

DEGRADACIÓN QUÍMICA DEL HERBICIDA CYHALOFOP n-BUTIL

Maria Gisella Andino, Schreiber María Lara, Andrea Natalia Pila, Jorge Marcelo Romero, Nelly Lidia Jorge

Área de Química Física, Laboratorio de Investigaciones en Tecnología del Medio Ambiente (LABINTAM), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura. UNNE. Avenida Libertad 5460, 3400. Corrientes
jromero@exa.unne.edu.ar

Introducción

La estructura productiva correntina tiene un fuerte basamento en las actividades agrícolas, ganaderas y forestales, así como en la industrialización de productos primarios en donde se destaca la elaboración de hojas de tabaco y cigarrillos, la producción de hilados y tejidos de algodón, el procesamiento de cítricos, la molienda de yerba mate y arroz y la transformación de la madera.

A pesar de que el arroz se trata de un cultivo con bajos problemas sanitarios, los químicos de carácter preventivo son parte de los procesos habituales que se llevan a cabo en su proceso productivo.

El cyhalofop n-butil (CB) ((R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi) fenoxipropionato de butilo) es un herbicida postemergente que se aplica cuando las parcelas se encuentran inundadas, este tipo de prácticas lleva inevitablemente a su liberación a los canales hídricos generando contaminación de los mismos. Es de interés determinar su persistencia en medio acuoso, por lo tanto el presente trabajo se propone realizar el estudio de la influencia de la temperatura y el pH en la degradación química del herbicida cihalofop n-butil.

Materiales y Métodos

El cyhalofop n-butil fue provisto por el INTA

Todas las soluciones acuosas se prepararon con agua desionizada de alta pureza.

Las soluciones a distintos pH se prepararon a partir de diferentes mezclas de agua de red y agua destilada.

Para evitar la degradación microbiana, toda material de vidrio y las soluciones se sometieron a proceso de autoclave antes de su uso.

Las experiencias se realizaron en frascos color ámbar para eliminar la influencia de la fotólisis en la reacción de descomposición química y en un rango de temperatura comprendido entre 30° y 50°C

Cada cinética se siguió a través de muestreo periódico hasta un remanente superior al 50% de la concentración inicial para poder evaluar convenientemente los tiempos de vida media. Las determinaciones de concentración remanente se realizaron por espectrofotometría UV-Visible a la longitud de onda de trabajo para cada compuesto en particular.

Los valores de k_{exp} fueron calculados utilizando una ley cinética de primer orden, estimándose la bondad del ajuste con método de regresión lineal por cuadrados mínimos ($r \geq 0,99$).

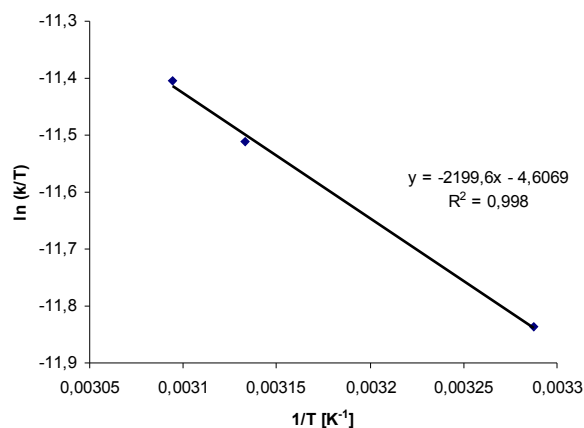
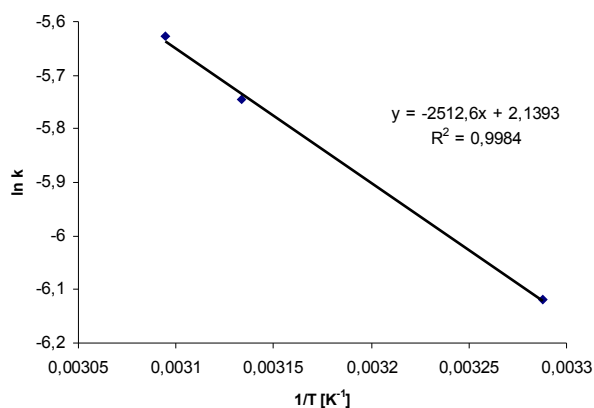
Resultados y Discusión

La linealidad de la representación gráfica de $\ln [CB]$ en función del tiempo nos indica que su descomposición en agua sigue una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones de ca. 50 %, en el rango de temperaturas de 30° a 50°C

En la Tabla 1 se presentan los valores de constante de velocidad de reacción en función de la temperatura y los logaritmos de la constante de velocidad en función de la inversa de la temperatura absoluta obtenidos para la descomposición del herbicida cyhalofop n-butyl ester en el rango de temperaturas de 30 a 50 °C:

T (°C)	T(K)	1/T(K ⁻¹)	k(min ⁻¹)	Ln k
31	304,15	0,003287	0,0022	-6,1193
46	319,15	0,003133	0,0032	-5,7446
50	323,15	0,003094	0,0036	-5,6268

A fin de analizar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, los valores obtenidos fueron graficados y ajustados por regresión lineal según la ecuación de Arrhenius y Eyring

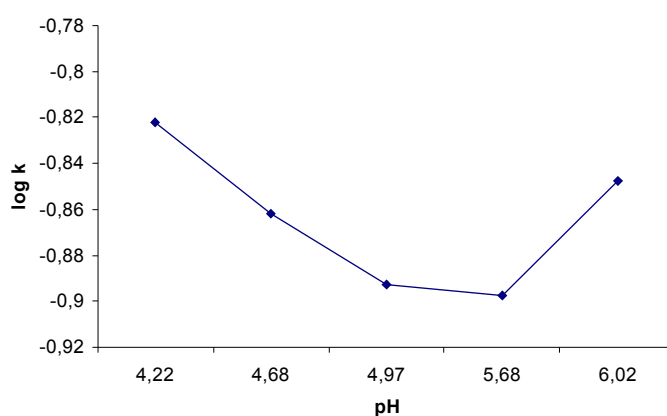


La energía de activación, la entalpía de activación y la entropía de activación del cyhalofop n-butyl en medio acuoso se calcularon dando los siguientes valores $E_a = 8,978 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 8,355 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -44,53 \text{ Kcal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. Los valores obtenidos muestran una relativa baja barrera energética y brindan evidencia de que el estado de transición se encuentra ordenado.

A fin de analizar la influencia del pH en la descomposición del herbicida cyhalofop n-butyl ester en solución acuosa se procedió a graficar los valores de logaritmo de las constantes de velocidad de reacción obtenidas a través de cinéticas realizadas a 36,5°C en el rango de pH de 4,22 a 6,02

pH	k [hrs ⁻¹]	log k
4,22	0,1507	-0,82188675
4,68	0,1375	-0,8616973
4,97	0,128	-0,89279003
5,68	0,1266	-0,89756629
6,02	0,142	-0,84771166

Influencia pH en Cinetica CB a 36,5°C



Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que la degradación química del CB en agua sigue una ley cinética de pseudoprimer orden.

Se observa en la degradación química del CB que la constante de velocidad de reacción del CB decae con el aumento del pH hasta llegar a un mínimo alrededor de pH 4,97 para luego aumentar. Este comportamiento sugiere que el mecanismo de degradación química del CB en agua presenta catálisis homogénea de tipo ácido-base