H	v. Estiramientos del enlace C-H
1640	C=C	v. Estiramientos del enlace C=C
1560	-C=C-	v. Estiramientos del enlace -C=C- de aromáticos
1500	-C=C-	v. Estiramientos del enlace -C=C- de aromáticos
1180	C-N	δ. Deformación del enlace C-N
815	=C-H	δ. Deformación del enlace fuera del plano

La figura 13 muestra el espectro de infrarrojo obtenido al analizar una muestra comercial de urea en forma de perlas. Se evidencia una banda ancha con dos picos en 3330 cm⁻¹ y 3430 cm⁻¹ que sugiere estiramiento simétrico y asimétrico de enlaces N-H respectivamente, así como también una banda en 1155 cm⁻¹ que puede indicar la deformación del enlace C-N; dos banda en 1610 cm⁻¹ y en 1630 cm⁻¹ que puede representar el enlace C=O de una amida primaria. También una banda en 1450 cm⁻¹ que puede corresponder a la flexión del enlace N-H (Fernandez, 2014). Todas estas bandas se muestran en la tabla 4.

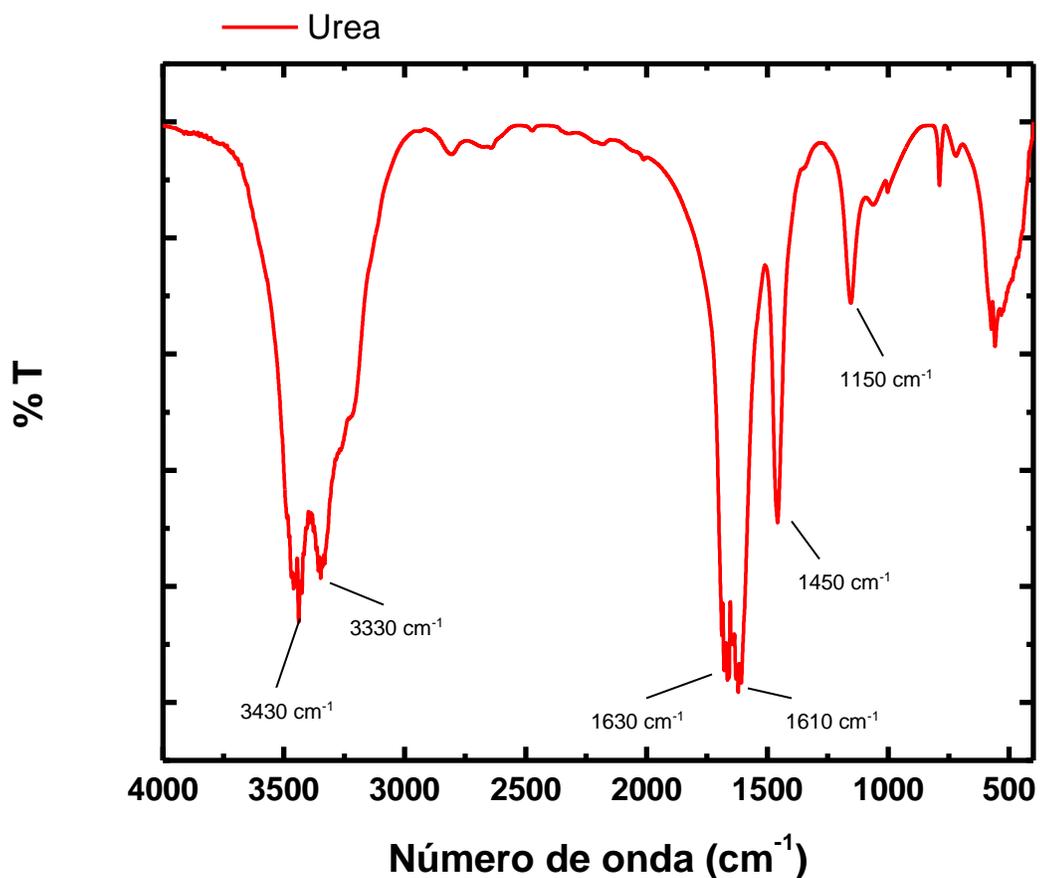


Figura 13. Espectro infrarrojo de la urea.

Tabla 5. Número de ondas de las bandas obtenidas en el espectro de infrarrojo de la urea.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3430	N-H	v. Estiramiento asimétrico del enlace N-H
3330	N-H	v. Estiramiento simétrico del enlace N-H
1630	C=O	v. Estiramiento del enlace C=O de amida primaria
1610	C=O	v. Estiramiento del enlace C=O de amida primaria
1450	N-H	δ. Deformación del enlace N-H en forma de tijera
1155	C-N	δ. Deformación del enlace C-N

En la figura 14 se muestra una comparación entre el espectro del paraquat mostrado anteriormente en la figura 12 (color negro); el espectro de la urea mostrado en la figura 13 (color rojo), y un espectro de una mezcla de paraquat y urea (color verde). Este análisis se realizó para verificar algún indicativo de aparición o desaparición de bandas que puedan sugerir la formación de nuevas especies químicas.

En dicha comparación se puede observar que las bandas analizadas en las figuras 12 y 13 aparecen en el espectro de la mezcla pero con una modificación en la intensidad de algunas bandas, así como también un corrimiento hacia frecuencias más altas y otras a frecuencias más bajas. Lo que indica que en la mezcla, las moléculas de paraquat y urea interactúan de alguna manera provocando dichas modificaciones.

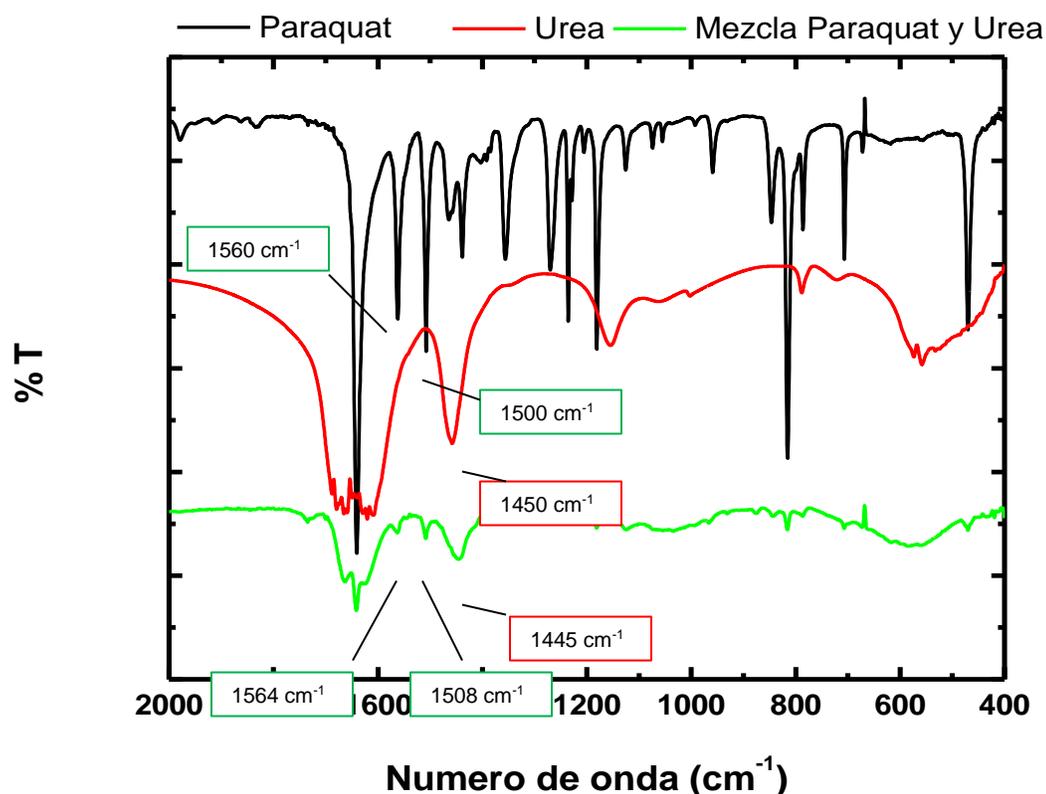


Figura 14. Comparaciones entre los espectros de paraquat, urea y la mezcla de los dos.

En el espectro de la urea se observa una banda en 1454 cm^{-1} que puede corresponder a la deformación en forma de tijeras del enlace N-H, dicha banda aparece en el espectro de la mezcla desplazada a una frecuencia de 1445 cm^{-1} . Esta disminución en el número de ondas, pudo ser causada por formación de enlaces de hidrogeno entre las moléculas de urea, los cuales desplazan la absorción a energías menores, ya que esta asociación tiende a debilitar los enlaces N-H y ensancha la banda. El ensanchamiento está relacionado con el grado de probabilidad de asociación entre varias moléculas. Otro caso que puede influir es el término de conjugación donde ocurre una transferencia del carácter π de los enlaces múltiples a los enlaces sencillos. Como consecuencia, estas vibraciones se desplazan a frecuencias menores (Olsen, 2000).

Por otro lado, en el espectro del paraquat se observa dos bandas en 1500 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , las cuales se encontraron desplazadas en el espectro de la mezcla a una frecuencia de 1508 cm^{-1} y 1564 cm^{-1} respectivamente. Este corrimiento hacia frecuencias mayores, pudo ser causado por la interacción catión - π , que se lleva a cabo entre especies ricas en electrones como los anillos aromáticos con átomos con carga positiva, formando una estabilización. La carga positiva presente en la molécula de paraquat puede hacer posible este tipo de interacción (Olsen, 2000).

CONCLUSIONES

El tipo de suelo agrícola en la población de Caño de Cruz se clasifica como franco arenoso con un promedio de 74% de arena, 21,5% de limo y 4% de arcilla. Al poseer mayor cantidad de arena, retiene menos los nutrientes y los pesticidas agregados.

El suelo en estudio presentó unos valores de pH entre 6,26 y 7,89, los cuales pueden ser óptimos para los cultivos pero puede inactivar herbicidas como el paraquat.

El porcentaje de materia orgánica fue cercano al 3%, lo cual es característico de los suelos tropicales.

Las concentraciones de paraquat encontradas en las muestras de suelo estuvo entre 0,33 y 2,05 $\mu\text{g ml}^{-1}$, resultados que están por debajo de la dosis letal, pero pueden afectar las aguas subterráneas de la zona.

Al estudiar los espectros infrarrojos de las muestras comerciales de paraquat y urea se determinó que al mezclarse se produce un ligero corrimiento en las bandas características de dichas sustancias y no se evidencia alguna transformación química apreciable.

BIBLIOGRAFÍA

Baumann, P. A., Dotray, P. A. y Prostko, E. P. 1998. *Herbicide mode of action and injury symptomology*. Texas Agriculture Extension Service. The Texas A&M University System. SCS-1998-07. 10 p.

Blake, G.R., Hartge, K.H. 1998. *Particle density. on: Methods of soil analysis. Part 1 physical and mineralogical methods*. SSSA Book Ser. 5. (A. Klute, Ed.). SSSA, Madison, WI, pp. 377-382.

Bus, J. Cagen, S. Olgaard, M. y Gibson, J. 1976. Mechanism of paraquat toxicity in mice and rats. *Department of Toxicology and Pharmacology, Faculty of Pharmacy*. (3): 501-513.

Casanova, E. 1991. *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Universidad Central de Venezuela, facultad de Agronomía. Caracas, Venezuela.

CEPIS-OPS/OMS. 2009. *Evaluación de la distribución ambiental: Uso de Modelos de fugacidad para este fin. Curso de auto instrucción en Evaluación de Riesgos*. Anexo 4 consultado en www.uv.es/aetoxweb/info/glosates/glosates.bc.

Claramunt, R. 2013. *Química Bioorgánica y Productos Naturales*. Publicaciones uned, España.

Cordoba, D. 2001. *Toxicología*. 4 ed. Bogota, Colombia: Manual Moderno.

Descampiaux, B., Imbenotte, M., Desenclos, V., Vermeersh, G., Lhermitte, M. y Erb, F. 1997. H-1 NMR investigation of toxic effects of lindane and paraquat on HEP 3B and HEP G2 human hematoma-cell lines. *Chemical Research in Toxicology*; (1): 34-40.

Duke, S. y Dayan, F. 2001. Classification and mode of action of the herbicides. Pp: 31-44. In: *Uso de Herbicidas en la Agricultura del Siglo XXI*. De Prado, R. y J. V. Jorrín. eds. Servicio de Publicaciones. Universidad de Córdoba, España.

Ellenhorn, M. y Barcelow, D. 1988. *Medical Toxicology*. Editorial Elsevier.

Fell, A., Jarvie, D. y Stewart, M. 1981. Analysis for paraquat by second – and fourth- derivate spectroscopy. *Clinical Chemistry*; (2): 286-292.

Fernández, G. 2014. *Determinación Estructural*. Academia Minas. España. Pag. 23-63.

García, I. y Dorronsor. 2003. *Contaminación por fitosanitarios plaguicidas*. Consultado en www.edafologia.ugr.es/cinta/tema13/eval.

Gee, G.W., Bauder, J.W. 1998. Particle-size analysis. En: *Methods of soil analysis. Part 1 physical and mineralogical methods*. SSSA Book Ser. 5. (A. Klute, Ed.). SSSA, Madison, WI, pp. 383-412.

González, B. 2010. *Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos*. Universidad de Córdoba, España. Consultado en www.helvia.uco.es/.

Green, M.B. (2013). *Los plaguicidas: ¿Beneficiosos o perjudiciales?*. Ed Academia León.

Gunsolus, J. y Curran, W. 1996. *Herbicide mode of action and injury symptoms*. North Central Extension Publication 377. 14 p.

Hayes, W. y Laws, E. 1991. *Handbook of Pesticide Toxicology*. Vol. 3. Academy Press, Inc.

Heanes, D. 1984. Determination of total organic-C in soils by an improved chromic acid digestion and spectrophotometric procedure. *Communications in Soil Sci. and Plant Anal.*, 15: 1191-1213.

Hernández, R. 2002. *Botánica On Line. Fotosíntesis*. Disponible en: <http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/>.

Jackson, M. 1976. *Análisis Químico de Suelos*. Editorial Omega, Barcelona. 662 pp.

Johnsen, R. y Starr, R. (1972). Ultrarapid extraction of insecticides from soil using a new ultrasonic technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (20): 48-51.

Kesari, R., Rai, M. y Gupta, V. 1997. *Spectrophotometric method for determination of paraquat in food and biological samples*. Journal of AOAC International; (2): 388-391.

Knepil, J. 1977. *A short, simple method for the determination of paraquat in plasma*. Clinical Chemistry Act; 79: 387-390.

LaDou, J. 1999. *Medicina laboral y ambiental*. 2a ed. México, D.F., México: Manual Moderno.

- Martinez, M. 1998. Toxicidad de xenobióticos mediada por radicales libres de oxígeno. *Ars Pharmaceutica*. (39): 5-18.
- Marval, M. 2008. *Geoquímica de metales pesados en sedimentos del Golfo de Cariaco, Venezuela*. Trabajo de postgrado. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná.
- McMurry, J. 1994. *Química Organica*. 3ª ed. Mexico. Grupo Editorial Iberoamérica. 12: 405–414.
- Olsen, E. 2000. *Métodos Ópticos de Análisis*. Reverte S.A., Barcelona, España.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la agricultura (FAO). 2009. *Guía para la Descripción de Suelos*. Documentos de la FAO. Roma, Italia.
- Pankhurst, C. 2006. *Effects of Pesticides used in Sugarcane Cropping Systems on Soil Organisms and Biological Functions Associated with Soil health*. A report prepared for the Sugar Yield Decline Joint Venture pag 239 Australia.
- Pérez, T., Martínez, C., Tomás, V., y Fenol, J. 1998. *Spectrofluorimetric determination of paraquat by manual and flow injection methods*. 123: 1577-1581.
- Peterson, D., Thompson, D., Regehr y Al-Khatib, K. 2001. *Herbicide mode of action*. Kansas State University. C-715. 24 p.
- Pond, S. 1990. Manifestations and management of paraquat poisoning. *Medical Journal of Australia*; (52): 256-259.
- Pryde, A. 1975. The analysis of paraquat in urine by high-speed liquid chromatography. *Journal of chromatography*; (15): 107-116.
- Rámirez, S. y Rivas, F. 2000. Intoxicación aguda con paraquat. Un estudio clínico epidemiológico. Instituto Autónomo Hospital Universitario de los Andes. Mérida-Venezuela. *Salud de los Trabajadores*; (1): 43-49.
- Rivero, O., Rizo, P., Ponciano, G. y Oláiz, G. 2001. *Daños a la salud por plaguicidas*. México, D.F. Manual Moderno.
- Sánchez, P., Gichuru, M. y Katz, L. 1983. *Organic matter in mayor soil of the tropical and temperate región*. 12 th. International Congress of Soil Science. New Delhi, India.

Shivhare, P. y Gupta, V. 1991. Spectrophotometric method for the determination of paraquat in water. *Grain and plant materials*. (16): 391-93.

Tompsett, L. 1970. Paraquat poisoning. *Act Pharmacology. et Toxicology*; (28): 346-358.

Walkley, A. y Black, I. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci. Am. Proc.*, (37): 29 - 38.

Wesseling. 1997. Unintentional fatal Paraquat poisoning among agriculture worker in Costa Rica. *American Journal of Industrial Medicine*. (32): 433-441.

Winand, H. 2000. *Extensión Pesticidas Specialist*. Penn State University. Ohio Vegetable Production Guide. Bulletin 672-00, Handling Pesticides.

World Health Organization. 1984. *Environmental Health. Criteria, No. 39. Paraquat and Diquat*. Geneva: World Health Organization.

World Health Organization. 2002. *Food and Agriculture Organization. Paraquat. Data sheets on pesticides No. 4 Rev. 1*. Disponible en: http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest4_e.htm.

APÉNDICES

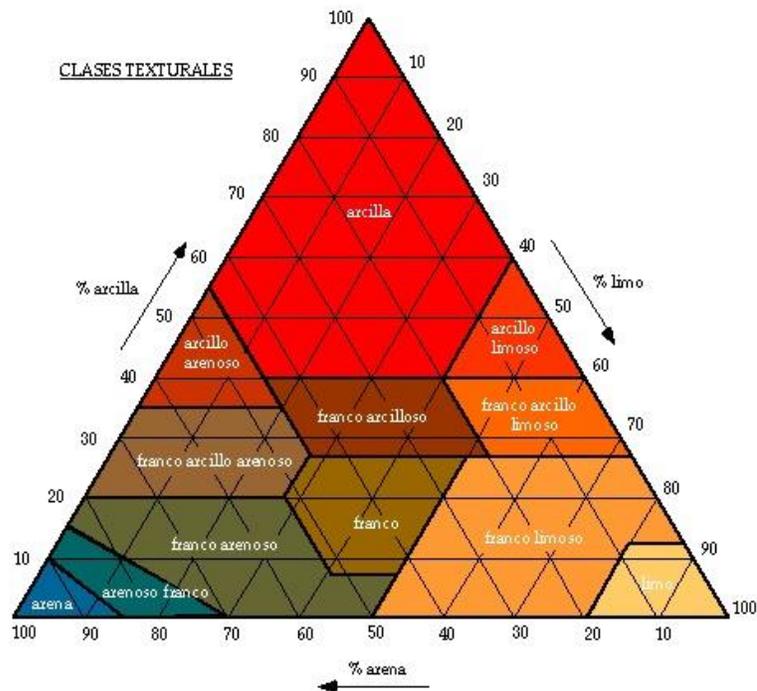


Figura A1. Triángulo textural (USDA) utilizado en el análisis de textura de suelos

Tabla A1. Análisis de textura de suelo en el área de estudio.

Muestra	%Limo	%Arena	%Arcilla
1	15	81	4
2	24	72	4
3	31	61	7
4	18	78	3
5	30	66	3
6	11	86	3
Promedio	21,5	74	4

Tabla A2. Datos de los patrones de sacarosa tomados para la elaboración de la curva de calibración en el análisis de determinación de materia orgánica.

Volumen de sacarosa (ml)	masa de carbono (mg)	Absorbancia
0	0	0
0,5	0,84	0,039
1,0	1,67	0,074
1,5	2,51	0,110
2,0	3,34	0,143
2,5	4,18	0,171
3,0	5,01	0,195

Tabla A3. Porcentajes de materia orgánica presente en las muestras de suelo.

Punto de muestreo	Profundidad (cm)		
	0 a 5	5 a 10	10 a 20
1	2,26%	1,00%	0,43%
2	0,47%	0,97%	1,91%
3	1,07%	1,29%	0,48%
4	2,31%	2,52%	0,84%
5	2,95%	2,59%	2,17%
6	2,00%	2,81%	1,41%

Tabla A4. Masa de suelo tomado en cada una de las muestras para el análisis de materia orgánica.

Punto de muestreo	Profundidad (cm)		
	0 a 5	5 a 10	10 a 20
1	0,1314 g	0,1160 g	0,1218 g
2	0,1218 g	0,1226 g	0,1158 g
3	0,1220 g	0,1200 g	0,1463 g
4	0,1412 g	0,1206 g	0,1310 g
5	0,1272 g	0,1310 g	0,1147 g
6	0,1323 g	0,1276 g	0,1218 g

Tabla A5. Absorbancias obtenidas en el análisis de materia orgánica.

Punto de muestreo	Profundidad (cm)		
	0 a 5	5 a 10	10 a 20
1	0,073	0,032	0,018
2	0,019	0,033	0,056
3	0,036	0,041	0,022
4	0,079	0,075	0,031
5	0,091	0,083	0,063
6	0,066	0,097	0,045

Tabla A6. Masa de carbono en miligramos presente en cada muestra.

Punto de muestreo	Profundidad (cm)		
	0 a 5	5 a 10	10 a 20
1	1,72 mg	0,67 mg	0,31 mg
2	0,33 mg	0,69 mg	1,28 mg
3	0,76 mg	0,90 mg	0,41 mg
4	1,87 mg	1,76 mg	0,64 mg
5	2,18 mg	1,97 mg	1,44 mg
6	1,53 mg	2,08 mg	1,00 mg

Tabla A7. Datos obtenidos para la elaboración de la curva de calibración en el espectrofotómetro UV-visible a partir de un patrón de paraquat al 98% de pureza.

Concentración ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Absorbancia
0	0
1	0,0402
3	0,1246
5	0,2101
10	0,3989

Tabla A8. Concentraciones de paraquat en $\mu\text{g ml}^{-1}$ de las muestras de suelo entre 0 y 5 cm de profundidad.

Muestra	Concentración ($\mu\text{g ml}^{-1}$)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	\bar{x}
1	0,00	0,01	0,00
2	0,32	0,21	0,26
3	0,56	0,60	0,58
4	1,45	1,49	1,47
5	0,48	0,52	0,50
6	1,41	1,28	1,34

Tabla A9. Concentraciones de paraquat en $\mu\text{g ml}^{-1}$ de las muestras de suelo entre 5 y 10 cm de profundidad.

Muestra	Concentración ($\mu\text{g ml}^{-1}$)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	\bar{x}
1	0,35	0,30	0,33
2	0,42	1,33	0,87
3	1,58	1,54	1,49
4	0,99	0,94	0,96
5	0,43	0,42	0,42
6	1,72	1,71	1,71

Tabla A10. Concentraciones de paraquat en $\mu\text{g ml}^{-1}$ de las muestras de suelo entre 10 y 20 cm de profundidad.

Muestra	Concentración ($\mu\text{g ml}^{-1}$)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	\bar{x}
1	0,58	0,56	0,57
2	0,77	0,82	0,79
3	1,94	2,17	2,05
4	1,47	1,65	1,56
5	1,36	1,21	1,28
6	1,08	0,97	1,02

Tabla A11. Absorbancias obtenidas para las muestras de 0 a 5 cm de profundidad, en el análisis de UV-visible

Muestra	Absorbancia	
	Ensayo 1	Ensayo 2
1	0	0,003
2	0,015	0,011
3	0,025	0,027
4	0,061	0,062
5	0,022	0,023
6	0,059	0,054

Tabla A12. Absorbancias obtenidas para las muestras de 5 a 10 cm de profundidad, en el análisis de UV-visible

Muestra	Absorbancia	
	Ensayo 1	Ensayo 2
1	0,017	0,015
2	0,019	0,056
3	0,066	0,064
4	0,042	0,040
5	0,020	0,019
6	0,072	0,071

Tabla A13. Absorbancias obtenidas para las muestras de 10 a 20 cm de profundidad, en el análisis de UV-visible

Muestra	Absorbancia	
	Ensayo 1	Ensayo 2
1	0,026	0,025
2	0,033	0,035
3	0,080	0,089
4	0,061	0,069
5	0,057	0,051
6	0,046	0,041

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	CONTENIDO DE BICLORURO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDILO (PARAQUAT) EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA POBLACION DE CAÑO DE CRUZ, ESTADO SUCRE, Y SU POSIBLE TRANSFORMACIÓN QUÍMICA POR EFECTO DE LA UREA COMO FERTILIZANTE
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Rodríguez León, Oswaldo José	CVLAC	18.212.831
	e-mail	oswjose4449@gmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

BICLORURO DE 1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDILO, PARAQUAT, FERTILIZANTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Con el propósito de evaluar el contenido de bicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (paraquat) en suelos agrícolas de la población de Caño de Cruz, estado Sucre, y su posible transformación química por efecto de la urea como fertilizante, se estudiaron 36 muestras de suelo que fueron tomadas de 0 a 5, de 5 a 10 y de 10 a 20 cm de profundidad en un cultivo de *Colacasia esculenta* (ocumo chino) y 3 muestras comerciales de paraquat, urea y una mezcla de los dos respectivamente; a las muestras de suelo se les aplicó una prueba de textura de suelo, pH, materia orgánica y un análisis espectrofotométrico para determinar el contenido de paraquat. Para evaluar la transformación del paraquat por efecto de la urea, se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para analizar las muestras comerciales de paraquat, urea y la mezcla de los dos con la concentración utilizada por los agricultores. Los resultados indicaron que la zona de estudio posee un suelo franco arenoso, valores de pH entre 6,26 y 7,89 y entre 0,43 y 2,95% de materia orgánica; en las muestras de 0 a 5 cm se encontraron concentraciones de paraquat que van de no detectable hasta 1,47 $\mu\text{g ml}^{-1}$, las muestras de 5 a 10 cm de profundidad presentaron concentraciones entre 0,33 y 1,71 $\mu\text{g ml}^{-1}$ y en las muestras tomadas de 10 a 20 cm de profundidad obtuvieron concentraciones entre 0,57 y 2,05 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Estos resultados muestran que aunque las concentraciones encontradas están por debajo de la dosis letal de paraquat, se encuentra acumulado en todas las profundidades y mayormente en la profundidad de 10 a 20 cm, esto puede estar afectando a los acuíferos presentes en la zona. En los espectros correspondientes al paraquat y la urea se observaron las bandas características de cada sustancia; sin embargo, en la mezcla paraquat-urea se evidenció la presencia de las bandas de paraquat y urea pero con un ligero desplazamiento de las bandas, sin bandas nuevas que indiquen alguna transformación química apreciable.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Salazar Raquel	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> x <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input type="text"/>
	CVLAC	5.855.836
	e-mail	raquelsalazarlugo@gmail.com
Marcano Ángel	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input type="text"/> x <input type="text"/>
	CVLAC	colocar Nro de cedula del Jurado
	e-mail	
Aranda Sheyla	ROL	C <input type="text"/> A <input type="text"/> A <input type="text"/> S <input type="text"/> <input type="text"/> T <input type="text"/> U <input type="text"/> J <input type="text"/> U <input type="text"/> x <input type="text"/>
	CVLAC	colocar Nro de cedula del Jurado
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2018	03	09
------	----	----

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-RodriguezO.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial: (Opcional)

Temporal: (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

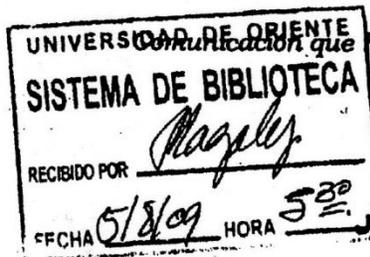
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

Juan A. Bolaños Cuatrecasas
Secretario



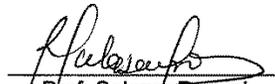
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".


Rodríguez Oswaldo
Autor


Prof. Salazar Raquel
Asesor