

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS



T E S I S

QUE PRESENTA EL SR. DR. ALFREDO HENRICHSEN

PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1814



QUIMICA

1949



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

"ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE EL VALOR DE VARIOS

FUNGICIDAS EN SU EMPLEO CONTRA EL CHAMUSCO".

ESTUDIO COMPARATIVO
DE FUNGICIDAS



Dr. Alfredo Henrichsen.

I N D I C E .

- I.- Datos generales sobre la plaga del chamusco y definición del problema.
- II.- Fungicidas a base de compuestos de cobre.
 - 1).- Descripción de los compuestos que se consideran en este capítulo.
 - 2).- Datos de la literatura.
 - 3).- Comparación de propiedades físicas y químicas.
 - 4).- Experimentos con Cercospora Musae.
- III.- Fungicidas a base de aceites minerales y compuestos de cobre solubles en aceite.
 - 1).- Datos de la literatura.
 - 2).- Experimentos con cercospora musae.
- IV.- Otros fungicidas que no contienen cobre.
 - 1).- Datos de la literatura.
 - 2).- Azufre.
 - 3).- Dimetil-ditiocarbamatos.
 - 4).- Experimentos con cercospora musae.
 - 5).- Cálculo de costeabilidad.
- V.- Conclusiones.

GENERALIDADES.

En el año 1937 se observaron en los cultivos de plátano del Estado de Tabasco, los primeros indicios de la plaga que comunmente se llama "CHAMUSCO". La plaga se extendió rápidamente; en el año 1938 ya todos los cultivos de plátano del Estado de Tabasco estaban infectados. Después pasó la enfermedad a los Estados de Veracruz y Chiapas y actualmente se encuentra el "chamusco" en los cultivos de plátano de todo el país, con diferentes grados de virulencia, según las condiciones climáticas. Esta plaga ataca principalmente las variedades más finas del plátano como el "roatán" y en menor escala las clases más corrientes.

La enfermedad se produce por un hongo, "CERCOSPO-RA MUSAE". Al ser atacada una planta aparecen primero manchas negras en las hojas de la misma y enseguida las hojas se secan. La destrucción de las hojas, como es natural, afecta seriamente las funciones normales de la vida de la planta. Como consecuencia el desarrollo de la fruta es raquítico, los racimos son pequeños y no maduran normalmente, de modo que en muchos casos prácticamente no tienen valor comercial.

Para mantener la producción del plátano hay que combatir al "chamusco" continuamente. Para este fin se usa en México generalmente el "CALDO BORDELÉS". Es necesario hacer aspersiones en las plantaciones con este fungicida cada tres semanas. En esta forma se puede controlar el desarrollo del hongo lo suficiente para mantener una producción satisfactoria de plátano, pero no se consigue la extinción completa de la plaga.

El empleo del caldo bordelés como fungicida es muy antiguo. Sus cualidades fungicidas fueron descubiertas en el año 1882 en los viñedos cerca de Bordeaux.

Recientemente han aparecido en el mercado otros fungicidas que son recomendados por sus productores como substitutos del caldo bordelés, y en estas circunstancias surge el problema relativo a si la preferencia que se dá al tratamiento con caldo bordelés es justificada o si algún otro fungicida podrá substituirlo con ventaja.

El estudio que se desarrolla en esta tesis es una modesta contribución tendiente a resolver la cuestión planteada. Al efecto, se llevó a cabo, en primer término, un estudio de las publicaciones de conocidos investigadores que determinaron los efectos de fungicidas sobre diversas enfermedades fungosas. Los resultados más interesantes de los experimentos relativos se examinarán en la presente tesis. Después de glosar y analizar y tener presentes los resultados de dichos trabajos se hizo una amplia experimentación relativa a las propiedades de los

fungicidas considerados y de su efecto sobre el "cercospora - musae".

II

FUNGICIDAS A BASE DE COMPUESTOS DE COBRE.

I) DESCRIPCION DE LAS SUBSTANCIAS FUNGICIDAS.

Los compuestos de cobre que se han tomado en cuenta en este capítulo son los siguientes :

CALDO BORDELES.

Se preparó el caldo bordelés, para la experimentación, en la misma proporción de los ingredientes tal y como lo emplean en la práctica los plataneros de Tabasco, es decir, 5 lbs. de sulfato de cobre pentahidratado por 5 lbs. de cal, en 50 galones de agua. Por lo tanto, se disolvieron en el laboratorio 12 gr. de sulfato de cobre pentahidratado por 1,000 ccm. de agua y se precipitó con 12 gr. de cal apagada (Calidra). La mezcla contiene en esta forma aproximadamente 0.3% Cu.

LACCO COPRO 50.

Es un fungicida fabricado por "Los Angeles, Chemical Co." Representa un polvo seco de color verde. La substancia activa es oxiclорuro de cobre, contiene tambien otros ingredientes, que no tienen ninguna relación con su valor fungicida.

Una muestra analizada tenía la siguiente composición:

43.2% Cu en forma de oxiclорuro insoluble
8.7% substancia soluble en agua
4% substancia orgánica y amonio
4.7% Cloruro de sodio
0.063% Nicotina.

COPPER A.

Es un producto de la Compañía Dupont. Se compone tambien a base de oxiclорuro de cobre de color azul; el contenido de cobre es de 45.5%.

BORDEAUX-MIXTURE.

Tambien es un fungicida fabricado por la Compañía Dupont. Contiene 13.5% de cobre en forma de sulfato básico de cobre y el resto es carbonato de calcio. Esta mezcla corresponde aproximadamente a la composición de los depósitos que forma el caldo bordelés sobre la planta. Se puede decir que es un caldo bordelés seco.

SULFATO BASICO DE COBRE, CARBONATO Y FOSFATO DE COBRE.

Estos compuestos fueron preparados en el laboratorio precipitando una solución de sulfato de cobre con sosa cáustica o carbonato de sodio o fosfato trisódico respectivamente.

Los precipitados fueron separados por filtración y secados. Se obtuvo el sulfato básico de cobre con 47.5% de cobre, el carbonato básico de cobre con 46% de cobre y el fosfato de cobre con 29.6% de cobre.

2).- DATOS DE LA LITERATURA.

Se usaron las siguientes publicaciones sobre fungicidas :

- a).- Young H. C. and Beckenbach I. R.
Insoluble copper compounds as substitutes -
for Bordeaux.- Phytopath 25 p. 40.
- b).- Roberts I. W. Pierce L. et al.
Copperphosphate mixture a promising fungicide.
Phytopath. 25 p. 32 - 33.
- c).- Reckendorfer P.
Ueber den Zerfall des Kupferkalkbruehe - -
komplexes. Zeitschr. Pflanzenkrankheiten 46
p. 418 - 438.
- d).- Nikitin A. A.
Zeolitio copper compounds as fungicides.
Ph. D. Thesis, Columbia University.
- e).- Hosfall I. G., Marsh R. W. and Martin H. -
Studies upon the copper fungicides.
Ann. Appl. Biol. 24 p. 867 - 882.
- f).- Miller P. W.
Further studies on the comparative efficacy
of Bordeaux mixture, copper oxalate and
some other "insoluble" copper sprays for -
the control of walnut blight. 31th Ann.
Rpt. Ore. State Hort. Soc.
- g).- Sessions A. C.
Ind. Eng. Chem. 28 V. 3 p. 287.
Fungicide adjustment.

Respecto al mecanismo del efecto de los compuestos de cobre insolubles los investigadores están de acuerdo en - que los depósitos insolubles en las hojas de las plantas se solubilizan poco a poco actuando el cobre solamente en forma soluble y probablemente por medio de un efecto coagulante - sobre el protoplasma de las células del parásito. Hay diver- gencia de opiniones sobre la forma de solubilización de los-

depósitos; unos creen que la solubilización se efectúa por el ácido carbónico del aire, y otros opinan que este proceso se verifica por secreciones ácidas del hongo o de la misma planta. En el primer caso los productos de la solubilización serían sulfato de cobre y bicarbonato de cobre; en el segundo, compuestos solubles con ácidos orgánicos, de los cuales unos investigadores suponen que son más tóxicos en fuerte dilución que el sulfato de cobre. Es posible que las dos reacciones ocurran paralelamente.

Las publicaciones que se ocupan de comparar el valor fungicida de varios compuestos de cobre dan esencialmente la impresión de que, el caldo bordelés es superior a cualquier otro compuesto de cobre y en general a cualquier sustancia que se haya usado hasta ahora como fungicida para plantas. Las excepciones no tienen importancia universal porque se refieren por un lado a las plantas que son excepcionalmente sensibles contra el caldo bordelés y sufren daño por su empleo, y por otro lado, a pequeñas ventajas que se han logrado con otras sustancias, pero que no compensan el mayor costo de las mismas.

La principal causa de las cualidades insuperables del caldo bordelés es que el precipitado del sulfato de cobre con la cal, correctamente preparado, es coloidal —un hidrogel—, y por consiguiente forma sobre la planta depósitos bien adheridos y resistentes contra los efectos de la intemperie, condición indispensable para la lenta y continua solubilización del sedimento, y en esta forma inhibir eficazmente el de-

sarrollo de los parásitos fungosos.

Tan luego que el precipitado del caldo bordelés o el precipitado fresco y coloidal de cualquier otro compuesto de cobre se seca, pierde su propiedad coloidal, y mezclado otra vez con agua, forma una suspensión de carácter distinto que no ofrece las mismas cualidades de adhesión, es decir : el hidrogel de los compuestos de cobre precipitados es irreversible.

Otra ventaja del caldo bordelés es su adaptabilidad a diferentes condiciones, pudiéndose modificar para cada caso la proporción de los componentes.

Los siguientes ejemplos de la literatura dan más detalles sobre estudios comparativos del valor fungicida de compuestos de cobre :

YOUNG y BECKENBACH informan como resultado de dos años de estudios en el laboratorio y pruebas en el campo, que el sulfato básico de cobre, oxiclورو de cobre, fosfato de cobre y Coposil (silicato de cobre) tienen valor limitado como fungicidas a consecuencia de sus propiedades insuficientes de adhesión. La adhesión se puede mejorar con bentonita usando cinco partes de bentonita por una parte de compuesto de cobre.

MILLER, en un extenso estudio sobre el control de una enfermedad fungosa del "walnut" compara en pruebas de campo el efecto del caldo bordelés con el del oxalato de cobre, oxiclورو de cobre, zeolita de cobre y óxido de cobre con los resultados siguientes :

TABLA No. 1.

Material fungicida.	Proporción lb.: gall.	Infecciones. %	Observaciones
Bordeaux	2 : 2 : 50	9.7 - 15	Límites de di - ferentes prue - bas.
Oxicloruro de cobre	2 : 50	16.6	oxicloruro de - cobre con 42% - de cobre.
Oxalato de cobre	1 : 50	5.8 - 14.2	oxalato de co - bre con 40% de - cobre.
Zeolita de cobre	1.5 : 50	56.8	zeolita de co - bre con 24% de - cobre.
Oxido de cobre	1 : 50	17.3	óxido de cobre con 86% de co - bre.
sin material fun - gicida.	-	30 - 82.4	

Del estudio de esta tabla se desprende que, sola - mente el oxalato de cobre dió un resultado mejor que el cal - do bordelés. El alto precio del oxalato de cobre práctica - mente no hará costeable su aplicación.

En el caso del oxicloruro de cobre se obtuvo un re sultado un poco inferior al del caldo bordelés empleando un - 68% más de cobre.

SESSIONS comparó el efecto del caldo bordelés con -

el de un silicato de cobre especialmente preparado. Las pruebas fueron hechas en la estación de experimentación agrícola de New Jersey, en plantaciones de manzanos y se prolongaron por espacio de 4 años. Los resultados fueron los siguientes :

TABLA No. 2.

Tratamiento	% de enfermedades fungosas como promedio de 4 años.
Bordeaux	7.2
Silicato de cobre	5.7
Sin tratamiento	90.2

El tratamiento con silicato de cobre dió un resultado ligeramente mejor (no se indicó, sin embargo, en la publicación la cantidad de cobre usada en uno y otro casos).- El precio del silicato de cobre es mayor que el del caldo bordelés. Además se menciona que la misma composición de silicato de cobre no fué suficientemente eficaz en otros casos como contra la fitofora de las papas, tampoco contra enfermedades de los cítricos.

NIKITIN hizo un estudio muy extenso para desarrollar en la zeolita de cobre un fungicida nuevo. Comparando la eficacia de su producto con otros compuestos de cobre obtuvo en estudios de laboratorio los siguientes resultados :

Las pruebas fueron hechas con el hongo "MACROSPORO-

RIUM SOLANI".

Todos los materiales fungicidas se usaron en la misma concentración, es decir, conteniendo 0.045% de cobre.

TABLA No. 3.

Compuesto de cobre
usado.

Macrosporium solani
% de germinación.

Zeolita de cobre	11
Zeolita de cobre conteniendo fosfato :	10
Fosfato de cobre :	28
Sulfato básico de cobre :	26
Hidróxido de cobre :	36
Bordeaux	3
Sin tratamiento	82

Debe concluirse que, aunque la zeolita de cobre supera a varios otros preparados no alcanza la eficacia del caldo bordelés.

Las pruebas en el campo fueron hechas en árboles frutales durante 3 años. Los resultados indican que la zeolita es mejor que muchos otros productos fungicidas del mercado pero en comparación con el caldo bordelés su eficacia fué más o menos igual.

3).- COMPARACION DE PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

De un buen fungicida deben exigirse las siguientes propiedades :

a).- Buena adhesión a las hojas de la planta de la substancia usada y un máximo de resistencia de los depósitos formados, contra la intemperie.

b).- Gradual desprendimiento del agente tóxico en forma soluble, cubriendo la superficie de la planta y dando la protección deseada por un máximo de tiempo.

c).- Un máximo de toxicidad específica sin perjudicar a las células de la planta.

En relación con el punto a) hemos visto que el caldo bordelés forma un precipitado coloidal, gelatinoso y a esto se debe su excelente adhesión a las hojas de la planta, y la formación de depósitos resistentes. Para comparar las características de las suspensiones en agua de los diversos compuestos de cobre, se hizo la siguiente prueba sencilla. Se prepararon 50 ccm. de caldo bordelés conteniendo 0.15 gr. de cobre y la suspensión coloidal se pasó a un tubo graduado. Igualmente se prepararon suspensiones de los demás compuestos de cobre, mezclando una cantidad equivalente a 0.15 gr. de cobre de cada uno, con 50 ccm. de agua en tubos graduados. Se agitó todo bien y luego se dejaron los tubos en reposo y se observó el asentamiento de las sustancias en suspensión. El caldo bordelés guardó su carácter coloidal durante varias horas sin asentarse la suspensión.-

Todos los demás compuestos de cobre mostraron su carácter cristalino e inmediatamente comenzaron a asentarse las sustancias en suspensión. Las suspensiones del "Bordeaux - - Mixture" y del fosfato de cobre eran relativamente más estables que las del oxiclорuro de cobre y sulfato básico de cobre; sin embargo ninguno de los compuestos de cobre equivale al caldo bordelés en lo relativo a la estabilidad de su suspensión en agua.

SESSIONS encontró que el efecto solubilizante de - agentes ácidos sobre los depósitos de silicatos de cobre en la intemperie, principalmente del ácido carbónico en presencia de agua, se puede imitar en el laboratorio tratando los fungicidas insolubles en agua con ácido clorhídrico bajo determinadas condiciones. Este procedimiento permite darse - una idea de la relativa solubilidad de las sustancias fungicidas en un ambiente húmedo. Para comparar las propiedades de los compuestos de cobre correspondientes al punto b) se aplicó el método elaborado por SESSIONS para silicatos de - cobre, procediendo en la forma siguiente : 1 gr. de compuesto de cobre fué suspendido en 50 ccm. de agua destilada y - agregado 7 ccm. de $\frac{1}{10}$ HCl. Se agitó la suspensión durante 5 minutos y se filtró rápidamente usando un filtro plegado.- En los filtrados se determinó la cantidad de cobre contenida en la solución. Los resultados fueron los siguientes :



TABLA No. 4.

Compuesto de cobre
tratado.

Cu entrado en solución
en mg. por litro.

1. Lacco Copro 50	561
2. Carbonato básico de cobre	682
3. Sulfato básico de cobre	733
4. Fosfato de cobre	410
5. Caldo bordelés	33
6. "Bordeaux Mixture"	28

Estos resultados llevan a las siguientes conclusiones : La solubilidad de los compuestos 1 a 4 es mucho más grande que la del caldo bordelés y del "Bordeaux Mixture", las substancias alcalinas (hidróxido y carbonato de calcio) que contienen estas últimas mezclas actúan como reguladoras en el proceso de solubilización por medios ácidos. La excesiva solubilidad de los compuestos uno a cuatro debe tener como consecuencia un agotamiento más rápido de los depósitos, es decir menos duración del efecto fungicida y además mayor peligro de daño a las hojas de la planta por el mismo fungicida.

Las experiencias hechas en la práctica en el empleo de Lacco Copro 50 como fungicida contra el "chamusco" confirman estas conclusiones. Se ha encontrado que en regiones muy secas —valles—, donde la escasa humedad del aire retrasa el efecto solubilizante de la atmósfera, el oxicloriguro de cobre-

ha dado resultados relativamente satisfactorios contra la enfermedad fungosa, mientras en las regiones de climas húmedos esta substancia no pudo competir en eficacia con el caldo bordelés. (Información del ingeniero Franco Ledesma R.)

En relación con el punto c) interesa saber cuál es la relativa resistencia de las células del plátano contra la toxicidad del cobre.

SESSIONS encontró una relación entre el pH de la planta y su resistencia contra el cobre por un lado y azufre por el otro, siendo las plantas con reacción ácida resistentes contra el efecto del azufre, pero muy sensibles contra fungicidas que contienen cobre, y los de reacción neutral al revés, sensibles contra azufre y seguros contra cobre. SESSIONS da la siguiente tabla :

TABLA No. 5.

Hojas de	pH	sensibles contra azufre	sensibles contra cobre
papas	6.4	si	no
frijol	6.0	si	no
manzana	5.2	poco	algo
durazno	4.0	no	muy sensible

Se determinó la reacción de una hoja de plátano (procedencia Cuautla, Mor.) encontrándose el valor pH 6. Esto quiere decir que conforme a los resultados de los estu

dios de SESSIONS el plátano debe ser relativamente resistente contra el efecto de fungicidas de cobre y sensible contra azufre. La práctica confirma también esta suposición como se demostrará más adelante.

4).- EXPERIMENTOS CON CERCOSPORA MUSAE.

Para comparar la toxicidad específica de los diversos fungicidas se estudió en el laboratorio el efecto de los mismos, sobre cultivos de "cercospora musae", el mismo hongo causante de la plaga.

Para preparar los cultivos se trajeron de Tabasco pedazos de hojas de plátano infectadas, cortando de las hojas las manchas negras que indicaban los lugares de infección. Fué enviada por avión a Villahermosa, una caja de vidrio esterilizada y empacada en material estéril. Dentro de la caja se colocaron los recortes de hojas con manchas y se regresó la misma inmediatamente, por avión. La caja llegó al laboratorio en esta ciudad, 48 hs. después de ser despachada en Tabasco. Los pedacitos de hojas tenían aspecto perfectamente fresco, y las manchas negras un largo de 1 a 2 cm., y encima de las mismas se observaron los hilos blancos del micelio del hongo. Puestas las hojas sobre un medio de cultivo adecuado, el hongo se extendió rápidamente en el mismo. Inoculando otras placas con el micelio del hongo se llegó a cultivos crudos.

Sobre las características macroscópicas de las colonias del "cercospora musae" se hicieron las siguientes

observaciones : desde el punto de inoculación crecen radialmente a todas direcciones hifas formando manchas completamente blancas que generalmente alcanzan de 1 a 4 cm. de diámetro. De estas manchas sale un micelio de otro aspecto, de crecimiento rizoide e irregular; este micelio finalmente cubre la mayor parte de la superficie de la placa y produce esporangióforas, bien visibles macroscópicamente.

Cuando el crecimiento entre un período de desarrollo más lento, desde el centro de la colonia aparecen manchas negras cuyo aumento guarda relación con la degeneración de la colonia. Algunas veces se pueden observar gotas pequeñas de un líquido negro, posiblemente se trata de un producto de descomposición de las partes ya muertas del micelio.

Cultivando el hongo sobre diferentes medios se observó que una mezcla de agar con extracto de malta favorece más el desarrollo del mismo. El medio fué preparado en la forma siguiente : 7.5 gr. de agar y 12.5 gr. de extracto de malta comercial, fueron calentados hasta entrar en ebullición, con 500 ccm. de agua destilada. La solución fué filtrada en caliente. El filtrado fué calentado hasta hervir otra vez antes de la preparación de las placas y vertido a cajas Petri esterilizadas debidamente, en las cuales se dejó cuajar el líquido.

Se estudió el efecto del caldo bordelés, Bordeaux-Mixture, Copper A., Lacco Copro 50 y sulfato básico de cobre sobre el desarrollo del "cercospora musae". Imitando en lo más

posible las condiciones de la práctica se procedió en la forma de cubrir la superficie del medio con una capa adecuada de fungicidas, inocularla con el micelio del hongo y observar el desarrollo de la colonia durante varios días. La superficie del medio Agar-Extracto de Malta coagulado en cajas de Petri fué rociada con la suspensión del fungicida en agua por medio de un atomizador. La superficie fué secada exponiéndola durante pocos minutos a una corriente de aire tibio y puesto en seguida al desecador. En caso necesario se hizo una segunda o tercera aspersión fina, en la misma forma, hasta que la superficie quedó cubierta con la cantidad deseada del compuesto de cobre. Para controlar la concentración del cobre en la superficie se asperjó paralelamente con el medio de cultivo y en la misma manera una caja de Petri vacía previamente pesada en la balanza analítica.- Después de secar la caja de control se pesó la capa del compuesto de cobre formada, se deslavó la misma con ácido clorhídrico y se determinó el cobre en la solución. Con los resultados obtenidos se calculó el sedimento y contenido de cobre por centímetro cuadrado de superficie.

En relación con la cantidad de cobre que sería conveniente emplear en los experimentos, se tomaron en cuenta al principio los estudios de RECKENDORFER. Este investigador concluye de sus experimentos y cálculos que se puede estimar la cantidad de cobre en la capa protectora que se forma en la práctica sobre las hojas de la planta por solu-

bilización de los depósitos del fungicida en aproximadamente 0.001 mg por cm^2 . Se encontró sin embargo que concentraciones tan bajas no inhibieron totalmente el desarrollo del "cercospora musae" con ninguno de los fungicidas de cobre. Una serie de experimentos demostró que empleando caldo bordelés se necesita 0.15 mg. de cobre por cm^2 para conseguir una inhibición completa del desarrollo del hongo. Por lo tanto se tomó esta concentración de cobre como base de las pruebas comparativas con los diversos compuestos de cobre.

La siguiente tabla dá los resultados de los experimentos hechos en la forma arriba descrita. Los cultivos fueron encubiertos a una temperatura de 25° c. y las observaciones hechas 4 días después de la inoculación.

TABLA No. 6.

Fungicida empleado.	Concentración de la suspensión en cobre.	Contenido de cobre del depósito por cm^2 en mg.	Desarrollo Cercospora Musae después de 4 días.
Caldo bordelés	0.3%	0.15	ninguno.
Bordeaux Mixture	0.3%	0.15	poco
Bordeaux Mixture	0.6%	0.3	ninguno.
Lacco Copro 50	0.3%	0.15	poco.
Lacco Copro 50	0.6%	0.3	ninguno.
Sulfato básico de cobre	0.3%	0.15	bastante.

Fungicida empleado.	Concentración de la suspensión en cobre.	Contenido de cobre del depósito por cm ² en mg.	Desarrollo Cercospora Musae después de 4 días.
Sulfato básico de cobre	0.6%	0.3	ninguno
sin	0	0	grandes manchas.

Las pruebas de toxicidad hechas con cultivos del "Cercospora musae" indican por lo tanto :

1o.- que el caldo bordelés es el compuesto de cobre más eficaz.

2o.- que los demás compuestos de cobre tienen un efecto parecido, pero en cada caso fué necesario emplear más cantidad de cobre para igualar completamente al primero.

Con estos resultados se confirman en lo general los reportados en la literatura de estudios hechos sobre el efecto de compuestos de cobre aplicados a otras especies de hongos.

III

FUNGICIDAS A BASE DE ACEITES MINERALES Y
COMPUESTOS DE COBRE SOLUBLES EN ACEITE.

1). DATOS DE LA LITERATURA.

- a).- De Ong. E. R.
Selection of petroleum oil for spraying purposes.
Ind. Eng. Chem. 1930 p. 836.
- b).- De Ong. E. R. The use of oil-soluble copper-as a fungicide.
Phytopath 25 p. 368 - 370.
- c).- Martin and Salmon.
The fungicidal properties of mineral, tard - and vegetable oils. J. agric. Sci. 21 p. 638.
- d).- Patrick Curtin L. and Thordarson W.
Experiments in wood preservation.
Ind. Eng. Chem. Vol. 20 Nr. 1.

Como el empleo de aceites minerales purificados ha dado buenos resultados contra insectos, ha habido mucho interés en investigar si estos aceites tienen tambien efecto fungicida. los informes de los investigadores sobre esta materia son muy divergentes.

De Ong dice que los aceites minerales purificados no tienen efecto fungicida, sino solamente los de alto contenido de azufre.

MARTIN y SALMON por otra parte informan que varios aceites purificados han tenido buen efecto fungicida contra SPHAEROTHECA HUMULI en emulsión con jabón y en concentración de 2 a 4% de aceite mineral.

CURTIN y THORDARSON publican que 40% de petróleo -

mezclado a un medio de cultivo no inhibió el desarrollo de -
"Fomes Amosus".

DE ONG sugirió emplear compuestos de cobre solu -
bles en aceite, como resinato de cobre, disolverlos en acei -
te y usarlos en forma de emulsión. Comprobó que el cobre en
esta forma no se deposita solamente en la superficie de las -
hojas como los compuestos insolubles sino que penetra hasta -
adentro del tejido de la planta.

Estos datos dieron las siguientes perspectivas - -
teóricas :

1).- Que los aceites minerales podrían represen -
tar un material fungicida muy barato.

2).- que el efecto del aceite se podría combinar -
con el del cobre usando compuestos solubles en aceite.

3).- que el empleo en forma de emulsión daría la -
manera más perfecta de distribución pareja.

4).- que los depósitos que penetran hasta el inte -
rior de las hojas serían más eficaces y más resistentes a la
intemperie.

Sin embargo, las pruebas hechas con "cercospora -
musae" dieron resultados completamente negativos como se des -
prende de la siguiente experimentación.

2).- EXPERIMENTOS CON CERCOSPORA MUSAE.

Fué estudiado primero el efecto del aceite. Un -
aceite ligero (Spindel Oil) fué purificado con ácido sulfúri -
co hasta eliminar la mayor parte de los aromáticos e insatu -
rados. El aceite purificado fué emulsionado con oleato de -

trietanolamina, la emulsión contenía 2% de aceite. Un medio de cultivo fué rociado con esta emulsión en la forma indicada arriba. Luego fué inoculado con "cercospora musae". Después de 4 días se observó que el efecto del aceite fué nulo, porque el hongo se había desarrollado igual como en una placa no tratada.

Como es conocido que el aceite aplicado a plantas es oxidado en la superficie de las mismas por los efectos de la intemperie, había la posibilidad de que el efecto fungicida fuera producido por los productos de esta oxidación. Siguiendo esta idea se sometió el aceite usado en la prueba anterior a un proceso de oxidación con aire a alta temperatura y con el aceite oxidado se hizo otra prueba igual a la anterior. El resultado también fué negativo, es decir ninguna inhibición se observó.

Luego se preparó resinato de cobre y oleato de cobre a partir de sulfato de cobre y resinato de sodio y oleato de sodio respectivamente. Los compuestos obtenidos tenían aproximadamente un contenido del 10% de cobre y eran fácilmente solubles en aceite; pero sobrevino la dificultad relativa a que, la solución de estos compuestos ofrecía gran dificultad para emulsionarse. Había que agregar gran cantidad de materias emulsionantes y disolventes para conseguir la emulsificación, con lo que naturalmente bajó mucho en contenido de cobre. Por ejemplo una composición que dió

una emulsión satisfactoria fué la siguiente :

- 19.7% resinato de cobre con 10% de cobre
- 26.0% aceite mineral purificado
- 13.0% benzol
- 23.5% oleina
- 11.6% trietanolamina
- 0.2% solución de amoniaco concentrado
- 6.0% alcohol etílico.

con un contenido de solamente 2% de cobre.

Este preparado aplicado sobre una placa de cultivo en la forma acostumbrada tampoco dejó ver ningún efecto sobre el desarrollo del "cercospora musae".

OTROS FUNGICIDAS QUE NO CONTIENEN COBRE.

1).- DATOS DE LA LITERATURA.

- a).- Goldsworthy M. C. and Green E. L.
The fungicidal activity of phenothiazine and
some of its oxidation derivatives.
Phytopath 29 p. 700 - 716.
- b).- Hart H., Allison J. L.
Toluene compounds to control plant disease.
Phytopath. 29 p. 978 - 981.
- c).- Office of the publication Board.
Department of Commerce Washington D. C.
Report Nr. 360.

GOLDWORTHY Y GREEN investigaron el efecto fungici
da de la fenotiazona. Comparando la eficacia de la fenotia
zona con la del caldo bordelés y fosfato de cobre contra -
"sclerotinia fructícola" y "glomerella cingulata", obtuvie -
ron los siguientes resultados :

Las substancias fungicidas fueron expuestas a la -
intemperie durante 8 días antes de usarlas en las pruebas.

TABLA No. 7.

Composición del fungicida.	Efecto sobre esporas del Scler. frut. germinación.	Efecto sobre esporas del Glom. Cing. germinación.
Fenotiazona 2 lb. Cal hidrat. 4 lb. Bentonita 2 lb. Agua 50 gall.	0%	0%
Caldo Bordelés. 2 : 4 : 50	0%	0%
Fosfato de cobre 1 lb. Cal 2 lb. Bentonita 1 lb. Agua 50 gall.	40%	80%

El efecto de la fenotiazona por lo tanto fué igual en estas pruebas que el del caldo bordelés.

HART y ALLISON estudiaron el empleo de la tolueno - sulfonilamida contra enfermedades del trigo. El procedimiento que ellos aplicaron es enteramente distinto al comunmente usado. La toluenosulfonilamida es introducida en la tierra y debe ser absorbida por la planta dándola una protección contra ciertas enfermedades (Chemotherapy). Las pruebas fueron hechas en el laboratorio con plantas, en pequeñas macetas, y demostraron el buen efecto de la toluenosulfonilamida. En lugar de la toluenosulfonilamida se ha usado tambien borax y ácido pícrico. No se han hecho hasta ahora pruebas en el campo. No se sabe todavía si el procedimiento es aplicable tambien a otras plantas y a otras enfermedades.

La I. G. Farberindustrie ha elaborado un fungicida a base de tiociano dinitrobenzol. Se dice que es muy efectivo contra la "peronospora y fitofora", pero no se conocen ningunos detalles sobre el resultado del empleo.

Lafenotiazona, la toluenosulfonilamida y el tiocianodinitrobenzol no tienen actualmente importancia práctica como fungicidas porque no pueden adquirirse en el mercado a precios razonables que permitan su empleo, ni se fabrican en cantidades suficientes.

2).- AZUFRE.

Tanto el azufre puro como el caldo azufre-cal son fungicidas muy importantes que se usan en grande escala contra diversas enfermedades fungosas. El efecto del azufre como fungicida se basa en la formación de ácidos por procesos de oxidación a la intemperie. Como hemos visto en el Capítulo I, según la teoría de SESSIONS las hojas de plátano por su reacción neutral no son resistentes contra efectos ácidos y por lo tanto el empleo del azufre teóricamente no es adecuado en el caso del plátano. Efectivamente en la práctica se ha confirmado esta previsión. Se han hecho ya en México pruebas en grande escala con azufre coloidal para ver su eficacia contra el "chamusco". Según información proporcionada gentilmente por el ingeniero Franco Ledesma R. Jefe del Departamento Técnico del Banco Nacional de Comercio Exterior, de México, D.F., no se ha podido controlar la plaga con azu-

fre y por otra parte, se ha observado grave daño a las hojas de plátano por el efecto del azufre. En vista de estos antecedentes no se hicieron experimentos con azufre.

3).- DIMETIL-DITIOCARBAMATOS.

La Compañía Dupont fabrica dos fungicidas nuevos - que tienen los nombres comerciales "Fermate" y "Cerlate". Estos fungicidas han sido usados con éxito contra plagas fungosas del tabaco y de diversas frutas. Se estudió entonces la eficacia de dichos productos nuevos contra el "cercospora musae".

La parte activa del "Fermate" es el dimetil-ditiocarbamato de fierro $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CNS}_2)_2 \text{FE}$. Es un polvo fino, muy ligero, de color negro. "Cerlate" contiene dimetil-ditiocarbamato de zinc. El aspecto del polvo es parecido al "Fermate", pero éste último es de color blanco.

4).- EXPERIMENTOS.

Se prepararon suspensiones de "Fermate" y "Cerlate" en agua, conteniendo 0.25% de fungicida y se hicieron aspersiones sobre hojas de maíz. Se observó que estas substancias tienen buenas cualidades de adhesión, resultando también de esta prueba preliminar que los fungicidas en cuestión son seguros en su empleo, no dañando a las hojas de la planta. Enseguida se hicieron pruebas de toxicidad con cultivos de "cercospora musae". Se empleó el mismo procedimiento usado en la experimentación con compuestos de cobre y el cual se -

describió en el capítulo respectivo. Los resultados fueron -
los siguientes :

Tabla No. 8.

Fungicida.	Concentración de la suspen- sión.	Desarrollo 4 días.	Cercospora Musae. 7 días.	Después 10 días.
1. Fermate	0.12%	ninguno	poco	bastante
2. Fermate	0.25%	ninguno	ninguno	ninguno
3. Cerlate	0.12%	fuerte	-	-
4. Cerlate	0.25%	poco	fuerte	-
5. Caldo Bordelés 1.2%	Sulfato de cobre pen- tahidrata- do.	ninguno.	ninguno	ninguno

De estas pruebas se desprenden los siguientes he -
chos : el compuesto de zinc del dimetil-ditiocarbamato es -
muy inferior al del fierro en su efecto sobre el cercospora -
musae. El "Fermate" empleando la quinta parte del sulfato de
cobre pentahidratado usado en el caldo bordelés todavía tiene
la misma eficacia, es decir, la toxicidad del "Fermate" con -
tra el "cercospora musae" es aproximadamente cinco veces ma -
yor en comparación con el sulfato de cobre empleado en forma-
de caldo bordelés.

5).- CALCULO DE COSTEABILIDAD.

Aunque el "Fermate" es tan poderoso como fungicida -
contra el "cercospora musae" hay que tomar en cuenta su pre-
cio más elevado; el costo de su empleo, en comparación con -
el del caldo bordelés es el siguiente :

El precio del "Fermate", puesto en México, es de -
Dls. \$ 1.56 por kilo, equivalente aproximadamente a \$ 10.73.

El precio actual del sulfato de cobre pentahidratado es de \$ 1.40 por kilo y el de la cal de \$ 0.08 por kilo.-
El uso del "Fermate" en una concentración del 0.25% conforme
al experimento número dos, corresponde aproximadamente a dos
libras (0.9 Kls.) por 100 galones. El caldo bordelés se em-
plearía en la proporción acostumbrada de : 5 : 5 : 50, o -
sean 10 libras (4.5 Kls.) de sulfato de cobre pentahidratado
por 10 libras (4.5 Kls.) de cal por 100 galones de agua.

Costo de 100 galones de preparación fungicida :

CALDO BORDELES :

4.5 Kls. sulfato de cobre pentahidratado a \$ 1.40	\$ 6.30
4.5 Kls. cal a \$ 0.08	" 0.34
	<hr/>
T o t a l :	\$ 6.64
	<hr/>

FERMATE :

0.9 Kls. a \$ 10.73	\$ 9.65
	<hr/>

El "Fermate" actualmente resultaría en costo, 45% -
más caro en su empleo, comparado con el costo del caldo borde-
lés.

V

CONCLUSIONES.

I.- El caldo bordelés por su carácter coloidal, - su buena adhesión a las hojas de la planta, la resistencia - de los depósitos formados y su toxicidad adecuada, es supe - rior en su empleo contra el "chamusco" a los demás compues - tos de cobre que se encuentran en el mercado.

II.- En el dimetil-ditiocarbamato de fierro existe un poderoso fungicida, muy superior en su toxicidad contra - el "cercospora musae" al caldo bordelés, pero el alto precio del primero hace incosteable su empleo.

III.- Los aceites minerales en varias formas —puri ficados, oxidados, conteniendo compuestos de cobre solubles - en aceite—, son completamente ineficaces como fungicidas - contra el cercospora musae.

México, D.F., lo. de abril de 1949.

AH/le.