

# **OXIDACIÓN FOTOCATALITICA DE LOS HERBICIDAS 2,4-D, DIURON Y AMETRINA EN AGUA A ESCALA DE LABORATORIO**

*Raphael Gallay, Claudia Mendoza, Luis Norberto Benitez Vazsquez*

**Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos  
Químicos y Biológicos (GAOX)**

Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle.

**Santiago de Cali, Marzo 2007**

---

## **AGRADECIMIENTOS**

- Al Dr. Norberto Benítez por su apoyo y haberme aceptado en su grupo de investigación.
- A Claudia Mendoza por su ayuda y cooperación.
- Al grupo de investigación GAOX.
- Al Dr. César Pulgarin por haberme ayudado a encontrar a esta pasantía.
- A la DDC (Direction du Développement et de la Coopération), organismo suizo que ayuda al desarrollo, por haber financiado este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>3. HERBICIDAS</b>	<b>4</b>
3.1. 2,4-D [F. CRUZ ZAPATA, 2006]	4
3.2. DIURON [F. CRUZ ZAPATA, 2006]	6
3.3. AMETRINA [EXTOXNET]	7
<b>4. SECCION EXPERIMENTAL</b>	<b>9</b>
4.1. INSTRUMENTACION	9
4.1.1. REACTORES FOTOCATALITICOS	9
4.1.2. DETERMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS 2,4-D, DIURON Y AMETRINA	10
4.1.3. SEGUIMIENTO DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)	11
4.2. MATERIALES Y REACTIVOS	11
4.3. PROCEDIMIENTO	12
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>13</b>
5.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL HPLC	13
5.2. FOTODEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS	15
5.2.1. PRINCIPIOS ACTIVOS PUROS	15
5.2.2. PRINCIPIOS ACTIVOS PUROS Y COADYUVANTES	19
5.2.3. PRODUCTOS COMERCIALES	20
5.2.4. PRODUCTOS COMERCIALES Y COADYUVANTES	21
<b>6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>22</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>24</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

---

El uso intensivo de compuestos químicos en la agricultura en los últimos años genera un daño notable sobre el ecosistema. Muchos contaminantes y herbicidas, debido a sus características fisicoquímicas, frecuentemente resisten la degradación en fuentes naturales. La masiva aplicación de herbicidas sintéticos provoca la contaminación de aguas subterráneas y superficiales que tienen repercusiones en el ambiente y la salud pública.

La producción agrícola es un importante sector de la economía Colombiana ( $\approx 30\%$ ). De acuerdo con las proyecciones, en 2006 el área cultivada ascendía a 4816 miles de hectáreas. De acuerdo con las proyecciones de PROCANA, el área sembrada de caña de azúcar era de 200000 hectáreas. Esta producción requiere una gran cantidad de herbicidas (3,29 toneladas/mes) como el 2,4-D, el Diuron, la atrazina que representan un grave riesgo ambiental. El resultado de la aplicación de herbicidas durante las diferentes actividades agrícolas relacionadas con el cultivo de caña, es la generación de un efluente contaminado con este tipo de compuestos orgánicos, como consecuencia de la preparación y aplicación de los mismos, así como también del lavado de los equipos utilizados para tal fin.

Los pesticidas no son generalmente fácilmente biotratables por los microorganismos comunes usados en las plantas de tratamientos de los aguas residuales. El desarrollo de métodos alternativos capaces de degradarlos o mineralizarlos es esencial con el objetivo de preservar el medio ambiente y la salud humana.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) los cuales se caracterizan por su habilidad de formar especies fuertemente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) en agua, se plantean como un método eficaz para la eliminación de la materia orgánica. Un tratamiento ampliamente reconocido como productor de radicales hidroxilo es el proceso Foto-Fenton, generando los radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) por la reacción entre el ión ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en presencia de radiación ultravioleta (UV)  $\lambda < 580 \text{ nm}$ . Teniendo en cuenta la alta disposición de radiación solar del país por su posición geográfica, esta metodología promete ser eficaz en la eliminación de materia orgánica.

## 2. OBJETIVOS

---

Evaluar la fotodegradación de soluciones acuosas de la mezcla de los herbicidas 2,4-D, Diuron y Ametrina empleando hierro (II) como catalizador y luz ultravioleta artificial, utilizando reactores cilíndricos de 100 mL de vidrio pyrex, a escala de laboratorio. La evaluación de degradación de los herbicidas se realizará por HPLC y su mineralización por seguimiento del Carbono Orgánico Total (COT) de la solución acuosa.

Primero se evaluará la fotocatalisis de los principios activos puros y luego la de los productos comerciales. La influencia de la adición de coadyuvantes será también estudiada.

## 3. HERBICIDAS

---

Los herbicidas son sustancias químicas capaces de parar bruscamente o inhibir el desarrollo o la actividad vital de los vegetales, mediante el ataque a una o más funciones vitales, obteniendo como resultado la muerte de los mismos. Normalmente, los productos herbicidas se presentan en formulaciones compuestas por una o más materias activas en proporciones establecidas, acompañadas de elementos de soporte. Los herbicidas se clasifican según su forma de actuación sobre el vegetal (de contacto y de traslocación), según su permanencia en el terreno (residuales), según su acción total o parcial sobre la vegetación (totales o selectivos) y según su composición química (orgánicos e inorgánicos).

### 3.1. 2,4-D [F. CRUZ ZAPATA, 2006]

El herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, (2,4-D), compuesto de químico de familia fenoxi (Figura 1), es utilizado en el cultivo de la caña de azúcar en época de pre y pos-emergencia (antes y después de la aparición de malezas), su formulación (dosis y combinación con otros herbicidas) depende de las malezas, clima y factores ecológicos.

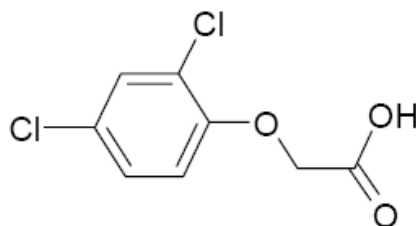


Figura 1 : Estructura del 2,4-D, [F. Cruz Zapata, 2006].

Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Aqua-Kleen, Barrage, Lawn-Keep, Malerbane, Planotox, Plantgard, Savage, Salvo, Weedone y Weedtrine-II. Se clasifica como pesticida de uso general, ligeramente toxico de clase III para exposición oral; pero clase I altamente toxico para exposición a los ojos causando serias irritaciones, en humanos, según la EPA en E.U.

Presenta toxicidad moderada en forma de ácido, la dosis oral de LD<sub>50</sub>, esta en el rango de 375 a 666 mg/kg en ratas, 370mg/kg en micos y 320 a 1000 mg/kg en cerdos de guinea. La dosis LD<sub>50</sub> por contacto es de 1500 mg/kg in ratas y 1400 mg/kg en conejos. El contacto prolongado en humanos por vías respiratorias causa tos, ardor, mareo y perdida temporal de coordinación muscular. Otros síntomas de envenenamiento pueden ser fatiga y debilidad con nauseas.

Algunas formulaciones son altamente toxicas para algunos peces, por ejemplo la LC<sub>50</sub> para matar truchas esta en rangos de 1.0 y 100 mg/L, dependiendo de la formulación utilizada.

Interfiere con el normal crecimiento de las plantas. El 2,4-D es toxico para la mayoría de cosechas, especialmente algodón, tomates, remolacha y árboles frutales.

### **Propiedades físicas**

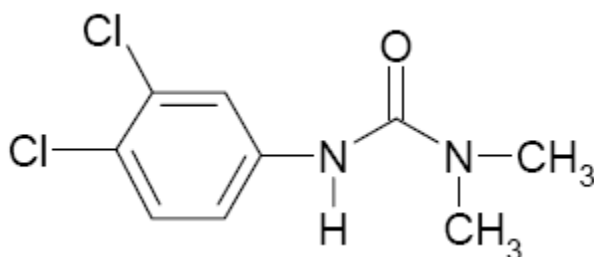
<b>Apariencia</b>	Polvo blanco
<b>Nombre químico</b>	Ácido (2,4-diclorofenoxy) acético
<b>Formula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Numero CAS</b>	94-75-7
<b>Peso molecular</b>	221.04 g/mol
<b>Solubilidad en agua</b>	900 mg/L a 25 °C (ácido)
<b>Solubilidad en otros compuestos</b>	Etanol v.s <sup>1</sup> ; dietil eter v.s.; tolueno s. <sup>1</sup> ;xileno s.
<b>Punto de fusión</b>	140.5 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.02 mPa a 25 °C (ácido)
<b>Coefficiente de absorción</b>	20 (ácido)

---

<sup>1</sup> V.S. = Very soluble, S. = Soluble

### 3.2. **DIURON** [F. CRUZ ZAPATA, 2006]

El compuesto 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diuron), Figura 2, es un herbicida derivado de la urea que se utiliza en los cultivos de caña de azúcar, algodón, maíz, sorgo, papa, espárrago, uva, plátano, cítricos y piña. Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Crisuron, Diater, Di-on, Pirex, Karmex y Unieron. Estos a menudo los utilizan con otros pesticidas como el Bromacil y el Paraquat.



**Figura 2 : Estructura del Diuron [F. Cruz Zapata, 2006].**

El Diuron es un pesticida de uso general, la EPA lo clasifica con toxicidad clase III, ligeramente tóxico para mamíferos. La dosis oral para ratas de LD<sub>50</sub> es 3400 mg/kg. Algunos signos de depresión del sistema nervioso central han sido notados a altos niveles de exposición. Organizaciones no gubernamentales indican que ocasiona irritación gastrointestinal, en la piel y ojos, produce metahemoglobinemia y se considera agente teratogénico y cancerígeno, por consiguiente en algunos países europeos como Rusia y Suecia esta prohibido su uso por razones de salud.

Es ligeramente tóxico para las aves. El LC<sub>50</sub> es aproximadamente 5000 ppm para patos silvestres. El LC<sub>50</sub> (48 horas) en peces esta en el rango de 4.3 ppm a 42 ppm, para invertebrados acuáticos el rango esta entre 1 a 2.5 ppm.

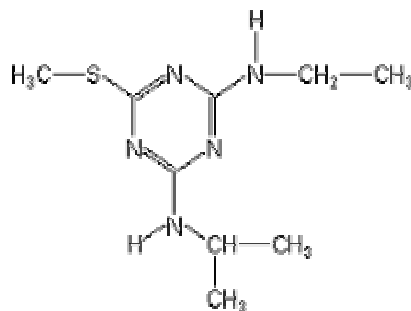
#### **Propiedades físicas**

<b>Apariencia</b>	Compuesto cristalino coloreado.
<b>Nombre químico</b>	N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetil urea
<b>Formula molecular</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Numero CAS</b>	330-54-1
<b>Peso molecular</b>	232,9 g/mol

<b>Solubilidad en agua</b>	42 mg/L a 25 °C
<b>Solubilidad en otros compuestos</b>	s.s. <sup>2</sup> en acetona, benceno
<b>Punto de fusión</b>	158 – 159 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.41 mPa a 25 °C
<b>Coefficiente de absorción</b>	480

### 3.3. AMETRINA [EXTOXNET]

La Ametrina (ver Figura 3), miembro de la familia química de la Triazina, es un herbicida que inhibe la fotosíntesis y otros procesos enzimáticos. Se utiliza para controlar las malas hierbas en los cultivos de la piña, caña de azúcar, plátano, maíz y papa. También se utiliza como desecante para las alubias secas y las papas.



**Figura 3 : Estructura de la Ametrina**

Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Evik, Ametryne, Ametrex, Gesapax, G34162, Trinatox-D (una combinación con 2,4-D), Crisazina-Crisatrina Kombi (una combinación con el atrazine), Doruplant, Mebatryne, y Amephyt. La Ametrina puede estar disponible también como un concentrado emulsivo o un polvo humectable. Se clasifica como pesticida de uso general, ligeramente tóxico de clase III según la EPA en EE.UU.

#### **Efectos toxicológicos**

- **Toxicidad aguda:** la Ametrina es ligeramente tóxica para los seres humanos. Los síntomas de la exposición aguda a altas dosis incluyen náusea, vómito, diarrea, la debilidad del músculo y salivación. La Ametrina es un poco irritante para los ojos, la piel y la zona respiratoria. El LD<sub>50</sub> oral de la Ametrina es 508 mg/kg para las ratas y 945 mg/kg para los ratones. El LC<sub>50</sub> para las ratas que inhalan la Ametrina durante cuatro

<sup>2</sup> S.S = Slightly Soluble

horas es mayor que 2.2 mg/L de aire. El LD<sub>50</sub> cutáneo es mayor que 3.100 mg/kg para las ratas y 8.160 mg/kg para los conejos. La exposición aguda del ojo para los conejos causa una irritación temporal.

- **Toxicidad crónica:** No hay información actualmente disponible
- **Efectos reproductivos:** No hay información actualmente disponible.
- **Efectos Teratogenic:** No hay información actualmente disponible.
- **Efectos mutágenos:** Los estudios han demostrado que la Ametrina no es mutagénica.
- **Efectos carcinógenos:** No hay datos adecuados para determinarse si la Ametrina puede aumentar el riesgo del cáncer en los seres humanos.
- **Toxicidad del órgano:** Los estudios animales indican que el consumo de cantidades grandes de Ametrina sobre un período largo del tiempo hace daño al hígado.
- **Destino en seres humanos y animales:** La excreción de la Ametrina es rápida. Para las ratas, todo se elimina en el plazo de 72 horas y 2 a 7% se encuentra en la orina y las heces.

### **Efectos ecológicos**

- **Efectos sobre pájaros:** la Ametrina es solamente ligeramente tóxica para los pájaros. El LC<sub>50</sub> dietético (después 8 días) es de 30.000 mg/kg para las codornices y 23.000 mg/kg para los patos de Collar.
- **Efectos sobre los organismos acuáticos:** la Ametrina es un poco tóxica para los peces. El LC<sub>50</sub> para la trucha de arco iris expuesta durante 96 horas es de 8.8 mg/L. El LC<sub>50</sub> para el pez Sol es de 4.1 mg/L y para los peces dorados es de 14.1 mg/L. La Ametrina es altamente tóxica para los crustáceos y altamente tóxica para los moluscos.
- **Efectos sobre otros animales:** la Ametrina es levemente tóxica para las abejas.

### **Destino ambiental**

- **Interrupción en suelo y agua subterránea:** el tiempo de vida media en el suelo es de 70 a 250 días, dependiendo del tipo de suelo y de las condiciones atmosféricas. La pérdida se debe principalmente a la degradación microbiana. La Ametrina se mueve verticalmente y lateralmente en el suelo debido a su alta solubilidad en el agua. Porque es persistente,



puede ser lixiviado a causa de altas precipitaciones y de inundaciones. En un estudio sobre los contaminantes del agua subterránea y de superficie en los EE.UU., la Ametrina fue encontrada en seis Estados, en muy pocas muestras de los aguas superficiales y en el 4% de las muestras de las aguas subterráneas. La concentración máxima encontrada era de 0.1 µg/L en las aguas superficiales y 450 µg/L en las aguas subterráneas.

- **Interrupción en la vegetación:** la Ametrina se degrada en sustancias no tóxicas por las plantas tolerantes y en un grado inferior, por las plantas sensibles.

#### **Propiedades físicas [F. Cruz Zapata, 2006]**

<b>Apariencia</b>	Polvo blanco
<b>Nombre químico</b>	2-(etilamina)-4-isopropilamina-6-metil-thio-s-triazina
<b>Formula molecular</b>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S
<b>Numero CAS</b>	834-12-8
<b>Peso molecular</b>	227.3 g/mol
<b>Solubilidad en agua</b>	185 mg/L a 20 °C
<b>Solubilidad en otros compuestos (mg/L a 20 °C)</b>	acetona (610), metanol (510), tolueno (470), n-octanol (220), hexano (58).
<b>Punto de fusión</b>	84-85 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.365 mPa a 20 °C
<b>Coefficiente de absorción</b>	No esta disponible

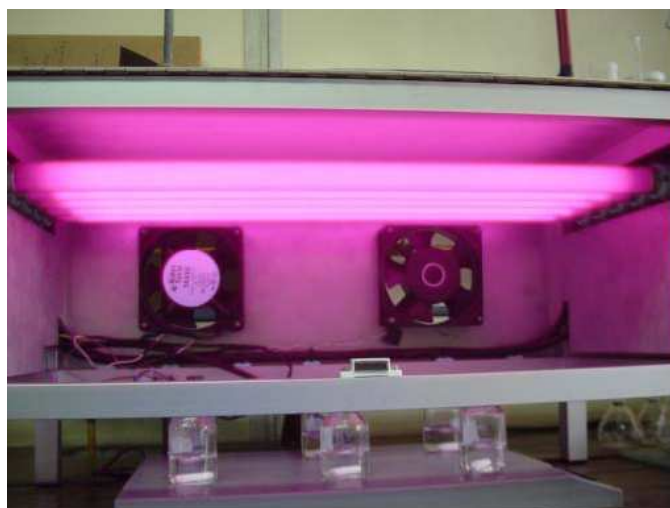
## **4. SECCION EXPERIMENTAL**

---

### **4.1. INSTRUMENTACION**

#### **4.1.1. Reactores fotocatalíticos**

El fotorreactor (ver Figura 4) consta de cinco lámparas fluorescente tubular (26 mm,  $\lambda_{\max} = 450$  nm) a vapor de mercurio de baja presión (luz negra, irradiación principal a 366 nm), tipo B1 B/08 – Philips, que proporcionan una potencia de 30.2 W/m<sup>2</sup> y dos ventiladores Nidec Torin TA 450, que recirculan el aire dentro del reactor para evitar el calentamiento de éste y de un cuerpo exterior de laminas de aluminio.



**Figura 4 : Fotorreactor de luz negra**

#### **4.1.2. Determinación de los compuestos orgánicos 2,4-D, Diuron y Ametrina**

La cuantificación del 2,4-D, Diuron y Ametrina se llevó a cabo en un Cromatógrafo Líquido de alta Resolución (HPLC) Hewlett-Packard serie 1100, sistema de datos Chemstation, desgasificador Hewlett-Packard G1322A, sistema cuaternario Hewlett-Packard G1311A, detector de UV de longitud de onda variable, inyector manual con loop fijo de 20 $\mu$ L , columna Alltech Econosil C<sub>18</sub> (250x46 mm), tamaño de partícula de 0.5  $\mu$ m. La fase móvil utilizada fue una mezcla de acetonitrilo, agua con un buffer de ácido acético y acetato de amonio de pH = 3.66 con un flujo de 1.1 mL/min. El método analítico usado para analizar los compuestos está descrito en la Tabla 1 y 2.

**Tabla 1: método analítico para analizar el 2,4-D, el Diuron y la Ametrina**

<b>Tiempo [min]</b>	<b>Fase móvil (ratio)</b>
0	H <sub>2</sub> O/Acetonitrilo (ACN)/Buffer (45/48/7)
1.5	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (45/48/7)
2	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (46/50/4)
9.5	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (5/91/4)
11	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (1/95/4)
13	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (1/95/4)
13.5	H <sub>2</sub> O/ACN/Buffer (45/48/7)

**Tabla 2: longitud de onda propia al compuesto analizado**

Tiempo [min]	Longitud de onda	Compuestos
0	202 nm	2,4-D
5	212 nm	Diuron
10	228 nm	Ametrina

#### 4.1.3. Seguimiento del Carbono Orgánico Total (COT)

El seguimiento de la mineralización de los analitos se llevó a cabo con la cuantificación de COT, lo cual se realizó en un instrumento TOC Shimadzu 5050 con automuestreador ASI 5000 y aire de alta pureza (20% O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) como gas de arrastre. Se cuantificó el Carbono Orgánico No Purgable (NPOC) donde a la muestra se le adicionada 100µL de HCl 2M y burbujea aire (Sparging) durante 6 minutos, para garantizar que todo el carbono inorgánico sea eliminado, permaneciendo en la muestra solo el carbono orgánico.

## 4.2. MATERIALES Y REACTIVOS

Los materiales utilizados en el desarrollo de la investigación se presentan en Tabla 3.

**Tabla 3 : Materiales Utilizados**

MATERIAL	MARCA	Puridad
2,4-D (principio activo)	Chem Service	99%
2,4-D (producto comercial)	Agrogen	-
Diuron (principio activo)	Chem Service	99%
Diuron (producto comercial)	Karmex	-
Ametrina (principio activo)	Chem Service	99%
Ametrina (producto comercial)	Agrogen	-
Cosmo Agua	-	-
Index	-	-
Peroxido de hidrogeno	Merck	30%
Sulfato de hierro (II)	Merck	-
Acetonitrilo para HPLC	J.T. Backer	-
Ácido acético grado analítico	Merck	96%
Acetato de amonio	Carlo Erba Reagents	97%
Hidróxido de sodio analítico	Carlo Erba Reagents	97%
Ácido clorhídrico	Pamreac	37 %

### 4.3. PROCEDIMIENTO

Las condiciones teóricas que queríamos lograr eran las siguientes:

- $\text{pH} = 2.8$ ,
- $[\text{Fe}^{2+}] = 7 \text{ mg/L}$ ,
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 105 \text{ mg/l}$ ,
- $[2,4\text{-D}] = 7.2 \text{ mg/L}$ ,
- $[\text{Diuron}] = 13.33 \text{ mg/L}$ ,
- $[\text{Ametrina}] = 8.4 \text{ mg/L}$ ,
- $[\text{Cosmo Agua}]^3 = 10 \text{ }\mu\text{g/L}$ ,
- $[\text{Index}]^3 = 10 \text{ }\mu\text{L/L}$ .

El COT correspondiente a la concentración de cada uno de los herbicidas son los siguientes:

- $\text{COT}_{2,4\text{-D}} = 3.13 \text{ mgC/L}$ ,
- $\text{COT}_{\text{Diuron}} = 6.16 \text{ mgC/L}$ ,
- $\text{COT}_{\text{Ametrina}} = 4 \text{ mgC/L}$ ,

sumando un total de  $13.29 \text{ mgC/L}$ .

Las fotodegradaciones de los tres herbicidas se realizaron, preparando una solución acuosa conteniendo los pesticidas 2,4-D, Diuron, Ametrina a partir de compuestos puros o de las soluciones comerciales. Los experimentos se realizaron en reactores cilíndricos de 100 mL de vidrio pyrex, se irradiaron 50 mL de solución durante dos horas, con agitación constante de 700 revoluciones por minuto a temperatura ambiente. Por cada condición establecida, las muestras se analizaron por duplicado y se hicieron tres blancos repartidos sobre las dos horas ( $t = 5 \text{ min}$ ,  $30 \text{ min}$  y  $120 \text{ min}$ ).

Se midió la concentración inicial de los herbicidas y del COT en la solución acuosa antes de ser irradiado y se tomaron muestras de cada reactor después de irradiarse el tiempo establecido,

---

<sup>3</sup> Coadyuvantes

las cuales se almacenaron en recipientes de vidrio ámbar después de haberse detenido la reacción Fenton, añadiendo NaOH para precipitar el hierro.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL HPLC

Se hizo una curva de calibración para cuantificar cada uno de los herbicidas (ver Figura 5, 5 y 6). El 2,4-D y el Diuron tienen un buen coeficiente de correlación ( $R^2$ ), o sea un comportamiento lineal bueno, al contrario de la Ametrina, el coeficiente. Sin embargo, si la curva de calibración tuviera más puntos de medición, quizá la respuesta hubiera sido mejor.

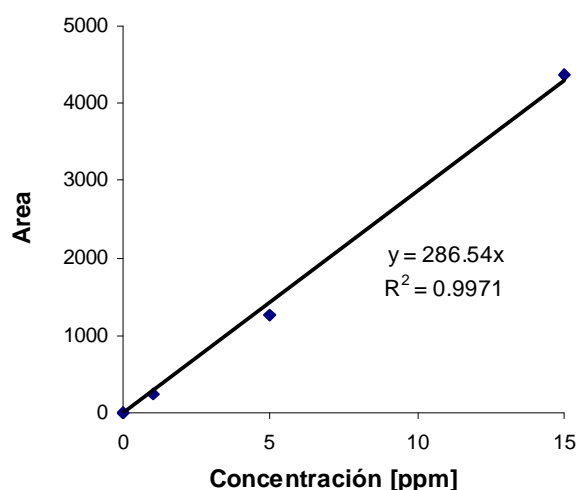


Figura 5 : curva de calibración del 2,4-D

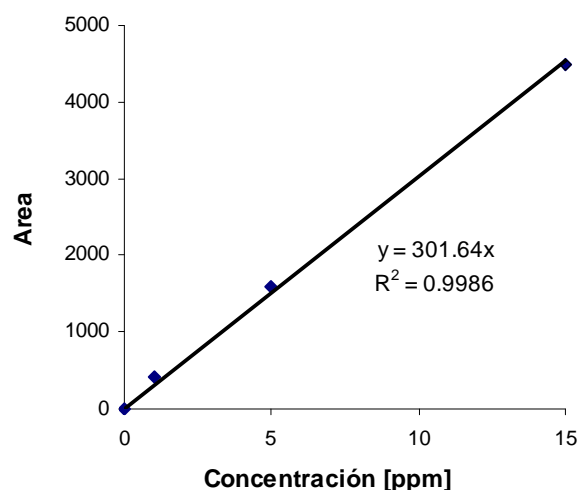
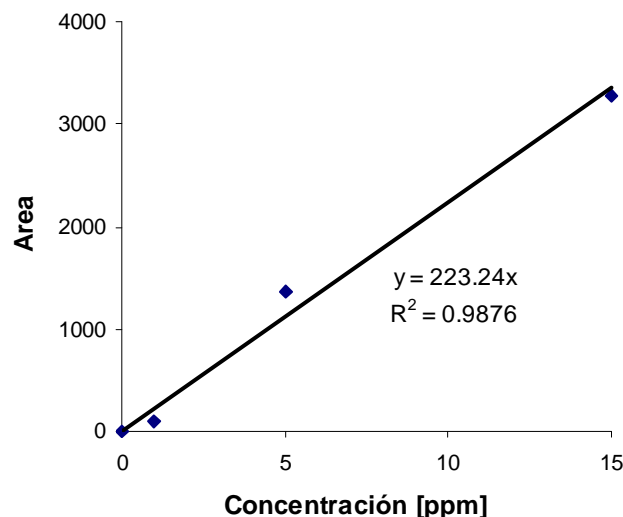
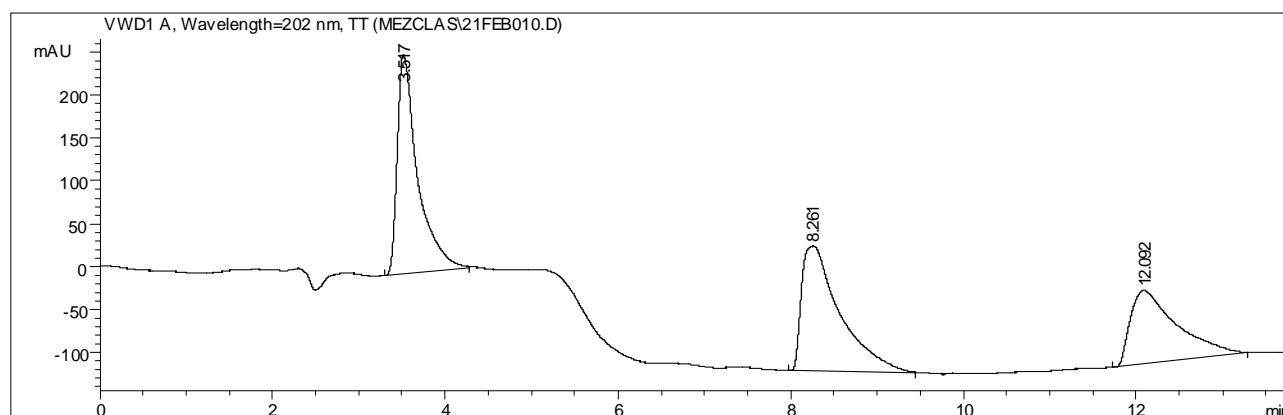


Figura 6 : curva de calibración del Diuron



**Figura 7 : curva de calibración de la Ametrina**

La Figura 8 presenta la cromatograma de los herbicidas 2,4-D, Diuron y Ametrina. Los tiempos de retención son de: 3.51 minutos para el 2,4-D, 8.26 minutos para el Diuron y de 12.06 minutos para la Ametrina.



**Figura 8 : Cromatograma de los herbicidas 2,4-D, Diuron y Ametrina teniendo una concentración de 15 ppm cada uno.**

La simetría en los picos cromatográficos es buena para el 2,4-D, pero los picos del Diuron y de la Ametrina presentan una cola. No obstante para el caso del Diuron esto no afecta su cuantificación, al contrario de la Ametrina que tiene una respuesta muy poco lineal (ver Figura 7). El hecho que la línea de base tenga un gradiente a partir de los 11 minutos, tampoco ayuda a conseguir una linealidad buena, sobre todo para las concentraciones bajas.

## 5.2. FOTODEGRADACIÓN DE LOS HERBICIDAS

La cinética de degradación de los herbicidas fue estudiada con los principios activos solos y con la presencia de los coadyuvantes. Se hizo una repetición con los principios activos sin los coadyuvantes. Después se hicieron ensayos con los productos comerciales solos y en presencia de los coadyuvantes.

### 5.2.1. Principios activos puros

Las condiciones requeridas (ver parágrafo 4.3) no fueron logradas, debido a que el Diuron nunca llegó a disolverse completamente (cerca de 8 mg/L en vez de 13.33 mg/L), aun con varios días de agitación. El hecho que tenga una baja solubilidad en el agua (42 mg/L) puede ser una explicación. Lo anterior también es válido para el ensayo utilizando los coadyuvantes.

En la Figura 9 se representa el seguimiento de los compuestos por HPLC y la evolución del COT. Observamos que el COT es anormalmente elevado en el inicio de la reacción Fenton (32 mgC/L en vez de 13.3 mgC/L), probablemente debido a una mala calibración o a una desfalencia técnica de la máquina. Lo anterior también es válido para todos los ensayos.

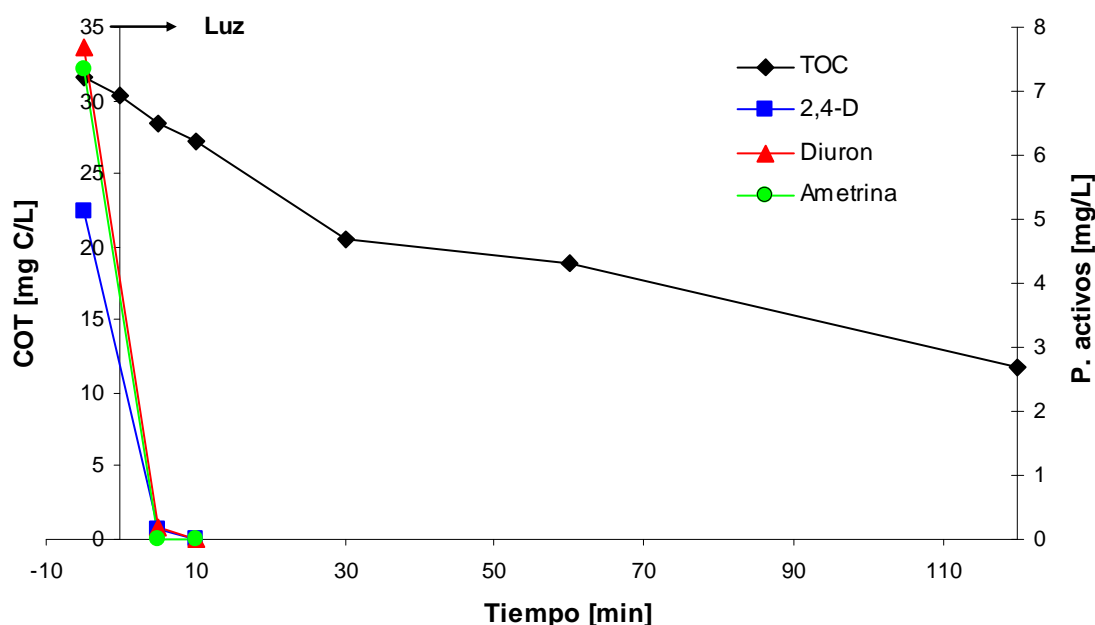


Figura 9 : seguimiento de la mineralización del COT y de la desaparición de los principios activos puros – ensayo 1

Los principios activos están tratados eficientemente por la fotocatálisis homogénea, pues desaparecen después de 10 minutos de fotocatálisis. Desde el inicio de la reacción Fenton se

observa una mineralización del COT indicando que los intermediarios de la reacción se están también degradando, por lo menos algunos. Sin embargo, un estudio anterior [Sixto Malato, 2006] demostró que el COT residual del Diuron (10% del COT inicial) está difícilmente mineralizado. Se ha reportado que la cinética de mineralización de la urea es lenta [P. Maletzky, 1998], la cual se puede presentar como producto intermediario posible de la fotocatalisis del Diuron. No obstante el subproducto no es perjudicial para la microbiología.

### **El caso de la Ametrina**

Asimismo para la Ametrina que tiene subproductos que están difícilmente mineralizados, como principalmente los derivados hidroxilados y dealquilados, la amelina y el ácido cianúrico, están reconocidos como los fotoproductos finales comunes de los herbicidas de la familia de los s-triazina [Ioannis K., 2003]. Sin embargo parece que el ácido cianúrico es el único que no puede ser mineralizado por un tratamiento fotocatalítico [Sixto Malato, 2006], el cual aparece solamente después un tiempo de irradiación muy largo. En efecto la sustitución de los grupos amino ligados al anillo de la triazina por los grupos hidroxilo es un proceso muy lento, pero la fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$ ) se ha reportado mas eficiente que la fotocatalisis homogénea (Foto-Fenton) para lograr el ácido cianúrico [Sixto Malato, 2006]. No obstante este último no es perjudicial para la microbiología.

Para analizar los subproductos de la Ametrina y su toxicidad, se puede tomar como base la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  de la triazina que ha sido estudiada por C.Y. Chana & al. (2004). Este pesticida y la Ametrina hacen parte de la misma familia (s-triazina) y tienen por lo tanto un comportamiento similar en el momento de una fotocatalisis, o sea los subproductos pueden ser iguales. La amelida, la amelina y el ácido cianúrico fueron identificados como fotoproductos de la fotodegradación de la triazina (ver Figura 10). Además, se ha demostrado que la toxicidad a lo largo de la fotocatalisis subía para bajar otra vez, cuando todas las cadenas alquiladas fueron mineralizadas.



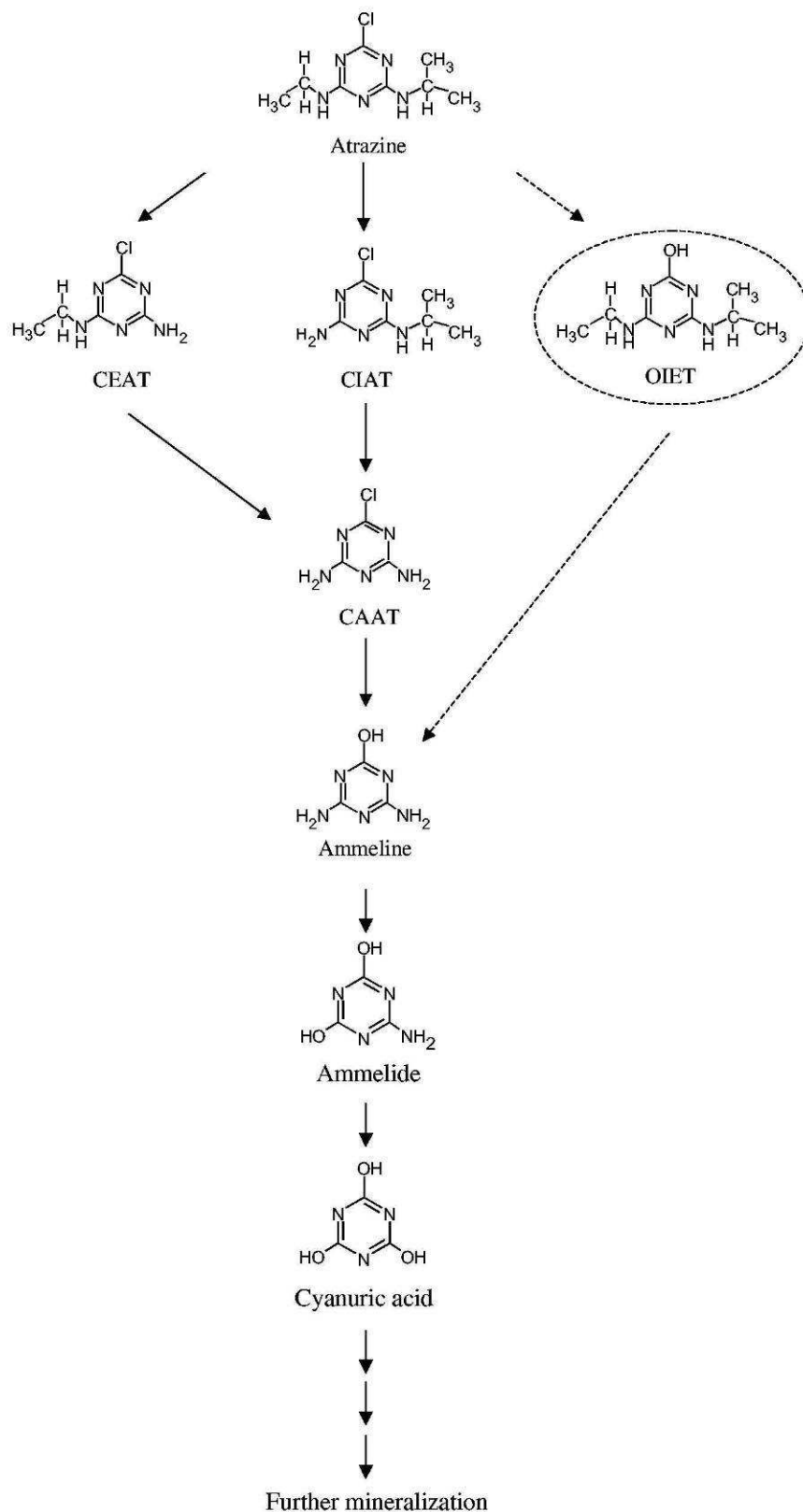


Figura 10 : proceso de degradación de la atrazina [C.Y. Chana, 2004].

César Pulgarin, (2007) demostró también que la toxicidad de soluciones de pesticidas (alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, diuron and isoproturon) tomados aisladamente tiende a aumentar durante las primeras etapas del foto-tratamiento, después a disminuir. Sin embargo parece que cuando se mezclen las sustancias, la toxicidad presenta un comportamiento global que tiende a disminuir, así que la reacción foto Fenton comienza. Se ha indicado ya que la toxicidad no es un dato aditivo [A. Kahru, 1996].

La descomposición rápida de los pesticidas mezclados puede ser causada por reacciones fotosensibles de estos, las cuales puede generar una gran cantidad de especies de oxígeno activado y de moléculas orgánicas excitadas durante la foto-irradiación. Las interacciones entre los complejos de hierro y las moléculas orgánicas pueden también ser favorables en el caso de los pesticidas mezclados. El conjunto da lugar a una reactividad incrementada del sistema y puede alisar la evolución total de la toxicidad durante la fotodegradación.

En nuestro caso, el hecho que desaparezcan los herbicidas no significa que el efluente sea biodegradable. Aun cuando estamos trabajando con una mezcla de herbicidas, y que esta sea favorable para la realización de un acople, los subproductos de la Ametrina pueden ser desfavorables para la microbiología. Estudios más amplios deben ser realizados, como estudio de la toxicidad y de la biodegradabilidad (test de Zahn-Wellens) a diferentes etapas de la fotocatalisis para saber cual debe ser el tiempo mínimo de irradiación.

### **Nota sobre el peroxido de hidrogeno**

El COT correspondiente a 5.1 mg/L de 2,4-D, a 7.7 mg/L de Diuron y a 7.3 mg/L de Ametrina (condiciones iniciales) es de 9.3 mgC/L, pero realmente 32mgC/L fueron medidos. Después de 2 horas de fotocatalisis quedan 12 mgC/L, lo que quiere decir que el 63% de COT ha sido mineralizado. Supongamos que el 10% del COT inicial del Diuron no se puede degradar y que solamente el carbono incluido en las cadenas laterales de la Ametrina se mineralizó (2/3), entonces el porcentaje residual teórico del COT sería de 16.3 %. Realmente quedó 37.2% de carbono orgánico disuelto, pues la dosis de peroxido de hidrogeno no bastó para mineralizar enteramente el COT presente o por lo menos llegar hasta el COT residual teórico.

Entonces se hizo una repetición y la comparación entre la Figura 9 y la Figura 11 demuestra que el experimento con los principios activos solos es reproducible:

- No hay modificación en el tiempo de desaparición de los herbicidas.
- Se observa una mineralización cerca de 65% en los dos casos.

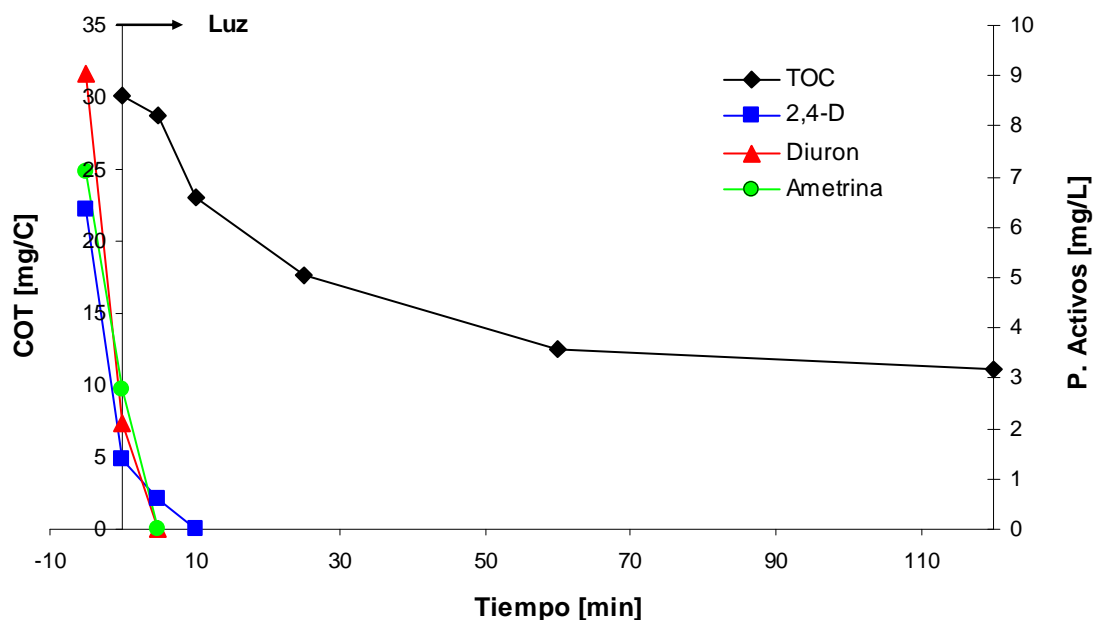
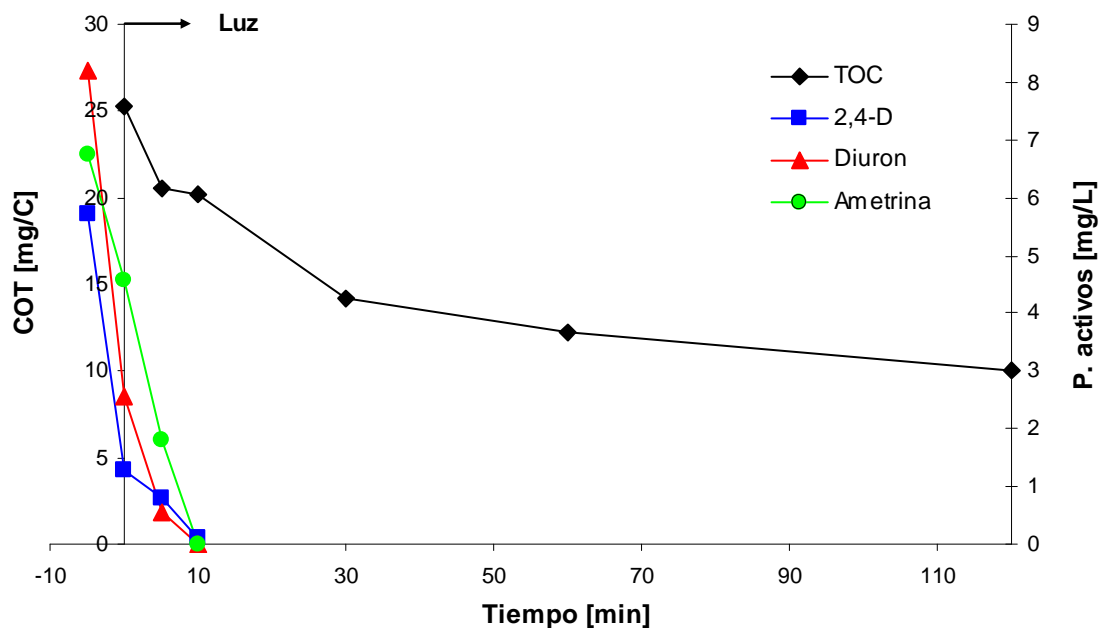


Figura 11 : seguimiento de la mineralización del COT y de la desaparición de los principios activos puros – ensayo 2

### 5.2.2. Principios activos puros y coadyuvantes

Los principios activos en presencia de los coadyuvantes están tratados eficientemente por la catálisis homogénea, pues desaparecen después de 10 minutos de fotocatalisis (ver Figura 12).

Después de 2 horas de fotocatalisis se mineralizó el 64% del COT. Con la misma suposición de lo anterior (ver 5.2.1) el porcentaje residual teórico del COT sería de 15.3 %, entonces la dosis de peróxido de hidrógeno no bastó para mineralizar enteramente el COT presente o por lo menos llegar hasta el COT residual teórico. Ya que los resultados conseguidos no son diferentes a los obtenidos en el ensayo anterior (ver 5.2.1), la presencia de los coadyuvantes no modifica el comportamiento de la degradación.



**Figura 12 : seguimiento de la mineralización del COT y de la desaparición de los principios activos puros en presencia de los coadyuvantes – ensayo 1**

### 5.2.3. Productos comerciales

Las condiciones requeridas (ver parágrafo 4.3) no fueron logradas, porque quizá las soluciones madre no tenían a la concentración indicada. Lo anterior es válido también para el ensayo utilizando los coadyuvantes.

Durante los ensayos con los productos comerciales solamente se siguió la desaparición de los herbicidas por HPLC, porque hubo una contaminación: el COT medido estaba anormalmente elevadísimo.

Los principios activos están tratados eficientemente por la catálisis homogénea, pues desaparecen después de 30 minutos de fotocatalisis (ver Figura 13). Se puede suponer que si la concentración de COT fuera normal, los herbicidas debían desaparecer después de 10 minutos de irradiación como para los principios activos. En efecto, como el COT fue alto, este último consumió una gran parte del peróxido de hidrógeno disponible.

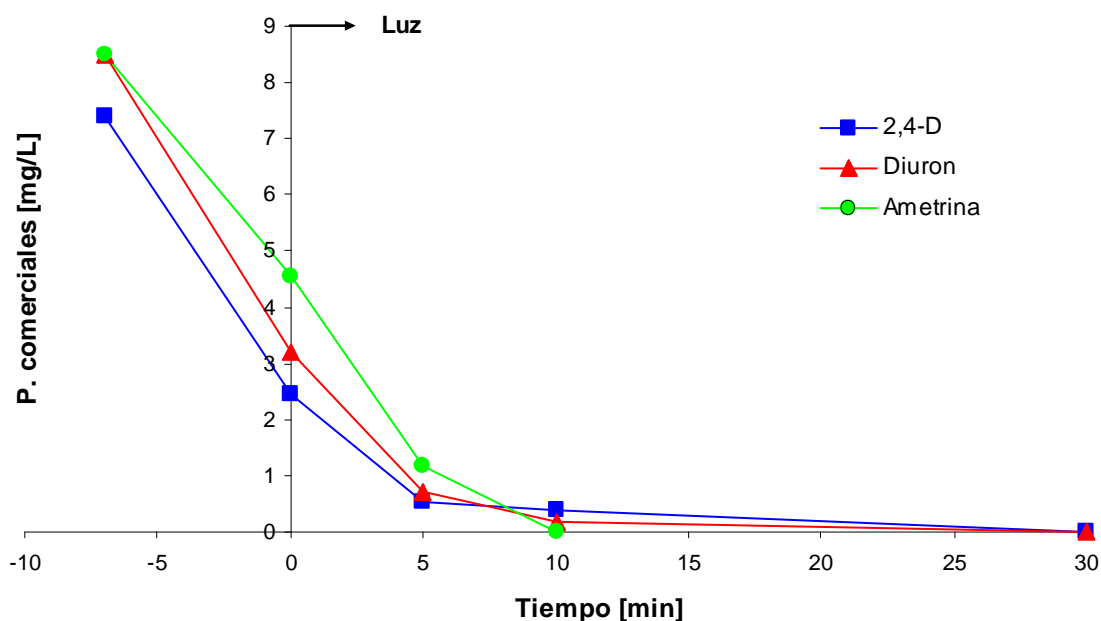


Figura 13 : seguimiento de la desaparición de los productos comerciales

#### 5.2.4. Productos comerciales y coadyuvantes

Aunque el COT estaba muy elevado, los principios activos desaparecieron después de 10 minutos de fotocatalisis (ver Figura 14), pues la concentración de peróxido de hidrógeno se aumentó a 420 mg/L y la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  a 10 mg/L. La hipótesis del capítulo anterior (ver 5.2.3) es por consiguiente válida y entonces la presencia de los coadyuvantes no modifica el comportamiento de la degradación, porque no hay modificación en el tiempo de desaparición de los herbicidas.

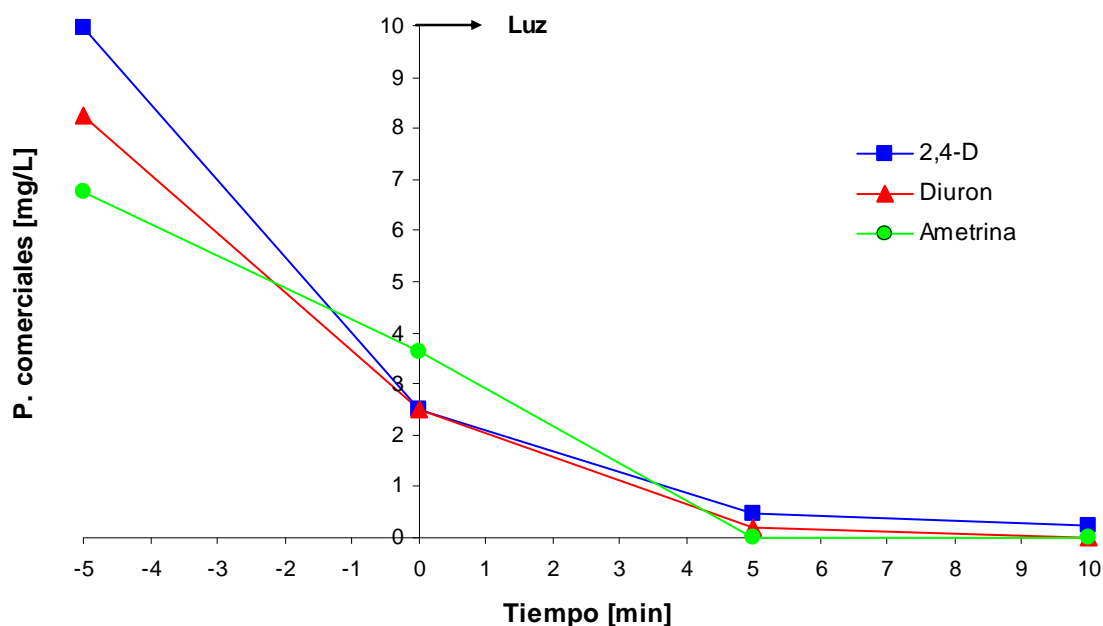


Figura 14 : seguimiento de la desaparición de los productos comerciales en presencia de los coadyuvantes

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La fase móvil encontrada no permitió una cuantificación excelente de la Ametrina, porque la curva de calibración no tenía un comportamiento perfectamente lineal. Como los compuestos tienen propiedades físicas heterogéneas (por ejemplo, el 2,4-D es polar, cuando los son apolar), es difícil tener condiciones de medida óptimas.

Según G. M. F. Pinto (2000), una fase móvil de metanol y agua (60:40) ajustada con ácido fosfórico (pH = 4.6) , permitió la separación cromatográfica de la mezcla del herbicida: bentazon, 2,4D, ácido fluazifop, cyanazine, simazine, atrazina, diuron, linuron, y ametrina (que incluye compuestos ácidos, básicos, y neutros, con cierto carácter iónico), con una buena resolución y una duración de análisis conveniente (12 minutos), sin los problemas relativos al uso de un buffer. Solamente, con estas condiciones el 2,4-D sale a los 2.35 minutos, lo que puede ser demasiado temprano en el sentido que se ha reportado que durante la utilización del CPC (el del grupo GOAX), aparecen subproductos en este mismo tiempo. Claudia Mendoza y Paula Aleja encontraron que una fase móvil de 15% de agua, de 55% de acetonitrilo y de 30% de ácido acético a pH = 3 con un flujo de 1 mL/min permitió la separación cromatográfica de la mezcla del herbicida: 2,4D, diuron, y ametrina y atrasar un poco la salida del 2,4-D.

Los principios activos y los productos comerciales son tratados eficazmente por la fotocátalisis homogénea, aun en presencia o en ausencia de los coadyuvantes. Estos desaparecen generalmente después de 10 minutos de irradiación. No fue posible estudiar la cinética de modo óptimo en el sentido que el peróxido de hidrógeno hacia falta en cada ensayo, pero 105 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de 7 mg/L de Fe<sup>2+</sup> permitieron mineralizar cerca del 65% del COT inicial en cada ensayo (fue diferente con los productos comerciales porque el COT no fue medido).

No se pudo analizar los productos intermediarios, pero se puede suponer que los de la Ametrina son principalmente los derivados hidroxilados y dealquilados, la amelida, la amelina y el ácido cianúrico, que son subproductos que son difícilmente mineralizados. Estos productos pueden tener una cierta toxicidad, así que no es suficiente que desaparezcan para pensar que el efluente sea biodegradable.

Ya que se hizo ensayos a la escala del laboratorio con agua artificial consiguiendo buenos resultados es hora de trabajar con agua real. Puede ser interesante hacer un ensayo a escala del laboratorio con este último, y después pasar a la escala piloto con el CPC. El contenido de carbono disuelto total será un dato importante, porque de este último en parte depende el momento adecuado del acople (por supuesto los herbicidas deben ser ausentes). Por ejemplo, no sirve utilizar un tratamiento biológico si el COT está por debajo de 20 ppm después de la fotocátalisis. Idealmente el acople debe ser realizado lo más rápido posible desde que el efluente está siendo biotratable, para no gastar reactivos tal como el peróxido de hidrógeno. Entre más tiempo se realice la fotocátalisis más grande será el CPC implicando una inversión más grande de dinero. En caso de que el agua contenga un porcentaje alto de carbono fácilmente biodegradable, puede ser interesante investigar un acople de tipo “tratamiento biológico-fotocátalisis” o “tratamiento biológico-fotocátalisis-tratamiento biológico” para evitar mineralizar la parte fácilmente biotratable con la fotocátalisis, por supuesto si la biología (que ha sido previamente adaptada) soporta la presencia de los herbicidas.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

- A. KAHRU, T.P. TOMSON, I. KÜLM, 1996. *Water Sci. Technol.* 33 (6), 147–154.
- C.Y. CHANA, S. TAOB, R. DAWSONB, P.K. WONGA, 2004. *Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes.* *Environmental Pollution* 131, 45-54.
- CÉSAR PULGARIN & AL., 2007. *Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186, 34–40.
- FERNANDO CRUZ ZAPATA, 2006. *Degradación fotocatalítica de los herbicidas 2,4-D y Diuron en agua a escala de laboratorio.* Tesis. Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Santiago de Cali.
- G. M. F. PINTO, 2000. *Mobile phase optimization for the separation of some herbicide samples using Hplc.* *J. liq. chrom. & rel. technol.*, 23(9), 1353–1363.
- IOANNIS K. KONSTANTINOU, TRIANTAFYLLOS A. ALBANIS, 2003. *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways.* *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 319–335.
- P. MALETZKY, R. BAUER, 1998. *Chemosphere* 37 899.
- SIXTO MALATO & AL., 2006. *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes.* *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 272–281

### Web

- EXTOXNET, Extension Toxicology Network. *A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, Oregon State University, the University of Idaho, and the University of California at Davis and the Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University.*  
<http://extoxnet.orst.edu/ghindex.html>
- U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov>