



TESIS DOCTORAL

“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD QUIMICA DE AGROQUIMICOS UTILIZADOS EN CULTIVOS DE ARROZ. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS FISICO QUIMICOS DEL AGUA”

Doctorando: Ing. Jorge Marcelo Romero
Directora: Dra. Nelly Lidia Jorge

Año 2012

RESUMEN

El cultivo de arroz presenta bajos problemas sanitarios, sin embargo, los químicos de carácter preventivo que son parte de los procesos habituales que se llevan a cabo en una plantación de este tipo de cereal, pueden traer problemas de contaminación. La aplicación de este tipo de prácticas lleva inevitablemente a la liberación de agroquímicos a los canales hídricos de la zona que luego son utilizados por otros productores.

Al aplicar los agroquímicos según las prácticas habituales, se pulveriza la planta dejándola parcialmente cubierta por ellos, parte de estos compuestos son absorbidos por la misma planta. Otra porción que no es retenida llega al agua que inunda las parcelas y desde allí fluyen a los canales utilizados para el desagote. Estos canales, a su vez llevan los efluentes a los ríos y embalses de la zona, generando un impacto ambiental negativo cuya magnitud aún no ha podido ser determinadas por falta de investigación en la materia.

Una vez dispersados en el medio, los pesticidas sufren alteraciones en su estructura debido a procesos tanto bióticos como abióticos. Los procesos de transformación dependen, entre otros factores, de los compartimentos medioambientales en el cual los compuestos son dispersados y transportados. Los plaguicidas pueden permanecer en cualquiera de los tres compartimientos, aire, agua y suelo y su distribución depende de sus propiedades fisicoquímicas. Conociendo la presión de vapor, la solubilidad en agua, adsorción y desorción, se puede predecir donde se encontrarán con mayor probabilidad.

Los procesos de transformación están influidos por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH y otros parámetros fisicoquímicos del agua. En principio y bajo condiciones favorables la degradación tiene lugar hasta la mineralización completa del pesticida, dando como productos finales CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc., dependiendo de cada pesticida en particular. Pero en muchas ocasiones, esta transformación total no tiene lugar y el pesticida es degradado a otros productos cuya toxicidad, movilidad y efectos sobre el medio son prácticamente desconocidos, y aunque en muchos casos se trata de compuestos más tóxicos y persistentes que los de partida.

Por ello es necesario llevar a cabo estudios en el laboratorio sobre la degradación de pesticidas para obtener información sobre sus principales vías de transformación en condiciones que se presentan en el medio ambiente.

En sistemas acuosos las principales vías de degradación son a través de procesos químicos y fotoquímicos.

Las reacciones química más importantes son las hidrólisis, que pueden tener lugar tanto en condiciones ácidas como básicas. Los órganos fosforados, carbamatos, triazinas e hidrocarburos clorados, se degradan mediante este tipo de reacciones, que pueden ser aceleradas por la presencia de minerales u óxidos metálicos. En cambio, la adsorción de los pesticidas en la materia

orgánica, puede llegar a impedir su degradación. En la mayoría de los casos son distintos los mecanismos que contribuyen a los procesos de degradación, que presenta una fuerte dependencia con el pH.

Debido a su solubilidad en agua, los herbicidas fenoxiácidos tienen alto potencial de migrar en el ecosistema agrícola causando las contaminaciones del suelo, las aguas superficiales y subterráneas. Estos herbicidas ácidos son de moderada toxicidad por sí mismos, pero sus productos metabólicos son perjudiciales para los seres humanos y otros. Las investigaciones indican que podrían inducir a tumores malignos en humanos y embriotoxicidad en animales.

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) posee la estructura química básica de la familia de herbicidas fenoxiácidos, que incluyen: ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), 2 - (2-metil-4-clorofenoxi) propiónico (mecoprop ácidos, MCPP), 2 - (2,4-diclorofenoxi) propiónico (dichloroprop), 2,4-DP), (2,4-diclorofenoxi) butírico (2,4-DB).

En el ambiente, herbicidas de la familia de los fenoxiácidos formulados como ésteres tienen vidas medias cortas en la hidrólisis, del orden de 24-48 h, y las formulaciones de sal amina también se disocian rápidamente, por lo que generalmente se presentan como los ácidos ionizados correspondientes. Por lo tanto, el estudio de la persistencia del anión fenoxido es de primordial interés.

En esta tesis se estudia cuantitativamente cómo evoluciona la degradación química de los fenoxiácidos utilizados en los cultivos de arroz a fin de ampliar los conocimientos para el uso sustentable de los recursos naturales renovables y protección del medio ambiente; se estudia el efecto del pH, la temperatura y el agregado de sales. Así también se hace un estudio comparativo de reactividad en forma teórica a fin de corroborar el mecanismo de reacción experimental propuesto.

Los objetivos de este trabajo son conocer el mecanismo de la reacción de degradación del herbicida, ver la influencia de los parámetros pH, temperatura y el agregado de sales y estudiar el mecanismo de reacción teórica para comparar con el experimental.

La tesis está estructurada de la siguiente manera:

En el **Capítulo I** se introduce la definición de pesticidas, su historia con el desarrollo de la agricultura y las diferentes clasificaciones existentes, según su destino de aplicación, su acción específica, el estado de presentación o sistema utilizado en la aplicación y su constitución química. Luego se describe cual es estado actual del conocimiento sobre su acción, como así también los diferentes esquemas que muestran cómo se relaciona con el suelo el agua y el aire. Finalmente se señalan el uso a nivel provincial. En este capítulo se presentan además los objetivos y alcances de la tesis

En el **Capítulo II** se da una breve introducción de los fundamentos y la metodología empleada en la presente tesis, tanto experimental como teórica,

ambos necesarios para la comprensión de los resultados discutidos en los capítulos siguientes. En primer lugar se describen los métodos experimentales y luego los fundamentos del funcional de la densidad (DFT).

En el **Capítulo III** se investiga la degradación química de los pesticidas éster de n-butil cyhalofop y el 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), es decir los resultados y discusión de la parte experimental. Se estudió previamente el espectro UV-visible para ambos fenoxiácidos, encontrándose que el éster de n-butil cyhalofop presenta dos picos de absorción a 224, y 289 nm, siendo asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, en cambio el 2,4-D presenta 3 picos de absorción a 200, 228 y 280 nm, siendo asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\sigma \rightarrow \pi^*$. Se estudio al mismo tiempo el espectro teórico coincidiendo con el experimental. También se estudió el espectro IR, experimental y teórico, coincidiendo ambos. Luego se realizó la reacción de descomposición de ambos herbicidas a diferentes pH y temperaturas, llegándose a la misma conclusión para ambos herbicidas. La linealidad de la representación gráfica del logaritmo natural de la concentración de cada uno de los herbicidas estudiados en función del tiempo indica que la descomposición de ambos herbicidas en agua siguen una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones superiores al 50 %, en el rango de pH 4,22 a 6,02.

Al realizar un análisis con respecto a la influencia de la temperatura se observa una baja energía de activación para el caso del éster de n-butil cyhalofop, aumentando considerablemente para el ácido cihalofof y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Los estados de transición son ordenados, conclusión a la que se llega a través del valor negativo de la entropía de activación.

La influencia del pH y la temperatura se ve reflejada en la persistencia de los pesticidas estudiados donde el tiempo de vida media para el éster de n-butil cyhalofop varía entre 4 y 6 días, para el ácido cihalofof entre 45 a 128 días y para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético entre 8,5 a 300 días. Para este último el estudio de agregado de sales generó un incremento en los tiempos de vida media.

A través de los productos de reacción y los parámetros cinéticos se postuló el mecanismo de reacción de la hidrólisis el cual consiste en una reacción de sustitución nucleofílica donde los protones del medio que actúan como catalizador, primero protonan el oxígeno del carbonilo y posteriormente se produce el ataque nucleofílico del agua para formar el intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción. El H^+ aumenta la velocidad de formación del intermediario tetraédrico al protonar el oxígeno del carbonilo, porque un grupo carbonilo protonado es más susceptible de ser atacado por un nucleófilo que un grupo carbonilo no protonado.

La velocidad de reacción para los distintos reactivos analizados se ve influenciada por el pH del medio. Así mismo en los mecanismos de reacción se ha observado que los H^+ del medio se restituyen sin haberse consumido al completarse la reacción. Estas características de influencia sobre la velocidad de reacción y restitución del medio permiten definir a los H^+ del medio como catalizador. Al estar el catalizador y el sistema reactivo formando una sola fase,

este tipo de catálisis se denomina catálisis homogénea del tipo ácido-base específica.

El agregado de sales influye favorablemente sobre la velocidad de degradación química del 2,4D, ya que al aumentar la concentración de los iones Na^+ , aumenta la fuerza iónica del medio y disminuye el coeficiente de actividad medio. Por lo tanto a fin de mantener la constante de equilibrio termodinámico esta disminución del coeficiente de actividad es compensada por el aumento de la concentración de protones del medio.

El aumento en la concentración de protones favorece la activación de los sitios nucleofílicos, aumentando la fuerza de atracción entre las moléculas de reactivo y el agua, facilitando así la adición nucleofílica de esta última, resultando en un aumento de la velocidad de reacción de degradación química del 2,4D en agua.

En el **Capítulo IV** se presentan los estudios teóricos realizados de espectroscopía IR del 2,4-D y su dímero, que coinciden con los datos experimentales encontrados en la bibliografía. También se estudia el mecanismo de la reacción de degradación química con la ayuda de una molécula de agua, tal como se propuso en la parte experimental, coincidiendo con los productos de la reacción. Para la exploración del mecanismo de reacción se utilizó el método DFT (B3LYP/6-311G (d, p)) con el software Gaussian03. Se identificó la etapa que controla la velocidad de reacción. Los puntos críticos sobre la PES fueron optimizadas con el método de Berny. Los mínimos y estados de transición fueron caracterizados por las frecuencias armónicas con una o ninguna frecuencia imaginaria. Los valores de las energías totales con la corrección en el punto cero fueron usados para calcular las energías relativas. El método de IRC fue utilizado para determinar las conexiones del estado de Transición con su reactivo y producto. Podemos decir que la reacción ocurre en una sola etapa, en el mecanismo propuesto una molécula de agua se introdujo en el sistema molecular para actuar como asistente de la adición electrofílica (actúa como nucleófilo y electrófilo). En la etapa determinante de la reacción el H del grupo OH del ácido cede el átomo de H a la molécula H_2O y ésta cede un H al O metoxi (adición electrofílica) de la cadena lateral, produciéndose la ruptura del enlace O-C y una adición nucleofílica del OH del agua al grupo ácido que se separa. Así la molécula de agua desempeña un rol de agente nucleofílico y electrofílico y el átomo de O metoxi desempeña un rol de agente nucleofílico.

Con el fin de observar la diferencia de reactividad entre herbicidas de una familia, a partir de las energías orbitales también hemos calculado los índices globales de reactividad como el potencial químico μ , el absoluto η dureza y el índice ω electrofilia global. Lo hicimos para el 2,4-D y dos derivados sustituidos con metilo; uno colocándolo en el anillo y otro en la cadena lateral.

En cuanto a los índices globales conceptuales del DFT de potencial químico, dureza absoluta, y electrofilicidad, se pudo observar que el potencial químico se hace más negativo para el derivado del 2,4-D metilado en la cadena lateral, pero su dureza y electrofilicidad son bajas, la dureza aumenta al igual que la

electrofilicidad en el derivado del 2,4-D metilado en el anillo, pero su potencial químico es menos negativo y los valores para el 2,4-D son menores que para sus derivados. Esto nos lleva a estudiar los índices locales en el Ometoxi para los mismos sistemas en el vacío, estos son el índice de electrofilicidad local $\omega^+(r)$, el exceso de electrofilicidad $\Delta\omega(r)$ y el descriptor dual canónico $\Delta f(r) / \eta^2$, se observa que todos estos índices son mayores en el derivado del 2,4-metilado en la cadena lateral, con lo cual el Ometoxi es más nucleofílico y es susceptible de un ataque electrofílico. Le sigue en orden de reactividad el derivado del 2,4-D metilado en el anillo y luego el 2,4-D.

Si bien, al final de cada capítulo se van resumiendo las conclusiones, en el **Capítulo V** se detallan las conclusiones generales del trabajo de tesis.

1 INTRODUCCION.....	I.1
1.1 PLAGUICIDAS.....	I.2
1.1.1 Generalidades.....	I.2
1.1.2 Clasificación de Pesticidas.....	I.4
1.1.2.1 Según el destino de su aplicación.....	I.4
1.1.2.2 Según su acción específica.....	I.4
1.1.2.3 Según el estado de presentación o sistema utilizado en la aplicación:.....	I.4
1.1.2.4 Según su constitución química.....	I.5
a. Organoclorados.....	I.5
b. Organofosforados.....	I.7
c. Carbamatos.....	I.10
d. Piretroides.....	I.11
e. Acidos Fenoxiacéticos.....	I.12
1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS PLAGUICIDAS Y SU TRANSPORTE EN EL AMBIENTE	I.16
1.3.1 Volatilización.....	I.16
1.3.2 Presión de Vapor.....	I.17
1.3.3 Constante de la Ley de Henry (H).....	I.17
1.3.4 Persistencia.....	I.18
1.3.5 Vida media.....	I.19
1.3.6 Solubilidad en Agua.....	I.19
1.3.7. Coeficiente de Adsorción de carbono orgánico (K_{oc}).....	I.20
1.3.8. Coeficiente de Partición Octanol/Agua (K_{ow}).....	I.22
1.3.9. Potencial de contaminación de agua subterránea.....	I.22
1.4 USO DE PLAGUICIDAS A NIVEL PROVINCIAL.....	I.24
1.4.1 Producción de arroz.....	I.24
1.4.2 Manejo del riego y dinámica de los suelos inundados.....	I.25
1.4.3 Zonas de Producción de arroz de la Provincia de Corrientes.....	I.25
1.4.4 Principales parámetros fisicoquímicos del agua de riego.....	I.27
1.4.5 Agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz.....	I.30
1.4.6 Modos de aplicación de Agroquímicos utilizados.....	I.34
1.4.7. Control de malezas.....	I.34
1.5. OBJETIVOS.....	I.40
Referencias	I.41

1 INTRODUCCION.

El hombre siempre ha causado efectos sobre el ecosistema del cual forma parte desde época antigua. Al pasar el tiempo y con el desarrollo de la ciencia y la tecnología esos efectos se han acentuado. Las demandas de una población creciente, unidas con el deseo de la mayoría de las personas de un estándar de vida material superior, traen como resultado la contaminación mundial a una escala masiva. Los residuos dañinos que se desechan inadecuadamente pueden contaminar las aguas superficiales y subterráneas. [1]

La primera modificación significativa sobre el ecosistema comenzó con el desarrollo de la agricultura. Cuando el hombre era simplemente un recolector de alimentos, su efecto sobre el medio ambiente era mínimo y reducido únicamente a la vecindad inmediata del fuego que mantenía, para el calor y para cocinar los alimentos.

Con el desarrollo de la agricultura los efectos aumentaron, hubo necesidad de talar los bosques de su vegetación natural, para la plantación de los cultivos. La cantidad creciente de alimentos disponibles debido a las plantaciones, estimuló el rápido crecimiento de la población humana; más personas, significó más ocupación de tierras y por lo tanto, aumento de los efectos sobre el medio ambiente. [2]

Con la expansión de la agricultura floreció el comercio que llevó al movimiento entre las poblaciones. Al aumentar la población hubo necesidad de cambiar el estilo de vida, volviéndose cada vez más compleja. Aparecieron entonces, otras actividades tales como la industria, el transporte, la construcción urbana y otros caracteres de la vida moderna, señaladas como actividades humanas ecológicamente alteradoras, ya que han tenido consecuencias negativas en el medio ambiente. [3]

En la Era Moderna, la producción tradicional hizo crisis ante un factor considerado primario como lo es el "mercado". La sociedad ejerció una demanda creciente de productos agropecuarios, efecto que no pudo ser correspondido por la producción tradicional, por lo cual se produjo un desajuste entre oferta y demanda de productos. De esta forma y para dar respuesta parcial a ello, el productor recurrió a la compra masiva de insumos y venta de productos, ingresando en la economía monetaria.

Se produjo entonces el llamado "primer impacto ambiental", en donde el productor recurre a:

- Mecanización.
- Empleo de productos químicos (fertilizantes, plaguicidas, conservantes, etc).
- Roturaciones (labranzas) improcedentes.

Todos estos factores llevaron a la alteración del paisaje y al inicio de la contaminación ambiental.

Por otra parte, como consecuencia de este aumento en el consumo, los precios tendieron a elevarse y se recurrió a la importación de productos. Todo ello atrajo las inversiones de capital extra agrario, conformándose finalmente las características de la agricultura y la ganadería "modernas" que provocaron el "segundo impacto ambiental".[2]

Dichas características son:

- Concentración de la producción, generalmente próxima a los centros de consumo y en unidades de gran magnitud.
- Especialización de la producción, creando núcleos. Todo esto trajo aparejado la disminución en el número de explotaciones, con sus implicancias.
- Intensificación de la producción, independizándose del factor tierra para ser independiente.

En el caso de la agricultura, estas características trajeron aparejado:

1. Un excesivo uso de fertilizantes, deyecciones animales y plaguicidas, que provocaron en muchos casos contaminación del agua, suelo y aire, además de inconvenientes en la salud de las personas y dudosa calidad de los productos.
2. Problemas ambientales, a través de alteración del paisaje, pérdida de la biodiversidad, como también trastornos en la salud.

1.1 PLAGUICIDAS.

1.1.1 Generalidades.

Los plaguicidas son sustancias químicas destinadas a matar, repeler, atraer, regular o interrumpir el crecimiento de plagas en su sentido más amplio. Ayudan a combatir los daños causados por las plagas y las epidemias, como el tifus o la malaria, transmitidas por insectos u otros parásitos humanos, que afectan a una elevada proporción de la población. [4]

La historia de los plaguicidas se puede resumir y dividir en tres grandes etapas: la primera a principios del siglo XIX, cuando se descubrió accidentalmente la acción pesticida de algunos elementos naturales como el azufre, cobre, arsénico, piretrinas (sustancias obtenidas de los pétalos del crisantemo - *Chrysanthemum cinerariifolium*-) y fósforo; así mismo se inició el uso de los derivados del petróleo.

La segunda etapa en 1922, cuando se emplearon diferentes aceites insecticidas y poco más tarde los primeros productos sintéticos. La tercera etapa, en la que Müller, en 1940, descubre las propiedades insecticidas del dicloro-difenil-tricloroetano, mejor conocido como DDT. A partir de esa fecha se origina la industria de los plaguicidas organosintéticos. [1]

El uso intensivo de estos compuestos empezó a producir enormes problemas de contaminación ambiental y daños a la salud, tal es el caso del DDT que se

desarrolló como el más conocido entre los organoclorados y fue usado extensivamente para el control de plagas hasta su prohibición en 1972. Sus metabolitos (productos secundarios de su degradación) se han encontrado contaminando el suelo y el agua, así como en tejidos animales y en humanos. [1]

Estos componentes producen susceptibilidad a la toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad y este hecho ha levantado un interés público por la salud. Esto ha llevado al desarrollo de otros plaguicidas "menos tóxicos" como son carbamatos (estructura química basada en un alcaloide de la planta *Physostigma venenosum*) y componentes organofosforados. Estos últimos se empezaron a sintetizar en 1948. Los nuevos compuestos desarrollados han reemplazado gradualmente a la mayoría de los plaguicidas clorados. En el presente los carbamatos y organofosfatos son los ingredientes activos de la mayoría de los insecticidas y algunos de los herbicidas en uso. [5,6]

El uso de plaguicidas se masificó a partir de la segunda guerra mundial, se multiplicó por 32 de 1950 a 1986, y está estrechamente vinculado con los cambios introducidos en los modelos de producción y cultivo que duplicaron la productividad de la agricultura respecto al resto de la economía. Los plaguicidas por sí solos son responsables de al menos el 30% de ese aumento de producción. Los países en vías de desarrollo también los han ido empleando cada vez más y, en la actualidad, consumen la cuarta parte de este tipo de productos. Se calcula que por cada unidad monetaria invertida en plaguicidas el agricultor se ahorra pérdidas por valor de unas 3 a 5 unidades.

1.1.2 Clasificación de Pesticidas

Los plaguicidas pueden clasificarse atendiendo a diversos aspectos: [7]

1.1.2.1 Según el destino de su aplicación.

Pueden considerarse:

- Plaguicidas de uso fitosanitario: destinados a su utilización en el ámbito de la sanidad vegetal o el control de vegetales.
- Plaguicidas de uso ganadero: destinados a su utilización en el entorno de los animales o en actividades relacionadas con su explotación.
- Plaguicidas de uso en la industria alimentaria: destinados a tratamientos de productos o dispositivos relacionados con la industria alimentaria.
- Plaguicidas de uso ambiental: destinados al saneamiento de locales o establecimientos públicos o privados.
- Plaguicidas de uso en higiene personal: preparados útiles para la aplicación directa sobre el ser humano.
- Plaguicidas de uso doméstico: preparados destinados para aplicación por personas no especialmente calificadas en viviendas o locales habitados, son los más peligrosos, ya que alrededor de 10 millones de personas mueren a causa del mal manejo de los mismos.

1.1.2.2 Según su acción específica.

Pueden considerarse:

- Insecticida.
- Acaricida.
- Fungicidas.
- Desinfectante y Bactericida.
- Herbicida.
- Fitorregulador.
- Rodenticida.
- Específicos post-cosecha y simientes.
- Protectores de maderas, fibras y derivados.
- Plaguicidas específicos varios.

1.1.2.3 Según el estado de presentación o sistema utilizado en la aplicación:

- Gases o gases licuados.
- Fumigantes y aerosoles.
- Polvos con diámetro de partícula inferior a 50 μm .
- Sólidos, excepto los cebos y los preparados en forma de tabletas.
- Líquidos.
- Cebos y tabletas.

1.1.2.4 Según su constitución química.

Los plaguicidas pueden clasificarse en varios grupos, los más importantes son:

- a-Organoclorados.
- b-Organofosforados.
- c-Carbamatos.
- d-Piretroides.
- e- Ácidos Fenoxiacéticos.
- f- Organobromados.
- g- Bupiridilos.
- h- Triazinicos derivados.
- i- Fosfaminas.
- j- Fenoles halogenados.

A continuación se explica los cinco primeros de la lista por ser los más utilizados en la región.

a. Organoclorados

Agrupan a un considerable número de compuestos sintéticos cuya estructura química corresponde a hidrocarburos clorados.

Se caracterizan por su baja solubilidad en agua y su elevada solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Además, en general poseen baja presión de vapor y una alta estabilidad química, así como una notable resistencia al ataque de los microorganismos.

Estas propiedades permiten comprender el comportamiento de estos compuestos en el ambiente y en los seres vivos, permitiendo predecir que estos compuestos y sus productos de transformación tenderán a acumularse en el tejido graso de los organismos vivos. Su amplia variedad estructural y las propiedades químicas divergentes conducen a una amplia gama de aplicaciones. Muchos derivados clorados son controvertidos debido a los efectos en el medio ambiente y la salud humana y animal, siendo en general dañinos para los seres vivos. [8]

Su baja presión de vapor, su gran estabilidad físico-química condicionan que la persistencia de estos plaguicidas en el ambiente sea elevada, acumulándose

en el suelo y las napas subterráneas. Tienen un costo bajo y se caracterizan por tener cloro en su molécula, una estructura cíclica y liposolubles, propiedad que les permite introducirse y depositarse en los tejidos grasos del organismo humano a través de la cadena alimentaria.

Al excretarse por vía biliar pueden ser absorbidos a nivel intestinal, posibilitando una vida biológica mayor y efectos a largo plazo. Actúan por inhibición de la enzima citocromoxidasa que interviene en el intercambio gaseoso durante la respiración de los animales y produciendo inestabilidad del sistema nervioso. Componen este grupo, el DDT y sus derivados.

Los plaguicidas organoclorados pueden ingresar al organismo por ingestión, inhalación o por contacto con la piel. La absorción de grandes dosis se facilita cuando estos plaguicidas se hallan disueltos en grasa animal o vegetal. La penetración dérmica de los plaguicidas organoclorados varía ampliamente, desde el DDT que es poco absorbido por la piel intacta, aún en solución aceitosa, hasta aquellos, como endrín, aldrín, dieldrín y heptacloro, que penetran con mayor rapidez y en alta proporción de la cantidad en contacto con la piel. [9]

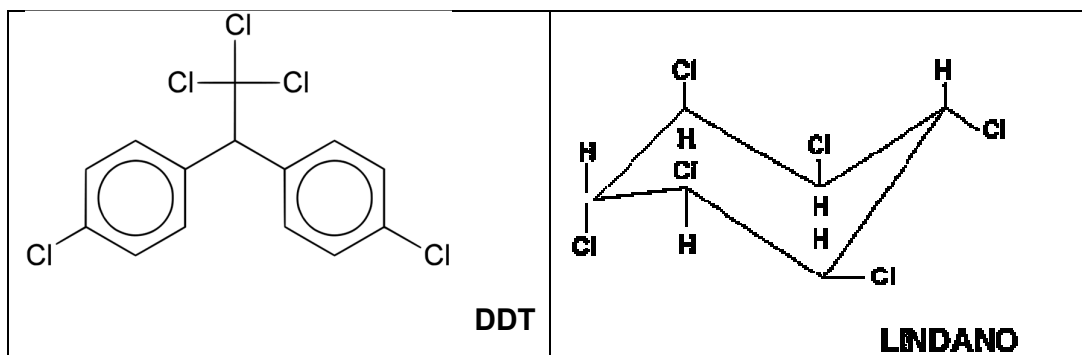
En general, los efectos tóxicos de los plaguicidas organoclorados se observan con mayor rapidez después de su ingestión, que por exposición dérmica o inhalación.

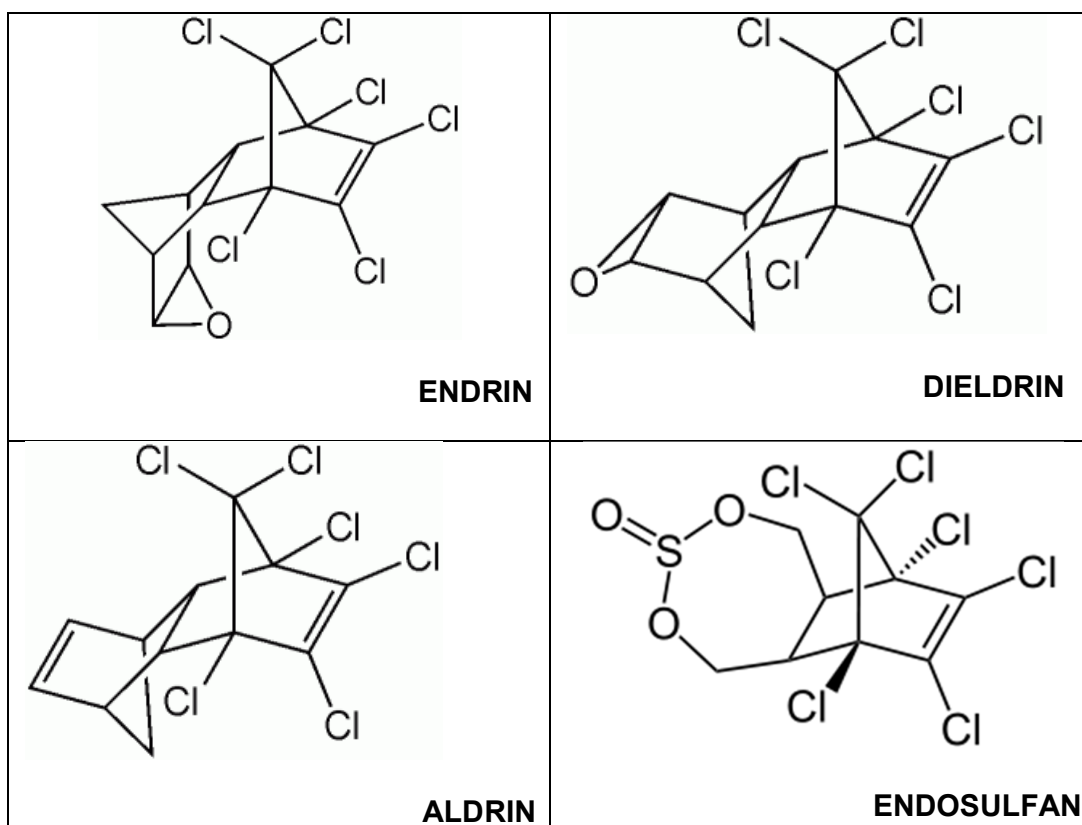
Arómáticos clorados: Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT),

Cicloalcanos clorados: Hexaclorociclohexano (Lindano)

Ciclodiénicos clorados: Endrín; 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -octahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftalina (Dieldrín);

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,2,4 α ,5,8,8 α -hexahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftalina (Aldrín); 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina-3-oxido (Endosulfan)

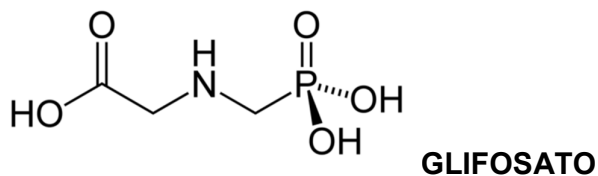




b. Organofosforados

Son fundamentalmente ésteres del ácido fosfórico. Se descomponen con mayor facilidad y son menos persistentes en el ambiente con relación a los organoclorados, pero más peligrosos para el hombre debido a que tienen un alto grado de toxicidad. [10]

Muchos de ellos son sistémicos, es decir, son absorbidos por las plantas e introducidos en el sistema vascular de los vegetales, actuando tanto en los insectos chupadores como también sobre las personas que ingieren el alimento, aunque este sea previamente lavado. Ej: Dimetoato, Fosfamidón. También hay herbicidas derivados del ácido fosfórico, como por ejemplo el Glifosato.



Ingresan al organismo por vía dérmica, respiratoria, digestiva y conjuntiva. Cuando el ingrediente activo se disuelve en un solvente orgánico, se facilita la

absorción del producto a través de la piel. La vía dérmica es responsable de un alto porcentaje de intoxicaciones.

La vida media de los organofosforados (POs) y sus productos de biotransformación es relativamente corta (horas a días). Su biotransformación se hace mediante enzimas oxidasas, hidrolasas y transferasas, principalmente hepáticas. La eliminación tienen lugar por la orina y en menor cantidad por heces y aire expelido.

El primer efecto bioquímico asociado con la toxicidad de los organofosforados es la inhibición de la acetilcolinesterasa, una enzima esencial para la función nerviosa. En el sistema nervioso existe una proteína que tiene actividad enzimática esteárica; ésta, cuando es fosforilada por el plaguicida, se convierte en lo que se denomina estearasa neurotóxica, responsable de la neuropatía retardada. [1]

Son biodegradables y no se acumulan en el organismo. Presentan problemas especiales debido a que cuando hay combinación entre algunos organofosforados, se producen diversos efectos, entre otros, sinergia, potenciación e inhibición de la detoxificación. Ej. el Malathión, las enzimas que efectúan su hidrólisis se encuentran en los mamíferos, pero no en los insectos, por lo que los mamíferos pueden desintoxicarse del malatión y los insectos no. [1]

Estudios realizados en enzimas metabolizantes de xenobióticos en hígado y cerebro de ratas, hallaron que el endosulfan también puede aumentar la toxicidad del Malathión al inhibir la acción de enzimas desintoxicantes.

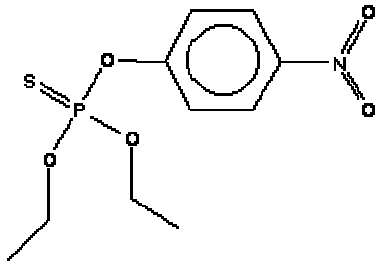
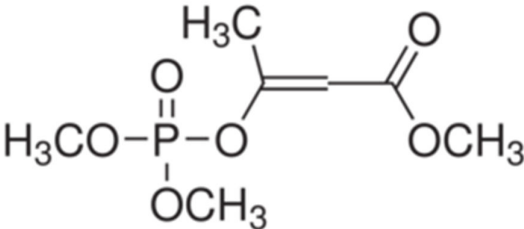
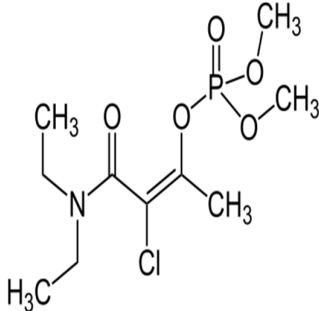
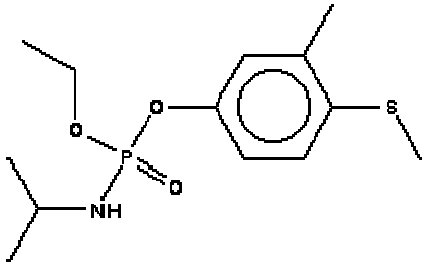
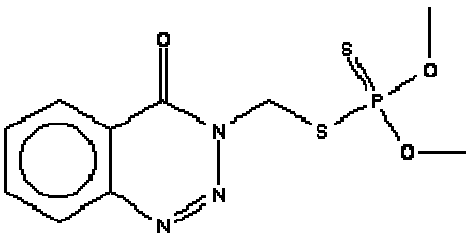
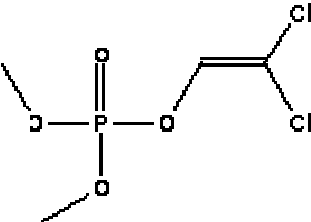
Los plaguicidas organofosforados (POs) son generalmente considerados como seguros para su uso en los cultivos y animales debido a sus tasas de degradación relativamente rápida. Su degradación varía en función de la composición microbiana, pH, temperatura, y la disponibilidad de luz solar. En condiciones de laboratorio (25 °C y pH 7) la biodegradación es un orden de magnitud más rápida que la hidrólisis química, que a su vez es aproximadamente diez veces más rápida que la fotólisis. La biomasa microbiana a menudo necesita un largo período de adaptación en el que las bacterias del suelo mutan para ser capaces de metabolizar los POs. La biodegradación es por lo tanto, en general, de un orden de magnitud más rápida en suelos que han tenido reiteradas aplicaciones de los POs, en comparación con los suelos que nunca han tenido aplicaciones de POs. Esto es debido a que los POs son relativamente solubles, y que a menudo entran en aguas superficiales y subterráneas. En estas últimas los POs son primariamente fragmentados a través de la hidrólisis química, que depende del pH.

En la hidrólisis la vida media de un PO es de 10 días en condiciones normales (25°C y pH 7), aumentando a un año si el pH del agua es de 6 y la temperatura de 5 °C, lo que sugiere que los POs pueden persistir en el ambiente por largos períodos de tiempo. [10] Esto indica la influencia de los parámetros

fisicoquímicos del medio sobre la persistencia de este tipo de compuesto, de hecho, a los POs se detectan en los suelos después de años de su aplicación.

Extremadamente Tóxicos: Parathión, Phosdrín, Dimecron, Namacur

Altamente Tóxicos: Gusathion, Vapona 48 LE, metilparathión, Azinfos Metil, Monocron, Suprathion.

 PARATHION	 PHOSDRIN
 DIMECRON	 NEMACUR
 GUSATHION	 VAPONA

METIL PARATHION	AZINFOS METIL
MONOCRON	SUPRATHION

c. Carbamatos

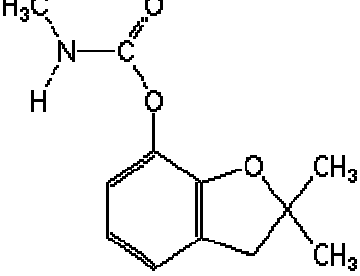
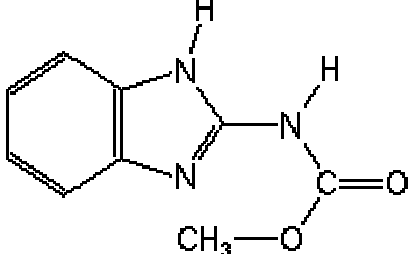
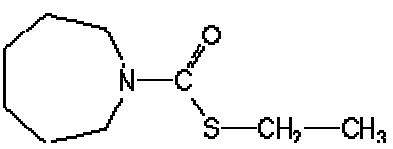
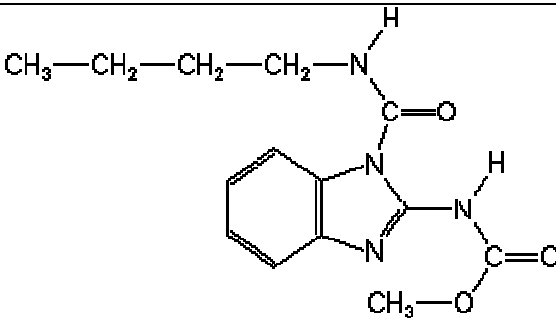
El grupo de los carbamatos corresponde en su mayor parte a derivados del ácido N-metil - carbámico; son de fácil acción sistémica, su forma de acción es similar a los organofosforados, su persistencia en el ambiente y su toxicidad es intermedia entre los dos anteriores. De acuerdo a su composición, sus derivados pueden tener propiedades insecticidas, fungicidas o herbicidas. [1,11]

Ingresa a los mamíferos a través de la piel, conjuntiva, vía respiratoria y vía digestiva. Los carbamatos son activos inhibidores de la acetilcolinesterasa. Al contrario de algunos insecticidas organofosforados, los carbamatos los hacen sin necesidad de experimentar una biotransformación anterior, y por consiguiente, son clasificados como inhibidores directos. No se ha demostrado aún neurotoxicidad retardada hasta el presente con ningún carbamato. Su inhibición de la acetilcolinesterasa es relativamente reversible. [1]

Metil Carbamatos de Acción Insecticida: 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil metilcarbamato (Carbofurán)

Carbamatos de Acción Fungicida: 1-(butilcarbamoil) benzimidazol-2-ilcarbamato de metilo (*Benomyl*), Metil 1H-benzimidazol -2- ilcarbamato (*Carbendazim*)

Tiocarbamatos de Acción Herbicida: S-etil azepane-1-carbotioato (*Molinate*)

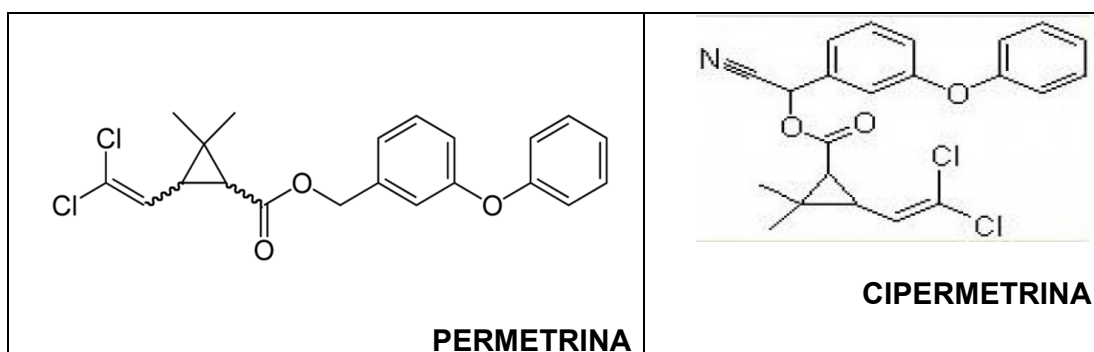
 CARBOFURÁN	 CARBENDAZIM
 MOLINATE	 BENOMYL

d. Piretroides

Son sustancias sintetizadas a partir de un vegetal llamado piretro. Actúan sobre el sistema nervioso. Algunos de ellos son sustancias estrogénicas ambientales, por tanto, interfieren en los procesos hormonales de animales y personas. No se acumulan en el organismo y no persisten en el ambiente.

Ej: 3-fenoxibencil (1RS,3RS,1RS,3SR)-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato (*Permetrina*);

(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato de (RS)-ciano-3-Fenoxibencilo (*Cipermetrina*)



Las dos rutas principales de la degradación, foto y biodegradación, se encuentran a menudo superpuestas. Los piretroides desarrollados para su uso en la agricultura son mucho más fotoestables que las piretrinas naturales o principios derivados sintéticos pero siguen siendo sensibles a la luz solar, lo que provoca muchas alteraciones, tales como isomerización o escisión del éster. Las vías fundamentales del metabolismo de los piretroides son la hidrólisis del enlace éster central y la oxidación de los restos de ácidos y el alcohol. La velocidad de estas transformaciones metabólicas y la naturaleza de los metabolitos dependen principalmente de los organismos involucrados. Las aves y los mamíferos metabolizan y excretan más rápidamente que los insectos y los peces. En las plantas, los primeros procesos metabólicos son idénticos a los conocidos en los animales. En el suelo, los piretroides sufren el mismo tipo de transformación, hidrólisis y oxidación. [12]

Los Piretroides en solución acuosa tienden a ser estables a pH ácido y neutro, pero va en incremento la susceptibilidad a la hidrólisis a medida que el pH se acerca a pH neutro. Las excepciones a pH más altos son bifentrina (estable), esfenvalerato (estable), y la permetrina (vida media, 240 d). Los piretroides varían en sensibilidad a la luz solar. Ciflutrina y tralomethrin en el agua tienen una vida media de 0,67 y 2,5 d; lambdacialotrina, esfenvalerato, deltametrina, permetrina y cipermetrina tienen un rango intermedio de 17 a 110 d, y bifentrina y fenpropatrín muestran la menor sensibilidad con vidas medias de 400 y 600 d, respectivamente. Piretroides en el suelo también pueden sufrir fotólisis, a menudo a velocidades similares a las que se produce en medio acuoso. La vida media oscila entre 5-170 d. Los piretroides son degradables en el suelo con una vida media de 3 a 96 d aeróbicamente, y de 5 a 430 d anaeróbicamente. Para los piretroides estudiados en el agua (cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenpropatrín y lambdacialotrina), la degradación aeróbica y anaeróbica a menudo se producen a velocidades similares a las que aparecen en el suelo. [13]

e. Ácidos Fenoxiacéticos

Son compuestos herbicidas derivados sintéticos que provienen del ácido fenoxiacético. Los herbicidas, como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), fueron producidos a gran escala

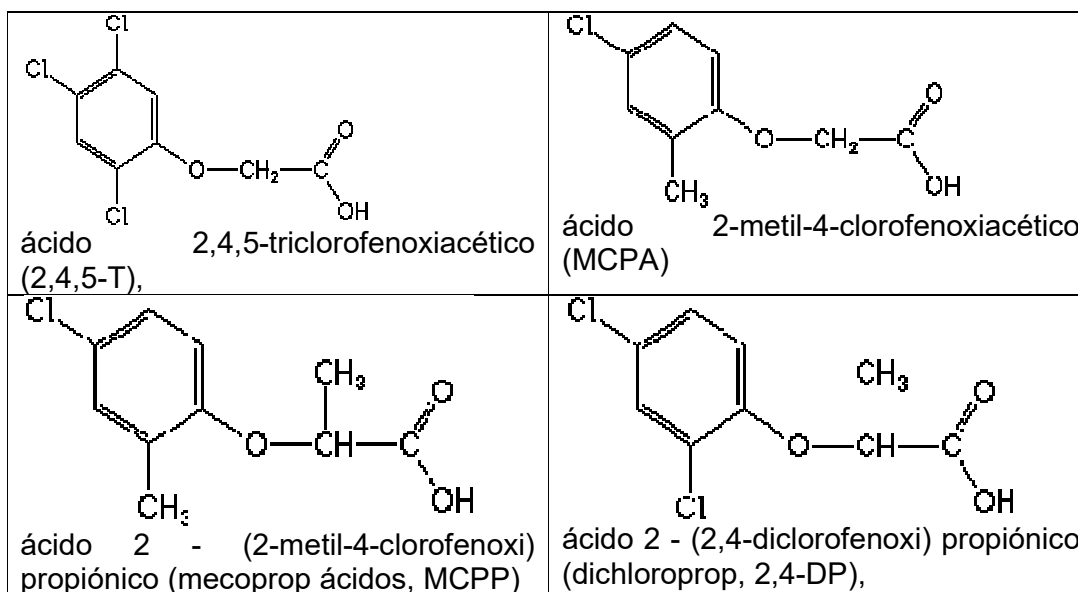
para el control de malezas y matorrales y como defoliantes militares. Esta última aplicación fue de particular preocupación debido a la presencia del contaminante 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (dioxina) como subproducto industrial de su producción. [1,11,14]

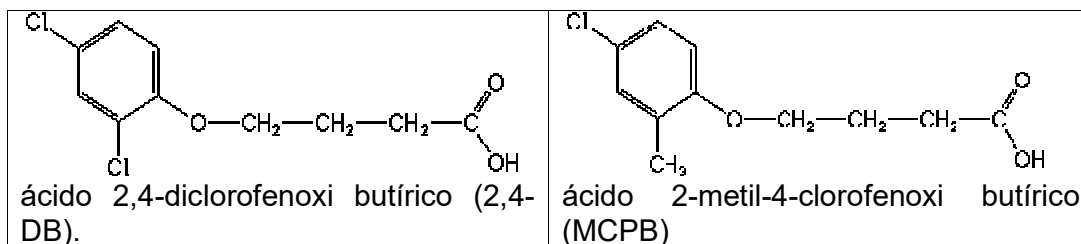
Debido a su solubilidad en agua, los herbicidas fenoxiácidos, sus residuos y sus productos de degradación son relativamente móviles en el medio ambiente y causan la contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas. [15-24] De esta forma, constituyen un riesgo potencial para la salud humana a través de la exposición directa o mediante los residuos presentes en alimentos y agua de bebida. [25-28] Las investigaciones indican que tanto los fenoxiácidos como sus productos de degradación clorados, podrían inducir a tumores malignos en humanos y embriotoxicidad en animales y organismos acuáticos. La toxicidad está relacionada con la presencia de átomos de cloro en su estructura. [29,30]

En el año 1987, sobre la base de una serie de estudios realizados con personas expuestas ocupacionalmente, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) los clasificó como “posibles carcinogénicos humanos” (IARC’s grupo 2B). [31]

Además, son relativamente persistentes debido a la estabilidad que le confiere el anillo aromático de su estructura, aunque se degradan fácilmente por la luz o el calor y la presencia de grupos polares carboxi e hidroxilo, que tiende a facilitar su degradación biológica. [32] Su persistencia en el medio ambiente depende de cómo se encuentran formulados, pero normalmente suele estar comprendida entre 5 y 25 semanas. [33-36]

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) posee la estructura química básica de la familia de herbicidas fenoxiácidos, que incluyen: ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T), ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), ácido 2 - (2-metil-4-clorofenoxi) propiónico (mecoprop ácidos, MCPP), ácido 2 - (2,4-diclorofenoxi) propiónico (dichloroprop, 2,4-DP), ácido (2,4-diclorofenoxi) butírico (2,4-DB) y ácido 2-metil-4-clorofenoxi butírico (MCPB).





Los herbicidas fenoxiácidos son muy utilizados en el control selectivo y tratamiento de post-emergencia de especies dicotiledóneas, en cultivos de especies gramíneas como maíz, arroz, trigo, avena, cebada, centeno y caña de azúcar, que resisten su acción tóxica. También se emplean en cultivos leñosos, para controlar especies arbustivas y perennes, y en terrenos no cultivados.

Los productos comerciales se presentan como ésteres o sales, siendo los primeros ligeramente solubles en agua, y las sales completamente solubles en agua. [37]

Pueden considerarse que son relativamente polares. Algunos autores han estudiado la relación que existe entre la adsorción de estos herbicidas en los suelos y las constantes basadas en el carbono orgánico, la solubilidad en agua, el coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow} log K_{ow}), y el peso molecular. [36] En general se sabe que los herbicidas con baja presión de vapor tienden a dispersarse lentamente y que los herbicidas con coeficientes de reparto relativamente elevados o baja solubilidad en agua, tienden a adsorberse en el suelo y poseen una gran capacidad de bioacumulación.

Los herbicidas fenoxiácidos actúan por contacto y traslocación y al ser sistémicos, una vez que el producto ha sido absorbido por la planta ejercen su acción.

Su estructura química constituye una modificación de las hormonas naturales de las plantas denominadas auxinas, las cuales actúan como reguladoras del crecimiento. Por eso, se consideran herbicidas hormonales, y su modo de acción está basado en un crecimiento incontrolado de los tejidos meristemáticos y en una restricción de la síntesis del DNA y de las proteínas, alterando los procesos metabólicos básicos de las células de las plantas y de los tejidos. [38]

La absorción del herbicida puede ocurrir por las hojas o por las raíces. A las pocas horas del tratamiento, producen una distorsión del crecimiento de toda la planta a partir de su absorción local. Se detiene el crecimiento de los brotes y raíces así como la apertura de las flores, se curvan los tallos y las hojas, se deforman las raíces por proliferación de tejidos y de raíces laterales y finalmente se desintegran.

Después de su aplicación, pueden desaparecer o degradarse en el medio ambiente a través de mecanismos abióticos como la hidrólisis (donde los ésteres se hidrolizan a los ácidos correspondientes), la evaporación, el arrastre por agua, la oxidación, la reducción (donde se sustituyen los átomos de cloro por hidrógenos) y la degradación térmica o fotoquímica, además de los correspondientes mecanismos biológicos. Muchas veces, estos procesos no son suficientes para reducir las concentraciones de herbicidas y la degradación por efecto del calor, luz o microorganismos genera dioxinas, sustancias más tóxicas, peligrosas y persistentes en el medio ambiente que los propios

fenoxiácidos, debido a su baja presión de vapor, solubilidad en agua y a su elevado punto de fusión. [1]

Los factores que afectan al transporte de los herbicidas desde los campos hasta las aguas incluyen propiedades inherentes al propio compuesto como la solubilidad, coeficiente de partición en agua y presión de vapor. También depende de otros factores como el coeficiente de reparto octanol-agua del suelo, el contenido de agua y la textura del suelo, el clima y de características del terreno como su topografía.

En el campo del análisis medioambiental, continúa siendo un reto la utilización de procedimientos que mejoren el conocimiento de los factores que afectan a la degradación de los herbicidas en los acuíferos donde drenan en nuestra zona los cultivos de arroz. Con el conocimiento de los factores que afectan a la degradación de los fenoxiácidos que son ampliamente utilizados en nuestra región en el cultivo de arroz, se concientizará a los productores que, sean respetuosos con el entorno y produzcan una contaminación mínima. Por ello, en esta tesis doctoral, se ha encarado el estudio de las reacciones e degradación química de los fenoxiácidos y los factores que en nuestra zona afectarían más la persistencia de los mismos que son el pH y la temperatura. De esta manera se podrá contribuir a la disminución del impacto medioambiental.

1.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS PLAGUICIDAS Y SU TRANSPORTE EN EL AMBIENTE

Para entender cómo se comporta un plaguicida en el medio ambiente se necesita conocer cierta información sobre las propiedades físico-químicas de la molécula y su mecanismo de transporte, así como las características medio ambientales y la geografía del lugar en el que se le encuentra. (Figura 1.1)

A pesar de lo complejo del problema, se ha logrado determinar ciertas características físico-químicas cuantificables para los plaguicidas, como es la solubilidad, presión de vapor, Constante de la Ley de Henry, el Coeficiente de Carbono orgánico (K_{oc}) y el Coeficiente de Partición Octanol-Agua (K_{ow}). Con esta información se puede predecir el lugar donde pudiera encontrarse un plaguicida en altas concentraciones. [39]

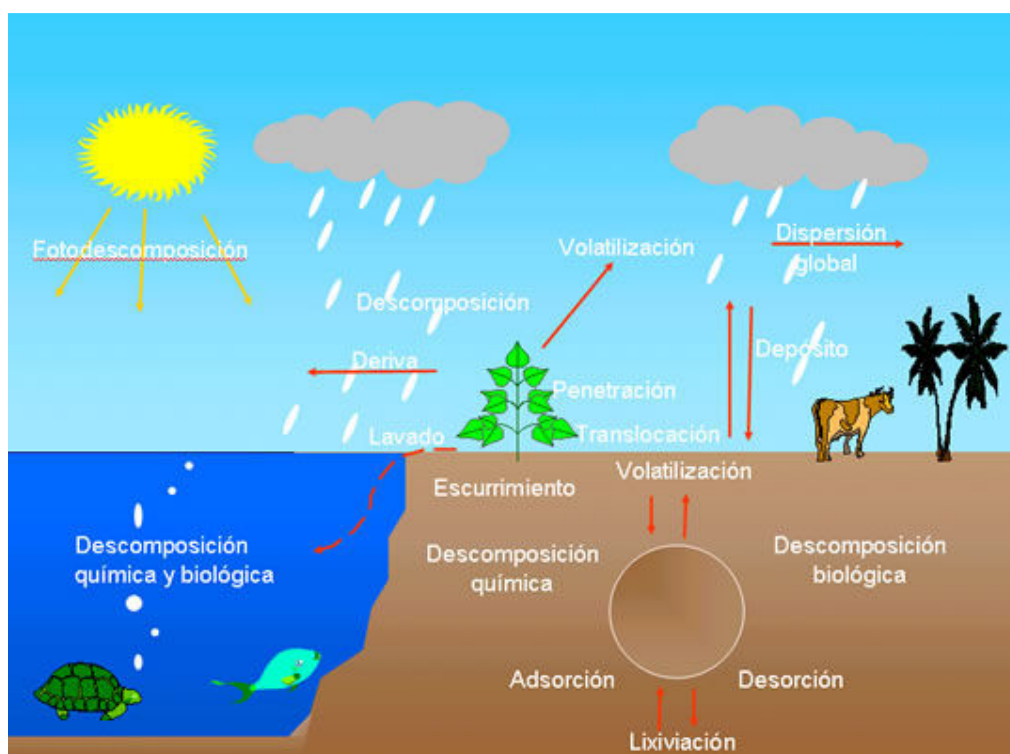


Figura 1.1. Posibles mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente.

1.3.1 Volatilización

La volatilidad representa la tendencia del plaguicida a pasar a la fase gaseosa. Todas las sustancias orgánicas son volátiles en algún grado dependiendo de su presión de vapor, del estado físico en que se encuentren y de la temperatura ambiente. La volatilidad se mide a partir de la constante de Henry que depende de la presión de vapor en estado líquido y de la solubilidad en agua [40]. Se debe tener en cuenta que la volatilización de un contaminante en un medio está sometido a un control cinético y no termodinámico. Este control cinético viene determinado por varios factores que dependen de: a) el compuesto, como su presión de vapor, su solubilidad, el coeficiente de difusión o las constantes de adsorción en las distintas fases; b) el suelo, como la humedad, el contenido de

materia orgánica, la constitución de la fase sólida mineral, la porosidad; c) el medio ambiente, como la renovación del aire, la pluviosidad, la temperatura, etc.

1.3.2 Presión de Vapor

El parámetro fisicoquímico que define en mayor medida la capacidad de una sustancia para volatilizarse es la presión de vapor. La presión de vapor es una magnitud termodinámica que corresponde a la presión que ejerce un gas en equilibrio con su fase pura condensada más estable a la temperatura indicada. La exigencia de equilibrio en esta definición exige que el sistema considerado sea cerrado, que es precisamente una situación que no ocurre en la naturaleza, donde todos los sistemas ambientales son abiertos. A pesar de ello, la presión de vapor es una magnitud que puede relacionarse con la tendencia de un contaminante a escapar hacia la fase gas. [40,41]

El hecho de que muchos contaminantes orgánicos tengan presiones de vapor muy bajas no significa que las pérdidas en el suelo por volatilización sean despreciables. Hay que tener en cuenta que normalmente la presión parcial del contaminante, excepto en la microcapa justo en contacto con el suelo, es prácticamente cero, con lo cual la tendencia termodinámica a la volatilización es grande.

La presión de vapor se expresa usando una variedad de unidades, incluyendo los pascuales (Pa), milímetros de mercurio (mmHg equivalente a Torr), libras por pulgada cuadrada (lb/pulg²) y atmósferas (atm).

La unidad del sistema internacional es en pascuales (Newton/m²) o en milipascuales (10⁻³ Pa)

Tabla 1.1 Presión de vapor de un plaguicida

PRESION DE VAPOR DEL PLAGUICIDA (Pa)	AFINIDAD DEL PLAGUICIDA AL SUELO O AGUA	PLAGUICIDA
< 1,0 10 ⁻⁶	ALTA	BAJO POTENCIAL PARA VOLATILIZARSE
		Se puede solubilizar en agua o ser retenido por el suelo
> 1,0 x 10 ⁻²	BAJA	ALTO POTENCIAL PARA VOLATILIZARSE

1.3.3 Constante de la Ley de Henry (H)

Describe la tendencia de un plaguicida a volatilizarse del agua o suelo húmedo. El valor se calcula usando la presión de vapor, solubilidad en agua y peso molecular de un plaguicida [39,40].

El Coeficiente de partición aire-agua (H_c) tiene la siguiente expresión:

$$H_c = pc$$

Donde: p = presión de vapor del plaguicida (Pa)

c = solubilidad en agua (mol m^{-3})

Siendo las unidades de $H_c = \text{Pa m}^3/\text{mol}$

Tabla 1.2. Constante de la Ley de Henry.

VOLATILIDAD DEL PLAGUICIDA		RANGOS DEL VALOR ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$)	
No volátil	El plaguicida puede disolverse en agua	Menor a 3×10^{-2}	Constante (H) BAJA • Presión de vapor baja • Alta solubilidad • Tiene potencial para lixivarse
Baja volatilidad		3×10^{-2} a 1	
Volatilidad moderada	El plaguicida puede evaporarse	1 a 101,3	Constante (H) ALTA • Presión de vapor alta • Solubilidad baja • Tiene potencial alto para volatilizarse del suelo húmedo
Alta volatilidad		Mayor a 101,3	

1.3.4 Persistencia

Se define como la capacidad de cualquier plaguicida para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, durante un período limitado después de su emisión. Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente, tienen mayor probabilidad de interactuar con los diversos elementos que conforman los ecosistemas (ver Tabla 1.3).

Si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en la biota [42] y con el tiempo, la mayoría de los plaguicidas sufren una degradación como resultado de reacciones químicas y microbiológicas en suelo o agua.

Tabla 1.3. Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su persistencia

PERSISTENCIA	TIEMPO
Ligeramente persistente	Menor de 4 semanas
Poco persistentes	De 4 a 26 semanas

Moderadamente persistentes	De 27 a 52 semanas
Altamente persistentes	De 1 a 20 años
Permanentes	Mayor de 20 años

1.3.5 Vida media

La vida media está definida como el tiempo (en días, semanas o años) requerido para que la mitad del plaguicida presente después de una aplicación se descomponga en productos de degradación. La descomposición depende de varios factores incluidos la temperatura, el pH del suelo, los microorganismos presentes en el suelo, clima, exposición del plaguicida a la luz, agua y oxígeno.[39,40]

Es importante señalar que muchas sustancias resultantes de la descomposición de un plaguicida pueden ser también tóxicas y tener vidas medias significativas. Existen diferentes modos de clasificar a la vida media de un plaguicida, como son:

- 1 • **Vida media en suelo:** Es el tiempo requerido para que un plaguicida se degrade en el suelo. La vida media está determinada por el tipo de organismos presentes en el suelo, el tipo de suelo (arena, arcilla, limo), pH y temperatura, entre otros [42].

El Departamento de Regulación de Plaguicidas en California, E.U., determinó que un plaguicida que tiene una vida media mayor a 9 días en un suelo aeróbico puede tener potencial para contaminar agua subterránea.

- **Vida media por Fotólisis:** Es el tiempo requerido para que la mitad de un plaguicida aplicado se degrade a la luz del sol.

- **Vida media por Hidrólisis:** Es el tiempo requerido para que la mitad de un plaguicida aplicado se degrade por la acción del agua.

El Departamento de Regulación de Plaguicidas en California, E.U., determinó que un plaguicida con una vida media mayor de 14 días en una reacción de hidrólisis tiene potencial para contaminar agua subterránea.

1.3.6 Solubilidad en Agua

La solubilidad en agua de un plaguicida determina la máxima concentración a disolverse en un litro de agua y por lo general tiene un rango de 1 a 100.000 mg/L. Las unidades de concentración son:

mg por litro (mg/L), que es aproximadamente igual a una parte por millón (ppm) o un microgramo por litro (µg/L), que es aproximadamente igual a una parte por billón (ppb).

Si bien los valores estudiados en el laboratorio se realizaron a temperaturas de 20 a 25 °C, estos se adaptan bien al ambiente. [43]

Los plaguicidas muy solubles en agua se adsorben con baja afinidad a los suelos y por lo tanto, son fácilmente transportados del lugar de la aplicación por una fuerte lluvia, riego o escurrimiento, hasta los cuerpos de agua superficial y/o subterránea (Tabla 1.4).

El departamento de Regulación de Plaguicidas en California, E.U. determinó que los plaguicidas con una solubilidad mayor a 3 mg/L tiene potencial para contaminar agua subterránea. Sin embargo en E.U., plaguicidas con solubilidad en agua menor de 3 mg/L se han encontrado en agua subterránea, lo cual indica que el parámetro antes mencionado no es una garantía [44].

Tabla 1.4. Solubilidad de un plaguicida en agua

PLAGUICIDA	AGUA Y SUELO
Baja solubilidad	• El plaguicida puede tener afinidad por el suelo y acumularse en este • El plaguicida puede sedimentarse en el suelo en la base de los acuíferos
Alta solubilidad	• El plaguicida puede tener afinidad por el agua y puede solubilizarse • El plaguicida se puede transportar a mantos acuíferos • Puede facilitarse la biodegradación del plaguicida

1.3.7. Coeficiente de Adsorción de carbono orgánico (K_{oc}).

A este valor también se le conoce como Coeficiente de adsorción (o partición) suelo-agua o simplemente Coeficiente de adsorción. Es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser adsorbido (retenido) por los suelos o sedimentos [45].

$$K_{oc} = \frac{K_D}{f_{oc}} \quad \text{y } f_{oc} = m_{MO} / m_s$$

Donde:

f_{oc} es la fracción de carbono orgánico (g C/g sólido)

m_{MO} es la masa de materia orgánica

m_s es la masa de suelo

K_D es el coeficiente de distribución del contaminante o compuesto orgánico (mL/g)

La unidad de K_{OC} es mL/g.

El K_{OC} es específico para cada plaguicida en un intervalo amplio de sedimentos y suelos. Los valores del K_{OC} van de 1 a 1×10^7 mL/g. [1]

Un K_{OC} elevado indica que el plaguicida orgánico se fija con firmeza en la materia orgánica del suelo, por lo que poca cantidad del compuesto se mueve a las aguas superficiales o a los acuíferos (Tabla 1.5).

Tabla 1.5. Rangos del K_{OC} (mL/g carbono orgánico)

ADSORCIÓN DEL PLAGUICIDA AL SUELO		VALORES DEL COEFICIENTE	
Muy débil	El plaguicida puede ser volátil	Menor a 10	K_{OC} BAJO - El plaguicida puede distribuirse en cuerpos de agua o aire - El plaguicida puede no ser fijado a la materia orgánica del suelo - La vía de exposición al plaguicida puede ser inhalatoria
Débil		10 a 100	•
Moderada		100 a 1.000	
De moderada a fuerte	El plaguicida puede ser soluble en grasas	1.000 a 10.000	K_{OC} ALTO - El plaguicida puede fijar en suelo, sedimento, biota y materia orgánica - El plaguicida puede moverse en aguas superficiales - La vía de exposición al plaguicida puede ser por la cadena alimentaria
Fuerte		10.000 a 100.000	•
Muy fuerte		Mayores a 100.000	

1.3.8. Coeficiente de Partición Octanol/Agua (K_{ow})

El coeficiente de partición Octanol-agua, K_{ow} , es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos solventes inmiscibles, agua (es un solvente polar) y octanol (es un solvente relativamente no polar, que representa a las grasas). El K_{ow} proporciona un valor de la polaridad de un plaguicida, que es frecuentemente utilizado en modelos para determinar cómo un plaguicida puede distribuirse en tejido de grasa animal. [41,44]

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{agua}}$$

Donde:

C = la concentración molar

$$pK_{ow} = -\log K_{ow}$$

Los plaguicidas con una vida media y un K_{ow} altos pueden acumularse en tejido graso [41] y bioacumularse a lo largo de la cadena alimenticia (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Rangos de K_{ow} de un plaguicida.

ACUMULACION DE PLAGUICIDAS EN GRASA (K_{ow})	PLAGUICIDA
Alto	• El plaguicida puede fijarse con firmeza a materia orgánica, sedimento y biota • El plaguicida puede bioacumularse en grasa corporal de animales • La vía de exposición al plaguicida puede ser por la cadena alimenticia
Bajo	• El plaguicida puede no fijarse en materia orgánica • El plaguicida puede moverse en aguas superficiales, acuíferos y aire • La vía de exposición al plaguicida puede ser la inhalatoria

1.3.9. Potencial de contaminación de agua subterránea

Las propiedades anteriormente descritas son de gran utilidad para los investigadores ya que permiten estimar el potencial de afectación de los plaguicidas si entran en contacto con el agua. La Agencia de Protección Ambiental (EPA), de los Estados Unidos, realizó estudios de laboratorio durante 10 años, asociando ciertas propiedades de los plaguicidas con la lixiviación; en el Tabla 1.7 se muestran los valores de potencial de contaminación de agua subterránea. [46]

Tabla 1.7. Valores de potencial de contaminación de agua subterránea.

PROPIEDADES QUÍMICAS O FÍSICAS DE LOS PLAGUICIDAS	VALORES DETERMINADOS
Solubilidad en agua	> 30 ppm
Constante De la Ley de Henry	< 10^{-2} atm m ³ /mol
Koc	< de 300 a 500
Vida media por Hidrólisis	> 25 semanas
Vida media por Fotólisis	> de una semana

Fuente US. Environmental protection Agency, 1986. Pesticides in Groundwater Background Document

1.4 USO DE PLAGUICIDAS A NIVEL PROVINCIAL

La provincia de Corrientes se inserta en la economía nacional como productora de bienes de origen primario, con escaso grado de industrialización y destinados, fundamentalmente, al mercado interno. La participación provincial en la generación del Producto Bruto Interno (PBI) es del 1,3% en promedio entre los años 1993-2006, aportando el sector primario el 2,3% del PBI Agrícola del país.

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. La diversidad productiva de la provincia incluye forestación, horticultura bajo cobertura plástica y a campo, ganadería bovina y ovina, citricultura, algodón, tabaco, soja y el cultivo de arroz, a lo que se suman el creciente desarrollo del sector turismo y explotaciones no tradicionales como la apicultura y la cría de búfalos, de gran potencial.

1.4.1 Producción de arroz

Una de las particularidades de la producción arroceras es que requiere del riego. En nuestro país el sistema que se aplica es el riego de inundación, por lo que se necesitan de grandes volúmenes de agua, la que es provista en las provincias productoras por diferentes fuentes. En la provincia de Corrientes el agua proviene en un 62,4% de represas, un 24,7 % de ríos y un 2,3 % de perforaciones.

En la Tabla 1.8, puede observarse las superficies sembradas a nivel nacional.

Tabla 1.8. Superficie sembrada.

PROVINCIAS	SUPERFICIE SEMBRADA 2010/2011 (HAS)	SUPERFICIE SEMBRADA 2011/2012 (HAS)	DIFERENCIA	
			HECTÁREAS	%
CORRIENTES	104.247	97.152	-7.095	-6.8
ENTRE RIOS	99.680	75.000	-24.608	-24.7
SANTA FE	42.000	47.000	5.000	11,9
FORMOSA	8.300	8.800	500	6
CHACO	6.725	7.500	776	11,5
NACIONAL	260.880	235.452	-25.428	-9,7

Corrientes está en condiciones de poder aumentar su producción, puesto que tiene de 1 millón y medio a 2 millones de hectáreas aptas para el cultivo y se utilizan menos del 5%. Además de cada 100 litros de agua disponible para el riego sólo se ocupan 2 litros.

1.4.2 Manejo del riego y dinámica de los suelos inundados

El arroz es una planta semiacuática que se desarrolla en suelos inundados gracias a la presencia de aerénquima, tejido especializado que permite la llegada de oxígeno del aire hasta las raíces, oxigenando la rizósfera.

La inundación es un requisito para obtener altos rendimientos, y esto se debe a que:

- Evita el estrés hídrico.
- Aumenta la disponibilidad de nutrientes como P, K, Fe, Mn, Ca y Mg.
- Se elimina la competencia de algunas malezas.
- Hay un microclima más estable y por lo tanto más favorable para el crecimiento de la planta de arroz.
- Prevención de plagas y enfermedades.

Una inundación permanente, con una lámina de agua de 5 a 10 cm. debe ser establecida lo antes posible y mantenida durante todo el ciclo. El momento más adecuado de inicio del riego es cuando la planta tiene 4 o 5 hojas (15 a 20 días después de la emergencia).

La presencia de una lámina de agua sobre el suelo actúa como una herramienta eficaz en el control de malezas. El manejo del agua y la aplicación de herbicidas se complementan para lograr buena eficiencia en el control de malezas. Las malezas propias del arroz están adaptadas para desarrollarse en suelo inundado, pero estas no pueden germinar en esas condiciones.

Se considera que el consumo promedio de agua para la zona, teniendo en cuenta el tipo de suelo, ciclo de la variedad y condiciones climáticas, es de 15.000 m³ /ha/ciclo. Del volumen total requerido, 10.000 a 11.000 m³ se aportan mediante riego y lo restante, es abastecido por las precipitaciones durante el ciclo del cultivo.

Este valor aproximado de 10.000 m³/ha/ciclo surge de sumar los gastos que se dan durante el periodo de riego que son:

- Evapotranspiración
- Percolación (filtración u infiltración)
- Pérdidas laterales
- Pérdidas en la conducción y manejo del agua

El riego se inicia a los 15 días de nacimiento de la planta, luego hay un riego permanente (una lámina de 5 a 10 cm.) y este finaliza 15 días posteriores a la floración.

1.4.3 Zonas de Producción de arroz de la Provincia de Corrientes

La principal zona de cultivo de arroz es la zona Centro-Sur y el mismo es el mayor recurso económico. De la tabla 1.8 se puede observar que disminuyó la superficie sembrada en un 6,8 %, en el 2011-2012, esta merma es atribuible en su mayor parte al periodo de sequía que se produjo en la región hasta el mes de noviembre, y razón por la cual, las represas presentaban un nivel muy bajo (10% promedio provincial). Esta situación provocó una disminución del área

sembrada sobre todo en las zonas productivas que utilizan estas fuentes para irrigar el cultivo de arroz (62,4 % de su superficie se riega por represa). [47]

En este sector de la provincia se pueden identificar tres áreas de cultivo (Figura 1.2):

La cuenca del Río Corrientes: Se cultivan normalmente unas 12.000 Ha de arroz lo que representa el 15% de la superficie provincial. La mayoría de las explotaciones se sitúan cercanas a la margen del Río, siendo éste la principal fuente de riego y también de destino de los efluentes provenientes de las arroceras.

La cuenca del Río Miriñay: En esta cuenca productora de aproximadamente 24.000 Ha, predomina el riego de represas que captan el escurrimiento de aguas superficiales. Además del arroz, en esta zona también se siembran unas 7.000 ha de otros cultivos extensivos como ser soja, maíz, sorgo y girasol, por lo que se suman al río los escurrimientos de esta agricultura.

El sistema de la Reserva Iberá: Se encuentran instaladas tan solo cuatro arroceras con no más de 1.100 Ha, representando tan sólo el 1,6% del total provincial. Las arroceras cuyas fuentes de riego son las lagunas Trin y Fernández presentan la particularidad de concentrar los efluentes de las chacras en el mismo canal de toma, regando con agua que se mezcla con los drenajes propios, conformando un circuito semi-cerrado. Las restantes dos arroceras se ubican en la Colonia Carlos Pellegrini. Cuentan con la laguna Iberá como fuente de agua de riego y el bañado Cambá Trapo como receptor de los desagües.



Figura 1. 2 Principales zonas de cultivos de arroz; EMCI (Estación de muestreo Cuenca Iberá); EMCRC (Estación de muestreo Cuenca Río Corrientes); EMCRM (Estación de muestreo Cuenca Río Miriñay). Los números indican los diferentes puntos de muestreo.

1.4.4 Principales parámetros fisicoquímicos del agua de riego

A continuación se presentan los principales parámetros fisicoquímicos del agua de riego utilizada en cada sector, los datos fueron obtenidos de los informes de “Indicadores de Calidad de Agua Vinculados a la Actividad Arrocera” realizado por el Instituto Correntino del Agua y del Ambiente (ICAA) en conjunto con la Asociación Correntina de Plantadores de Arroz (ACPA).

Tabla 1.9. Características del agua de riego. Cuenca del Río Corrientes.

Resultados de laboratorio	EMCRE1			EMCRE2			EMCRE3			EMCRE4			EMCRE5		
Tiempo de muestreo Parámetros	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Turbidez (NT)	>40	232	12	>40	48	10	>40	37	310	>40	36,5	309	>40	48,2	12
Color (Pt-Co) UPC	50	>40	30	38	10	20	75	15	40	50	20	40	58	30	30
pH (unidades)	6,6	6,9	5,6	7	6,9	5,4	6,8	6,9	5,5	7	6,6	6,6	6,7	6,9	4,5
Alcalinidad Total (mg L ⁻¹)	36	50	22	50	40	21	52	42	24	44	44	33	42	42	22
Dureza (mg L ⁻¹)	106	80	18	70	98	18	64	126	20	48	100	23	50	106	17
Calcio (mg L ⁻¹)	24	20	5,6	17,6	19,2	5,8	17,6	22,4	6,5	13,6	24	7,8	13,6	27	5,6
Magnesio (mg L ⁻¹)	11,2	7,3	1	6,3	12,2	0,9	4,9	17	0,9	3,4	9,7	0,9	3,9	9,2	0,8
Hierro (mg L ⁻¹)	1,8			1,4			1,4			5,4			1,8		
Manganeso (mg L ⁻¹)	0,7			0,3			0,4			0,6			0,6		
Cloruros(mg L ⁻¹)	136	90	16	44	130	18	54	136	21	40	122	23	36	112	83
Nitratos(mg L ⁻¹)	20,1	19,7	11	19,3	14,5	11	20,4	13,2	8,6	22,2	11,9	10,8	21,7	12,2	26
DBO5	2,2	3	11,6	7	1,6	4,8	6,8	3,6	9,6	5,8	3,2	6,5	5,7	2,4	9,8
DQO líq.bruto	4,6	4,1	17	14,7	2,3	6,5	15	4,5	15,6	12,8	4,2	9,8	11,6	3,2	16,4

1 (noviembre), 2 (febrero), 3 (mayo) tiempos de toma de muestra cada tres meses, en cada estación de muestreo.

Tabla 1.10. Características del agua de riego. Cuenca del Iberá.

Resultados de laboratorio	EMCI1			EMCI2			EMCI3		
Tiempo de muestreo Parámetros	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Turbidez (NT)	>40	10	10	>40	310	310	>40	309	309
Color (Pt-Co) UPC	36	20	20	380	>40	40	35	>40	40
pH (unidades)	7,0	6,4	7,0	5,1	6,2	5,3	6,5	6,5	6,5
Alcalinidad Total (mg L ⁻¹)	96	66	146	28	34	23	28	56	81
Dureza (mg L ⁻¹)	108	68	165	16	10	10	16	30	32
Calcio (mg L ⁻¹)	28,0	20,0	45,0	3,2	3,2	2,5	2,8	6,4	6,4
Magnesio (mg L ⁻¹)	9,2	4,4	12,5	1,9	0,5	1,0	2,2	3,4	3,9
Hierro (mg L ⁻¹)	1,2			3,6			0,8		
Manganeso (mg L ⁻¹)	0,5			1,8			ND		
Cloruros(mg L ⁻¹)	8	12	15	2	2	4	2	8	9
Nitratos(mg L ⁻¹)	21,4	16,5	16,5	29,4	30,1	13,4	15,7	54,5	26,5
Nitritos(mg L ⁻¹)	0			0			0		
DBO5	4 0	4 2	3 5	13 2	9 4	7 5	2 7	5 2	4 6

1 (noviembre), 2 (febrero), 3 (mayo) tiempos de toma de muestra cada tres meses, en cada estación de muestreo.

Tabla 1.11. Características del agua de riego. Cuenca del Río Miriñay.

Resultados de laboratorio	EMCRM1		EMCRM2		EMCRM3		EMCRM4	
Tiempo muestreo Parámetros	2	3	2	3	2	3	2	3
Turbidez (NT)	12,0	310,0	11,0	309,0	4,2	10,0	3,6	310,0
Color (Pt-Co) UPC	30	80	>40	40	>40	40	>40	80
pH (unidades)	6,0	5,95	5,9	6,3	6,0	6,3	6,1	6,92
Alcalinidad Total (mg L ⁻¹)	22	9	32	16	32	60	44	45
Dureza (mg L ⁻¹)	10	6	20	11	38	22	20	33
Calcio (mg L ⁻¹)	2,4	1,8	4,0	3,5	7,2	6,3	7,2	8,5
Magnesio (mg L ⁻¹)	1,0	0,4	2,4	0,6	4,9	1,5	0,5	2,9
Cloruros (mg L ⁻¹)	2	5	2	7	2	12	2	15
Nitratos (mg L ⁻¹)	25,1	3,5	22,6	4,8	15,5	8,5	16,8	6,7
DBO5	15,0	4,8	18,0	7,9	16,0	7,8	14,0	6,5
DQO líq. bruto	20,0	7,0	21,6	12,0	19,0	11,4	18,5	10,5

2 (febrero), 3 (mayo) tiempos de toma de muestra cada tres meses, en cada estación de muestreo.

Como se observa en las Tablas 1.9, 1.10 y 1.11, el pH de las distintas aguas de riego varía entre 4,5 a 7. Se observa también que la alcalinidad total y la dureza del agua de riego varían.

En la Cuenca del Iberá, las pequeñas lagunas incluidas en esteros, la profundidad es generalmente menor de 80 cm aunque en las grandes (Galarza, Luna, Iberá, Fernández, Trin, Medina, La Brava, Sirena, La Hermosa, etc.), con frecuencia es de 2 a 3 m. No es habitual la estratificación térmica a no ser en sitios densamente vegetados. Tampoco es frecuente la estratificación vertical del oxígeno disuelto que, generalmente supera el 80 % de saturación. Las aguas oscilan de neutras (a fines de verano) a ligeramente ácidas al promediar el invierno); son poco tamponadas registrándose variaciones de hasta dos unidades en el transcurso del día a causa del consumo de dióxido de carbono durante la fotosíntesis. En repetidas oportunidades el pH fue próximo a 8,0 después del medio día bajando a 6 unidades al amanecer. Las áreas marginales vegetadas tienen un medio más ácido con pH de 5,5-7,0 unidades. [48] Es decir que además de fluctuaciones horarias, hay fluctuaciones estacionales, estas pueden relacionarse con el ciclo biológico de las plantas que da lugar al aporte de cantidades considerables de materia orgánica muerta en el seno de los cuerpos de agua.

La salinidad es baja, debido a que están alimentadas directamente por lluvias y por la prolongada lixiviación de los suelos circundantes. La conductividad se encuentra en el rango de 15 a 60 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Hacia el invierno la conductividad tiende a incrementarse a consecuencia de la bajante del nivel hidrométrico. Otro incremento se produce con la llegada de las lluvias por movimiento del agua desde los esteros perimetrales a las lagunas.

La tipología iónica relativa es bicarbonatada-sódica cálcica o bicarbonatada-cálcica-sódica, llegando a 20-30 mg L⁻¹ de sales.

1.4.5 Agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz

A partir de información aportada por organismos regionales de ingerencia directa en el tema: INTA, ICAA y el ACPA, los agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz son los que a continuación se detallan en la Tabla 1.12.

En esta tesis se estudia los efectos de los parámetros fisicoquímicos en las reacciones de degradación química de herbicidas fenoxiácidos, por ello en las tablas siguientes de este capítulo se ven sobre que tipo de malezas actúan los herbicidas utilizados en los cultivos de arroz (Tabla 1.13), y los principios activos de las diferentes marcas comerciales (Tabla 1.14). Se hace notar que en dichas tablas hay más herbicidas que los nombrados en la Tabla 1.12, y se debe a las diferentes fuentes de información. [49]

Tabla 1.12. Agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz

	Producto	Principio activo	Droga	Clasificación química	Dosis recomendada
Herbicidas	Glifosato	Glifosato	Acido N-(fosfonometil) glicina	fosfometilglicina	PC 48% 2 a 3 L/ha
	Command	Clomazone	2-(2-clorofenil)metil-4,4-dimetil-3-isoxazolidinona	Isoxalidinona	PC 48% 1,5 L/ha
	Nominne	Bispiribac de sodio	Sodium-2.6bis((4,6-dimetoxipirimidin 2-il)oxi) benzoate	Pirimidiloxibenzoato	100 cc/ha
	2,4-D	2,4-D	Sal triisopropanolamina del ácido 2,4-diclorofenoxiacetico	Ácido aril oxi alcanico	PC éster 100%.: 600-1000 cm ³ /ha PC sal 60,2%(1) 1,0 a 1,15 L/ha PC sal 87% 0,5-1,5 L/ha
	Clincher	Cyhalofop butyl	Butil-R-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi]propionato	Ariloxifenoxipropionato	1,5-2 L/ha
	Tordon	Picloram	Sal triisopropanolamina del ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolinico	Ácido piridincarboxílico	80-120 cc/ha
Insecticidas	Metamidofos	Metamidofos	Amida del éster-O-S-dimetil-tiofosfórico	Organofosforados	1 L/ha
	Endosulfan	Endosulfan	6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro - 6-9-metano-2,4,3-benzodioxatien 3-óxido	Organoclorado	PC 35% 1,5-2 L/ha
	Karate zeon	Lambdacialotrina	Mezcla de isómeros [1α(S*),3α(Z)]-(+/-)-Cyano-(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	Piretroide	10-50 cc/ha
	Cipermetrina	Cipermetrina	Mezcal de isómeros cis y trans del Alpha-cyano-3-phenoxybenzyl-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropane	Piretroide	100-200 cc/ha
	Clap	Fipronil	(1)-5-amino-1-(2,6-dichloro-α,α,α-trifluoro-p-tolyl)-4-trifluoromethylsulfinyl-pirazole-3-carbonitrile	Femilpirazol	25-150 g/ha

PC: producto Comercial.

Tabla 1.13. Herbicidas y grado control sobre malezas comunes en el cultivo de arroz

Herbicidas	Capin <i>Echinochloa crusgalli</i>	Capin colono <i>Echinochloa colonum</i>	Cuaresma <i>Digitalia sanguinalis</i>	Braquiaria <i>Brachiaria platyphylla</i>	Pasto colchón <i>Panicum dichotomiflorum</i>	Cola de zorro <i>Setaria viridis</i>	Pasto dulce <i>Paspalum sp</i>	Gramilla blanca <i>Agrostis sp</i>	Rabo de zorro <i>Leptochloa sp</i>
Glifosato									
2,4-D									
Clomazone									
n- butil Cyhalofop									
Bispiribac-sódico									
Picloram									
Etil fenoxaprof									
Quinclorac									
Dicamba									
Imazapic+Imazapir									

Herbicidas	Carrizo chico <i>Hymenachne amplexicaulis</i>	Pastitos de agua <i>Luziola</i>	Cyperaceas <i>Cyperaceae sp</i>	Porotillo <i>Alternanthera sp</i>	Lagunilla <i>Alternanthera sp</i>	Caatay <i>Polygonum sp</i>	Verdolaga <i>Portulaca Oleracea</i>	Flor amarilla <i>Diplotaxis tenuifolia</i>
Glifosato								
2,4-D								
Clomazone								
n- butil Cyhalofop								
Bispiribac-sódico								
Picloram								
Etil fenoxaprof								
Quinclorac								
Dicamba								
Imazapic+Imazapir								

Control excelente (91-100%) Control Bueno (80-90%) Control Parcial (60-79%) No Satisfactorio

Tabla 1.14. Principios activos, marcas comerciales, dosis de producto según marbete y momento de aplicación de herbicidas para el cultivo de arroz.

PRINCIPIO ACTIVO	Marcas comerciales	Concentración (%)	Dosis s/marbete	MOMENTO APLICACIÓN
Bispiribac sódico	Nominee, Ectran	40	100 cc/ha	Postmergente temprano
Clomazone	Gamit, Command	48	500-100 cc/ha	Premergente y post Temp..
N –butil Cyhalofop	Clincher, Claron	18	1000-2000 cc/ha	Postmergente Temp. y tardío
Fenoxaprop P etil	Furore super, Starice	8,5	600-1200 cc/ha	Postmergente Temp.. y tardío
Pendimetalin	Herbadox (33%)	33	4000-5000 cc/ha	Premergente
Penoxsulan	Ricer	24	175-225 cc/ha	Premergente y post Temp
Profoxidin	Aura	20	875 cc/ha	Postmergente Temp. y tardío
Propanil	Varias	48	4000-14000 cc/ha	Postmergente temprano
Quinclorac	Facet, Silis 25	25	1300-1500 cc/ha	Postmergente temprano
Bentazón	Basagrán, otras	60	1200-2000 cc/ha	Postmergente temprano
Metsulfurón metil	Varias	88,8	6 gr/ha	Postmergente temprano
Dicamba	Varias	57	100-120 cc/ha	Postmergente temprano
Imazapic+Imazapir	Kifix	15,5+52,5	140-280 gr/ha	Premergente y post Temp.
2,4-D	Herbifen super	100	80-150 L/ha	Postmergente
Glifosato	March I	40,5	2-4 L/ha	Postmergente

Fuente: Guía de Buenas Prácticas para el cultivo de Arroz en Corrientes (2008)

1.4.6 Modos de aplicación de Agroquímicos utilizados

Al aplicar los agroquímicos según las prácticas habituales, se pulveriza la planta dejándola parcialmente cubierta por agroquímicos. Por tratarse el arroz de un cultivo semi acuáticos, los agroquímicos que no son absorbidos o retenidos por las plantas se dispersan y fluyen a los distintos canales utilizados para el desagote de las parcelas. Estos canales, a su vez llevan los efluentes a los ríos y embalses de la zona, generando un impacto ambiental negativo cuya magnitud aún no ha podido ser determinadas por falta de investigación en la materia.

Una vez dispersados en el medio, los pesticidas sufren alteraciones en su estructura debido a procesos tanto bióticos como abióticos. Los procesos de transformación dependen, entre otros factores, del compartimento medioambiental en el cual los compuestos son dispersados y transportados. Los plaguicidas pueden permanecer en cualquiera de los tres compartimientos, aire, agua y suelo y su distribución depende de sus propiedades fisicoquímicas. Conociendo la presión de vapor, la solubilidad en agua, adsorción y desorción, se puede predecir donde se encontrarán con mayor probabilidad.

Los procesos de transformación están influidos por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH o la composición del agua. En principio y bajo condiciones favorables, la degradación tiene lugar hasta la mineralización completa del pesticida, dando como productos finales CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc., dependiendo de cada pesticida en particular. Pero en muchas ocasiones, esta transformación total no tiene lugar y el pesticida es degradado a otros productos cuya toxicidad, movilidad y efectos sobre el medio son prácticamente desconocidos, y que en muchos casos son más tóxicos y persistentes que los principios activos de partida. Por ello es necesario llevar a cabo estudios en el laboratorio sobre la degradación de pesticidas en el medio ambiente, para obtener información sobre sus principales vías de transformación en condiciones naturales.

En sistemas acuosos las principales vías de degradación son la degradación química y la fotodegradación.

Las reacciones de degradación química más importantes son las hidrólisis, que pueden tener lugar tanto en condiciones ácidas como básicas. Los órganos fosforados, carbamatos, triazinas e hidrocarburos clorados, se degradan mediante este tipo de reacciones, que pueden ser aceleradas por la presencia de minerales u óxidos metálicos. [50] Sin embargo hay que tener en cuenta que, la adsorción de los pesticidas en la materia orgánica, puede llegar a impedir o retardar su degradación. [51] En la mayoría de los casos son distintos los mecanismos que contribuyen a los procesos de degradación, que presenta una fuerte dependencia con el pH. [52]

1.4.7. Control de malezas.

Las malezas existentes al momento de la siembra (pre-emergente) se controlan con herbicidas como Molinate, pendimetalín, clomazone y etil pirazosulfuron,

que se absorben por la hoja y la raíz. Estos son absorbidos por las raíces y traslocados vía apoplasto dentro de la planta y difundido dentro de las hojas. El modo de acción es en forma bidireccional ya que inhibe la biosíntesis de dos pigmentos fotosintéticos, los carotenoides que actúan como protectores de la clorofila a la exposición directa a la luz solar e isoprenoides que son compuestos que conducen directamente a la formación de clorofila. Tienen acción residual, importante para el control de las semillas de malezas que germinen luego de la aplicación. La selectividad está dada por el metabolismo diferencial del producto, siendo en la planta de arroz (tolerante) desdoblado rápidamente en moléculas sin acción herbicida.

Cuando se produce la inundación, las malezas se controlan con herbicidas post-emergentes, como Bentazón, Bispiribac sódico, n-butil cyhalofop, propanil, 2,4-D y MCPA, cada uno de ellos actúan sobre diferentes tipos de malezas. Las acciones son de tipo sistémica o de contacto. Se absorben por la hoja. Normalmente no tienen acción residual, por lo que se vuelve a fumigar, nuevamente en esta etapa al crecer completamente la planta de arroz.

En la Figura 1. 4. se muestra el tipo de pesticidas aplicado según los distintos estadíos del cultivo, siendo de interés para el presente trabajo los que se aplican en la etapa post emergente donde las parcelas utilizadas en el cultivo de arroz se encuentran inundadas. En dicha figura podemos observar herbicidas que no figuran en la Tabla 1.12 y es debido a las diferentes fuentes de información.

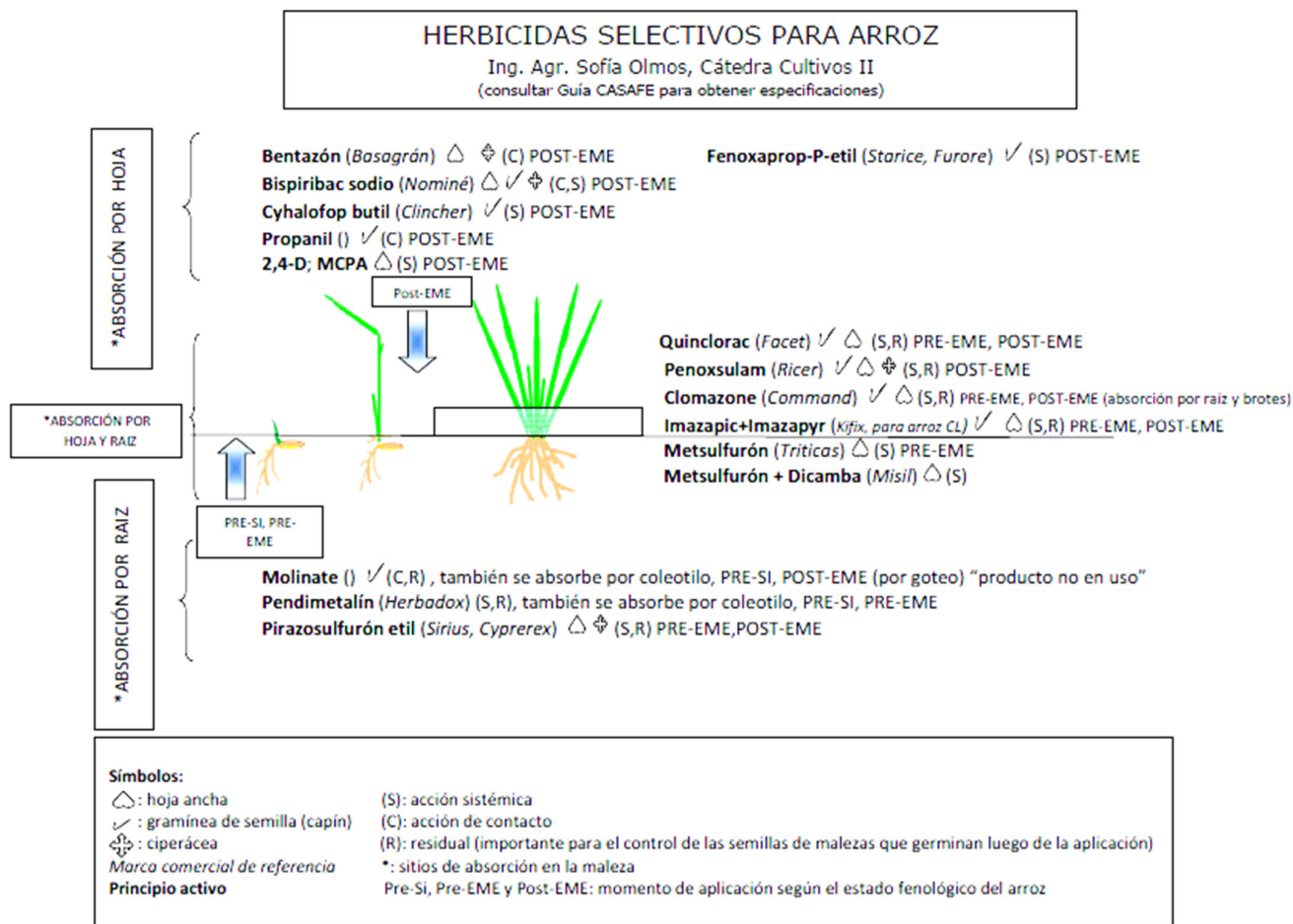


Figura 1.4. Tipo de pesticidas aplicado según las distintas etapas de crecimiento del cultivo.



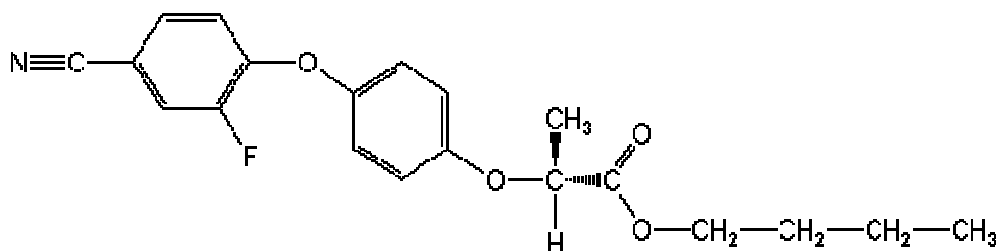
Figura 1.5. Cultivo de arroz en etapa de inundación.

Debido a sus características químicas los plaguicidas son en la mayoría de los casos contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha provocado que en la actualidad se detecten residuos de éstos en el ambiente y se asocien con riesgos potenciales a la salud pública. Los principales factores que influyen en el comportamiento medioambiental de los plaguicidas son las propiedades físicoquímicas de dichos compuestos (coeficiente de adsorción, solubilidad en agua, coeficiente de reparto en octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad, pH, Temperatura), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición química, propiedades físico-químicas, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura y viento).

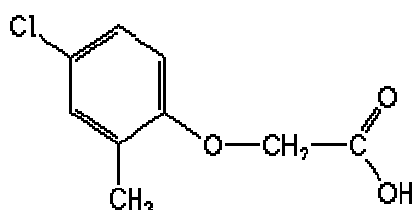
Además por su aplicación en cultivos, los plaguicidas que se escurren hasta llegar a los sistemas de aguas superficiales y subterráneas empezaron a poner en peligro el abastecimiento de agua potable apta para consumo humano.

Dentro de los plaguicidas más utilizados en el cultivo de arroz se encuentra la familia de los fenoxiácidos, de los cuales uno es considerado como moderadamente peligroso, dos como ligeramente peligroso y uno como poco peligrosos, según la clasificación recomendada por la Organización Mundial de la Salud [WHO, 2004]. (Figura 1.6)

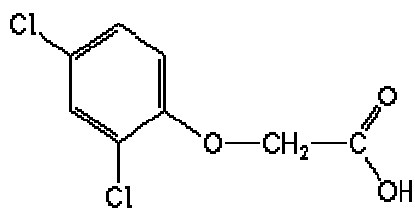
n – butil cyhalofop (CyB)



Ácido 2 metil-4 clorofenoxi acético (MCPA)



Ácido 2,4-dicloro-fenoxi acético (2,4-D)



p- etil fenoxaprop (PEF)

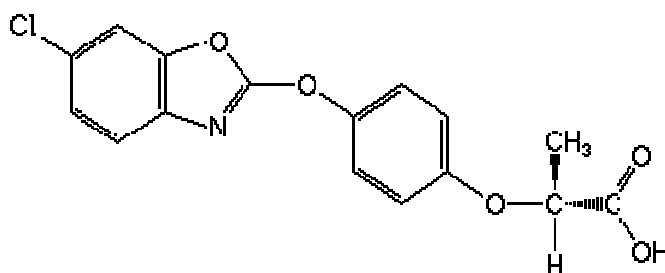


Figura 1.6. Grupo fenoxiácidos utilizados en la etapa de post-emergencia.

La contaminación de los diferentes compartimentos ambientales por residuos de plaguicidas constituye un problema actual de gran importancia. El estudio de la distribución y comportamiento de estos compuestos desde que se realiza su aplicación permite analizar su persistencia en una matriz determinada y su capacidad de transferencia a otras matrices. Procesos tales como la degradación, la volatilización y la adsorción, junto con otros procesos de transporte, como la escorrentía y lixiviación, son los responsables de la

aparición de residuos de plaguicidas en la atmósfera, aguas superficiales y subterráneas, suelo, plantas, etc.

De entre los numerosos plaguicidas utilizados, se han seleccionado como objeto de estudio en este trabajo de tesis los fenoxiacidos debido a su amplio uso en los cultivos de arroz en nuestra zona y se profundizará en el estudio de los herbicidas 2,4-D y n-butil cyhalofop. Por otra parte, su toxicidad para algunos organismos acuáticos hace necesario un estudio más detallado de su comportamiento ambiental y de la posibilidad de transferencia de este compuesto a otros compartimentos, especialmente a los ecosistemas acuáticos. Para ello se estudiaron las reacciones de degradación química de ambos herbicidas y los parámetros fisicoquímicos que influyen en ella. Además, se estudió la descomposición térmica en forma teórica como un medio para comparar los mecanismos propuestos en la experiencia.

1.5. OBJETIVOS

Los objetivos generales propuestos en este trabajo se presentan a continuación:

- ✓ Determinar cuantitativamente cómo evoluciona la reacción de degradación química de los fenoxiácidos utilizados en los cultivos de arroz.
- ✓ Ampliar los conocimientos para el manejo sustentable de los recursos naturales utilizados en el cultivo de arroz.

Los objetivos específicos propuestos en este trabajo se presentan a continuación:

- ✓ Analizar las reacciones que intervienen en la descomposición de herbicidas fenoxiácidos en medio acuosos.
- ✓ Estudiar la influencia de la temperatura en cada una de las reacciones postuladas en medio acuoso.
- ✓ Obtener los parámetros cinéticos de cada una de las reacciones postuladas y para cada uno de los compuestos a estudiar.
- ✓ Identificar los productos de reacción.
- ✓ Estudiar la influencia de los parámetros fisicoquímicos del agua en la cinética y el mecanismo de la reacción.
- ✓ Estudiar la reacción de descomposición térmica en forma teórica, a través de las hipersuperficies de energía potencial (PES).
- ✓ Transferir los conocimientos adquiridos a los productores regionales.

Referencias

- [1] S. E. Manahan. Introducción a la Química Ambiental. Editorial Reverté. 2007. ISBN: 968-6708-60-X. Capítulo 1, 4.
- [2] R. S. DeFries, T. Rudel, M. Uriarte, M. Hansen. 2010. Deforestation driven by urban population growth and agricultural trade in the twenty-first century. *Nature Geoscience*, 3, 178-181.
- [3] R. Strand. La incertidumbre completamente normal. Cuadernos de debates Internacional. Editorial Icaria. Barcelona. 2001, 7-16
- [4] M. Ortiz-Hernández., E. Sánchez-Salinas, R. Vázquez-Duhalt, R. Quintero-Ramírez, 1997. Plaguicidas Organofosforados y Ambiente. *Biotecnología*. 3(2): 129-151.
- [5] S. Chapalamadugu, G. R. Chaudhry. 1992. Microbiological and biotechnological aspects of metabolism of carbamates. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 12, 357–389.
- [6] M. Eddleston, P. Eyer, F. Worek, F. Mohamed, L. Senarathna, L. von Meyer, E. Juszcak, A. Hittarage , S. Azhar, W. Dissanayake, M. H. Sheriff, L. Szinicz, A. H. Dawson, N. A. Buckley. 2005. Differences between organophosphorus insecticides in human self-poisoning: A prospective cohort study. *Lancet*, 366, 1452–9.
- [7] J. Bartual Sanchez, M. J. Berenguer Subils,. 1985. Pesticidas: clasificación y riesgos principales. INSHT. Notas Técnicas de Prevención. NTP 143.
- [8] X. E. Castells. Contaminantes orgánicos persistentes (COP's). Tratamiento y valorización energética de residuos. Fundación Universitaria Iberoamericana. Ediciones Díaz de Santos, 2005. ISBN: 8479786949. Pág. 264.
- [9] N. A. G. G. de Fernícola, F. A. Azevedo, 1982. Serum levels of organochlorine insecticides in humans in São Paulo, Brazil. *Vet Hum Toxicol*, 24(2):91-93,.
- [10] K. Vala Ragnarsdottir. 2000. Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. *Journal of the Geological Society*, 157, 859 - 876.
- [11] X. Domènech, J. Peral. Química ambiental de sistemas terrestres. Editorial Reverté 2006. Capítulo 4, ISBN 978-84-291-7906-4. España.
- [12] J.-P. Demoute. 1989. A brief review of the environmental fate and metabolism of pyrethroids. *Pesticide Science*, 27, 375–385.
- [13] D. A. Laskowski. 2002. Physical and chemical properties of pyrethroids. Rev Environ Contam Toxicol, 174, 49-170

- [14] J. E. Figueruelo, M. M. Dávila. Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales. Editorial Reverté 2004. Capítulo 11, ISBN 84-291-7903-8. España.
- [15] H. Kuang, X. G. Chu, Y. X. Hou, C. L. Xu. 2006. Simultaneous Determination of 13 Phenoxy Acid Herbicide Residues in Soybean by GC-ECD. *Analytical Letters*, 39, 2617-2627.
- [16] J. D. Otta. 1974. "Effects of 2,4-D Herbicide on Siberian Elm." *Forest Science*. 20(3), 287-290.
- [17] W.R. Meehan, L. A. Norris, H. S. Sears. 1974. Toxicity of Various Formulations of 2,4-D to Salmonids in Southeast Alaska. *Journal Fisheries research Board of Canada*, 31(4), 480-485
- [18] L. A. Norris. 1981. The Movement, Persistence, and Fate of the Phenoxy Herbicides and TCDD in the Forest. *Residue Reviews*. 80, 65-135.
- [19] M. C. Hermosin, J. Cornejo. 1991. Soil Adsorption of 2,4-D as Affected by the Clay Minerology. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 31(1), 69-77
- [20] N. K. Neskovic, V. Karan, I. Elezovic, V. Poleksic, M. Budimir. 1994. Toxic Effects of 2,4-D Herbicide on Fish. *Journal of Environmental Science and Health*, B29(2), 265-279.
- [21] W. G. Johnson, T. L. Lavy, E. E. Gbur. 1995. Persistence of Triclopyr and 2,4-D in Flooded and Nonflooded Soils. *Journal of Environmental Quality*, 24, 493-497.
- [22] R. B. Lassiter, D. M. Simpson, D. L. Grant, J. L. Richburg, V. B. Langston, R. K. Mann. 2000. Efficacy and crop tolerance of cyhalofop post-applied in direct seeded rice. *Proc. South. Weed Sci. Soc.*, 53, 169-170.
- [23] B. V. Ottis, R. E. Talbert, E. F. Scherder, M. L. Lovelace, M. S. Malik, R. B. Lassiter, D. R. Gardisser. 2003. Early postemergence tank-mix programs with cyhalofop (Clincher) for residual grass control in rice. *Proc. South. Weed Sci. Soc.*, 56, 53.
- [24] L. Zhu, K. H. Ee, L. Zhao, H. K. Lee. 2002. Analysis of phenoxy herbicides in bovine milk by means of liquid-liquid-liquid microextraction with a hollow-fiber membrane. *J. Chromatogr. A*, 963, 335-343.
- [25] O. Pozo, E. Pitarch, J. V. Sancho, F. Fernández. 2001, Determination of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its main metabolite 4-chloro-2-methylphenol in water and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 923, 75-85.
- [26] A. V. Lyubimov, V. F. Garry, R. E. Carlson, D. B. Barr, S. E. Baker. 2000. Simplified urinary immunoassay for 2,4-D: validation and exposure assessment. *J. Lab.Clin. Med.*, 136, 116-124.

- [27] V. F. Garry, R. E. Tarone, I. R. Kirsch, J. M. Abdallah, D. P. Lombardi, L. K. Long, B. L. Burroughs, D. B. Barr, J. S. Kesner. 2001. Biomarker correlations of urinary 2,4-D levels in foresters: genomic instability and endocrine disruption. *Environ Health Perspect.*, 109(5), 495-500.
- [28] C. Aprea, C. Colosio, T. Mammone, C. Minoia, M. Maroni. 2002. Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods. *J. Chromatogr. A*, 769, 191-219.
- [29] T. E. Arbuckle, S. M. Schrader, D. Cole, J. C. Hall, C. M. Bancej, L. A. Turner, P. Claman. 1999. 2,4 D Residues in Semen of Ontario Farmers. *Reproductive Toxicol.*, 13, 421-429.
- [30] M. A. Lucas-Delfa, L. V. Pérez-Arribas, F. Navarro-Villoslada, M. E. León-González, L. M. Polo-Díez. 2000. Determination of chlorophenoxy acid and dicamba herbicide residues by capillary reversed-phase liquid chromatography. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 23, 755-767.
- [31] C. Cox. 2005. 2, 4-D. *J. Pestic. Reform*, Vol. 25 No. 4, 11-16.
- [32] L. Renberg. 1974. Ion exchange technique for the determination of chlorinated phenols and phenoxy acids in organic tissue, soil, and water. *Anal. Chem.*, 46, 459-461.
- [33] A. Lagana, G. Fago, A. Marino. 1998. Determination of aryloxyphenoxypropionic acid herbicides in water using different solid-phase extraction procedures and liquid chromatography-diode array detection. *J. Chromatogr. A*, 796(2), 309-318.
- [34] A. J. Cessna, R. Grover, L. A. Kerr, M. L. Aldred. 1985. A multiresidue method for the analysis and verification of several herbicides in water. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 504-507.
- [35] E. A. Smith. 1985. Persistence and transformation of the herbicides [14C]fenoxaprop-ethyl and [14C]fenthiaaprop-ethyl in two prairie soils under laboratory and field conditions. *J. Agric. Food Chem.*, 33 (3), 483-488.
- [36] M. Ghassemi, L. Fargo, P. Painter, S. Quinlivan, R. Scofield, A. Takata. 1981. "Environmental Fates and Impacts of Major Forest Use Pesticides." P. A-101-148. U.S. EPA. Office of Pesticides and Toxic Substances. Washington D.C.
- [37] A. S. Crafts, "Chemistry and Mode of Action of Herbicides". Interscience. New York. 1961.
- [38] J. Kanasazawa. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 477-484.

- [39] R. Carbone Ditullio, G. I. Vivas Sabala. 2011. Propuestas de alternativas sustentables para la reducción de los efectos producidos por el uso inadecuado de plaguicidas organofosforados en el municipio José María Vargas. Estado de Táchira. Tesis UNET. Venezuela.
- [40] J. E. Figueruelo, M. M. Dávila. Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales. Editorial Reverté 2004. Capítulo 5, ISBN 84-291-7903-8. España.
- [41] X. Domènech, J. Peral. Química ambiental de sistemas terrestres. Editorial Reverté. 2006. Capítulo 2 y 4, ISBN 978-84-291-7906-4. España.
- [42] C. H. Van Middlelem. Organic Pesticides in the Environment. American Chemical Society. 1966. Capítulo 19, ISBN 978-84-291-7906-4. Washington D.C.
- [43] J. J. Jenkins, P. A. Thomson. OSU Extension Pesticide Properties Database, Oregon State University Extension Service, January 1999.
- [44] PAN, 2003. Pesticide Action Network Database, Physical Properties Section. (http://docs.pesticideinfo.org/documentation4/ref_waterair1.html).
- [45] W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz. 1992. A distributed reactivity models for sorption by soils and sediments. Conceptual basis and equilibrium Assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 26, No. 10, 1955-1962.
- [46] N. M. Trautmann, K. S. Porter, R. J. Wagenet. Undated. Pesticides and groundwater: a guide for the pesticide user. Natural Resources Cornell Cooperative Extension. Available at <http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/pest-gr-qud-grw89.html>. Accessed on - line Jul. 23, 2002.
- [47] R. R. Sarli, J. A. Fedre. 2012. MEMORIA DESCRIPTIVA Asociación Correntina de Plantadores de Arroz. BOLSA DE CEREALES DE ENTRE RÍOS. http://64.76.123.202/SAGPYA/economias_regionales/_arroz/_publicaciones/Informe_Final_de_Siembra_2011_2012.pdf.
- [48] J. J. Neiff. Humedales de la Argentina: sinopsis, problemas y perspectivas futuras. Contribución de los proyectos CONICET PIP N°4242; 4244; 0815. 2000.
- [49] Guía de Buenas Prácticas para el cultivo de Arroz en Corrientes. 2008.
- [50] L. A. Voudrias, M. Reinard. 1966. Abiotic organic reactions at mineral surfaces, In Geochemical processes at mineral surfaces. Washington,D.C.: ACS Symposium series, 323, 462 -486.
- [51] C. S. Helling, P. C. Kearney, M. Alexander. 1971. Behavior of pesticides in soil. *Adv. Agron.*, 23, 147-240.

[52] G. Mattes, Pesticides in ground and surfaces water. Springer-Verlag, Alemania, 1994, 191.

2 MATERIALES Y METODOS.....	II.1
2.1 MATERIALES	II.1
2.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES	II.1
2.2.1 Preparación de Soluciones	II.1
2.2.2 Espectroscopia UV.....	II.2
2.2.3 Curvas de Calibración.....	II.2
2.2.4 Reacciones de Degradación química.....	II.3
2.3. METODOLOGÍA TEÓRICA	II.7
2.3.1. Introducción.....	II.7
2.3.2. Construcción de la superficie de energía potencial.....	II.7
2.3.3. Teoría de Funcional de la Densidad (DFT)	II.7
2.3.4. Superficie de energía potencial.....	II.9
2.3.4.1. Identificación de los puntos estacionarios.....	II.9
2.3.4.2. Parámetros termodinámicos	II.10
2.3.4.3. Camino de reacción	II.11
2.3.5. Modelos e Índices de Reactividad.....	II.12
2.3.5.1. Introducción	II.12
2.3.5.2. Descriptores de reactividad.	II.12
2.3.5.3. Descriptores globales, locales y no locales.	II.14
2.3.5.5. Otros índices de reactividad: nucleofílicos / electrofílicos	II.18
2.3.5.5.1. Reactividad Global.....	II.18
2.3.5.5.2. Reactividad local.....	II.19
2.3.5.6. Evaluación de los índices de reactividad	II.19
2.3.5.6.1. Índices Globales	II.20
2.3.5.6.2. Índices locales	II.20
2.3.5.7. Perfiles de reacción.....	II.21
REFERENCIAS.....	II.22

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 MATERIALES

2.1.1 Acido 2,4-diclorofenoxiacetico (2,4D) CAS N 94-75-7, fue adquirido a Sigma-Aldrich.

Tabla 2.1.1. Parámetros fisicoquímicos del 2,4-D.

Plaguicida	PM (g mol ⁻¹)	Solubilidad en agua (mg mL ⁻¹)	Presión de vapor (Pa)	Punto de ebullición (°C)
2,4-D	220,90	700	3,3 x 10 ⁻³	160

2.1.2 Cyhalofop n-butyl (CyB), fue provisto por la Estación Experimental Agropecuaria INTA - Corrientes.

Tabla 2.1.2. Parámetros fisicoquímicos del CyB.

Plaguicida	PM (g mol ⁻¹)	Solubilidad en agua (mg mL ⁻¹)	Presión de vapor (Pa)	Punto de ebullición (°C)
CyB	357,00	0,44	5,5 x 10 ⁻⁵	151,7

2.1.3 Acido cyhalofop (CyA), Fue obtenido por hidrólisis alcalina del CyB según el siguiente procedimiento: se agregó una solución 0,5N de NaOH a una solución de 0,05 mg L⁻¹ de CyB en CH₃CN + H₂O (50 + 50, v/v) bajo agitación hasta alcanzar pH 9. Luego se mantuvo la solución a temperatura ambiente hasta que el CyB fuese completamente disuelto. Posteriormente se evaporó el CH₃CN en baño termostático a 45°C y se agregó un volumen de HCl 0.1 N hasta pH 2. El CyA precipitó como un sólido blanco que se filtró y recrystalizó desde una solución hidroalcohólica. [1],

2.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES

2.2.1 Preparación de Soluciones

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas con agua desionizada de alta pureza.

Para evitar la degradación microbiana, el material de vidrio y las soluciones fueron sometidas a esterilización en autoclave antes de su uso.

2.2.1.1. Soluciones a diferentes pH

Las soluciones a distintos pH fueron preparadas a partir de diferentes mezclas de agua de red y agua destilada.

El agua de red fue utilizada para cambiar el pH del agua desionizada por sus características particulares (Tabla 2.2.1) ya que cuenta con pocas sales y a la vez permitió reproducir el medio natural. La constancia del pH fue testada durante toda la reacción de degradación química, con lo cual no fue necesario trabajar con un buffer.

Tabla 2.2.1. Parámetros fisicoquímicos del agua de red

Color (Pt-Co) UPC	Turbiedad U.N.T	Cond. μScm^{-1}	pH	Dureza Total mgL^{-1}	Cloruros mgL^{-1}	Calcio mgL^{-1}	Alcalinidad mgL^{-1}	Magnesio mgL^{-1}	Nitratos mgL^{-1}
<5	0,3	37,3	9	30	8	8	20	2	4,9

2.2.1.2. Soluciones para influencia de sales

A fin de estudiar la influencia de la concentración de sales, se trabajó a un pH constante y se prepararon soluciones de 2,4D a las que se adicionó ClNa en el rango de 5 a 25 mg L^{-1} . Solo se trabajó en esta parte con el herbicida 2,4-D.

2.2.2 Espectroscopia UV

El espectro UV-visible fue realizado en el rango de 200-700 nm utilizando una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico y en un rango de absorbancia de 0-2 en un espectrofotómetro Camspec model M330.

Para determinar la longitud de onda a la cual la absorción alcanza su valor máximo, se trabajó con dos cubetas de cuarzo, una de las cuales se usa de blanco con el solvente y en la otra se coloca una solución de una concentración dada. Para cada longitud de onda se llevó a 0 de absorbancia con el blanco y luego se determinó la absorbancia de la solución. Se graficó absorbancia en función de la longitud de onda en nm.

2.2.3 Curvas de Calibración

Una curva de calibración es la representación gráfica de la Absorbancia en función de la concentración y establece el límite de concentración dentro del cual es aplicable la Ley de Lambert-Beer.

Se prepararon soluciones patrones en el rango de concentraciones de estudio y se realizaron lecturas de absorbancia a la longitud de onda de trabajo de

cada compuesto. Se graficó la absorbancia en función de la concentración y se ajustó a través de de regresión lineal. Se calculó el factor de conversión de absorbancia en concentración.

2.2.4 Reacciones de Degradación química.

Las experiencias se realizaron en frascos color ambar para eliminar la influencia de la fotólisis en la reacción de descomposición química.

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.

Análisis de los datos. 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 ($r \geq 0,99$)

$$\ln C = \ln C_0 - k_{\text{exp}} \cdot t \quad (2.1)$$

donde C es la concentración de herbicida en el momento t,

C_0 es la concentración de herbicida inicial,

k_{exp} es la velocidad de primer orden de degradación.

2.2.4.1 Influencia de la Temperatura

Para el estudio de la influencia de la temperatura las experiencias de reacciones de descomposición de los distintos compuestos estudiados fueron realizadas en el rango de 18° a 50 °C.

a-Ecuación de Arrhenius

La primera relación entre temperatura y constante de velocidad, fue deducida por Hood en 1884, al encontrar que la representación de $\ln k$ versus $1/T$ daba una recta de ecuación:

$$\ln k = B - CT \quad (2.2)$$

Donde: k = constante de velocidad.

T = temperatura.

B = parámetro de Arrhenius (energía de activación).

C = parámetro de Harcourt y Essen

La aplicación de la ecuación anterior a los datos experimentales de que se disponía en la época, permite a Arrhenius introducir el concepto de Energía de Activación Experimental (E_a), como

$$E_a = -R(d \ln k d(1/T)) \quad (2.3)$$

Siendo R la constante de los gases y E_a (energía de activación) se expresa en unidades de energía por mol. La integración de la ecuación anterior permite establecer que

$$\ln k(T) = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.4)$$

De esta ecuación se deduce que k (T) es la constante de velocidad a la temperatura T, y A (factor de frecuencia) un parámetro cuyo valor sería el de la constante de velocidad a una temperatura tal que la energía de activación no sea el factor que limite la efectividad del encuentro.

La determinación experimental de E_a y A puede hacerse a partir de la representación de $\ln k$ versus $1/T$ puesto que, si se cumple la Ecuación de Arrhenius, será una recta de pendiente $-(E_a/R)$ y ordenada en el origen $\ln A$.

Cuando la representación de $\ln k$ versus $1/T$ no es lineal, la causa puede estar en que E_a y A no sean independientes de la temperatura o en que la reacción transcurra por un mecanismo complejo o en un cambio de mecanismo dentro del margen de temperatura estudiado. En el primer caso, la ecuación de Arrhenius tendrá la forma:

$$k = A \cdot T \exp \left(- \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (2.5)$$

Donde :

k = Constante de velocidad.

A= Constante de Arrhenius. (constante de velocidad a una temperatura determinada).

T= Temperatura.

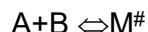
E_a = Energía de activación.

R = Constante de los gases ideales.

En general la representación de $\ln k$ en función de $1/T$ será una curva.

b-Ecuación de Eyring

La ecuación es construida en base a la teoría del estado de transición, según esta teoría las moléculas reaccionantes se encuentran siempre en equilibrio con complejos activados. El complejo activado es aquella configuración de átomos que corresponde energéticamente a la cima de la barrera de energía que separa los reaccionantes y los productos. El equilibrio se expresa como:



Y la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{C}{C_A \cdot C_B} \quad (2.6)$$

La concentración de los complejos activados es:

$$C = K \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.7)$$

Conociendo la concentración de los complejos activados, el problema se reduce al cálculo de la velocidad a la cual estos complejos se descomponen en productos; esto es, debemos calcular la velocidad de la reacción:



El complejo activado es un agregado de átomos que puede concebirse como similar a una molécula ordinaria, excepto que tiene una vibración especial respecto a la cual es inestable. Esta vibración conduce a la disociación del complejo en productos. Si la frecuencia de esta vibración es ν , entonces la velocidad a la cual se forman los productos es:

$$vel = \nu \cdot C \quad (2.8)$$

Aplicando la ecuación (2.7), esta se transforma en:

$$vel = \nu \cdot K \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.9)$$

Para la reacción elemental $A+B \rightarrow \text{productos}$, tiene la velocidad

$$vel = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.10)$$

Al comparar las ecuaciones (2.9) y (2.10), encontramos que la ecuación de la constante de velocidad es:

$$k = \nu \cdot K \quad (2.11)$$

La frecuencia de vibración es:

$$v = \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (2.12)$$

La constante de equilibrio K puede expresarse en términos de la energía libre de activación estándar, ΔG :

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

Así obtenemos para la constante de velocidad:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (2.14)$$

Que destaca la energía libre de activación como la cantidad fundamental y no la energía de activación. La energía libre de activación puede expresarse:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.15)$$

De modo que:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

que se parece a la ecuación de Arrhenius, excepto que ΔH aparece en vez de E_a .

ΔH es la entalpía definida entre complejo activado y los reactivos, esta entalpía es llamada entalpía de activación. ΔS es la entropía, es la magnitud de aleatoriedad o desorden en un sistema, la diferencia de entropías entre reactivos y complejo activado es llamado Entropía de activación ΔS .

Con un arreglo matemático la expresión de la ecuación de Eyring se puede expresar así:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (2.17)$$

Si graficamos $\ln(k / T)$ versus $1/T$ encontramos que la pendiente es $= -\Delta H/R$. Usando el valor de la ordenada al origen podemos determinar ΔS .

$$y(\text{ordenada}) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.18)$$

En la cual: k_B = Constante de Boltzmann's = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J / K}$.

h = Constante de Plank = 6.6256×10^{-28} .

Si los valores E_a y ΔH son pequeños, la velocidad de reacción será rápida.

Si los valores E_a y ΔH son grandes, la velocidad de reacción será lenta.

Si el $\ln A$ es pequeño, corresponde a un valor muy negativo ΔS y da una velocidad de reacción lenta.

Si $\ln A$ es grande, corresponde a un valor positivo de ΔS y da una velocidad de reacción rápida

2.3. METODOLOGÍA TEÓRICA

2.3.1. Introducción

El creciente poder de cálculo de los ordenadores, la mejora de los algoritmos y el desarrollo de nuevos enfoques en los métodos de resolución numérica de ecuaciones de la mecánica cuántica permiten calcular y explorar las superficies de energía potencial con una gran precisión. Por lo tanto, es posible estudiar las reacciones químicas simulándolas en el ordenador.

Es posible entonces determinar la geometría de los reactivos, productos, o incluso estados de magnitudes transición, y cotejar sus energías relativas, permitiendo así el cálculo de diferentes termodinámicas y la comparación de las constantes de velocidad de reacción.

Los métodos de la química cuántica permiten también calcular diferentes propiedades electrónicas de sistemas moleculares, lo que proporciona un cierto grado de predicción o al menos racionalizar su reactividad. Este último punto se detalla más adelante.

2.3.2. Construcción de la superficie de energía potencial

Dos grandes métodos generales de la química cuántica permiten la construcción de la superficie de energía potencial asociada a una reacción química, o al menos parte de ella: los basados en la función de onda, y los que se basan en la densidad electrónica.

En esta tesis, se trabajó exclusivamente con métodos derivados de la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT), por lo cual se presenta el mismo a continuación, pudiendo recurrir a las siguientes referencias para los diferentes métodos de la química cuántica disponibles.[2-5]

2.3.3. Teoría de Funcional de la Densidad (DFT)

En este trabajo, todos los sistemas moleculares estudiados se modelaron usando la teoría del funcional de la densidad. De hecho, es un método de la química cuántica, que goza de gran popularidad. Es muy cercana a la de Hartree-Fock en el sentido de que es también un método monodeterminantal. No obstante, difiere del mismo, en que ofrece un tratamiento mucho mejor de la correlación electrónica. Además, tiene la ventaja de ser menos costoso en recursos de tiempo de cómputo.

2.3.3.1. Ecuación fundamental del DFT –

Para encontrar la densidad electrónica del estado fundamental, es necesario minimizar la energía electrónica con la restricción de la N representatividad para la densidad electrónica esta restricción puede resultar en:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N = 0 \quad (2-19)$$

El método de los multiplicadores de Lagrange puede ser tomado en cuenta. La ecuación a resolver es la:

$$\delta \left\{ E_{elec}^v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2-20)$$

Donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción.

La ecuación (3-25) conduce directamente a la ecuación fundamental del DFT:

$$\mu = \frac{\delta E_{elec}^v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2-21)$$

2.3.3.2. Los funcionales híbridos – Con el fin de mejorar aun mas los funcionales de la energía de intercambio-correlación, el modo de construirlos completamente ha sido modificado para dar origen a una nueva clase de funcionales que expresa la energía de intercambio como una fracción de la energía de intercambio exacta (que puede ser obtenido por el método Hartree-Fock a condición de reemplazar los orbitales de espín HF por los orbitales de espín KS) y una fracción de energía de intercambio DFT, de donde el nombre que les ha sido dado de funcionales híbridas. Tal mezcla encuentra su justificación en la teoría de la conexión adiabática [6-8], según la cual la energía de intercambio-correlación puede escribirse como:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \left(U_{ee}^\lambda[\rho] - J^\lambda[\rho] \right) d\lambda \quad (2-22)$$

donde λ es llamada parámetro de acoplamiento.

Cuando $\lambda=0$, no hay interacción entre los electrones del sistema y la energía de intercambio-correlación se resume a la energía de intercambio. Cuando $\lambda=1$, los electrones del sistema interactúan completamente entre ellos.

En una primera aproximación, uno puede considerar que la energía de intercambio- correlación depende linealmente del parámetro de acoplamiento λ . Muchos funcionales han sido desarrollados, ajustando el parámetro de acoplamiento λ de modo semiempírico.

El más utilizado actualmente es indudablemente el funcional B3LYP [20,21,14,15], utilizado en este trabajo, y definido de la forma siguiente:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta A_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (2-23)$$

donde los parámetros a, b y c son para ajustar en comparación con los datos experimentales.

En la actualidad, se utiliza en aproximadamente el 80% de los estudios de la química teórica

2.3.4. Superficie de energía potencial

Una vez construida la superficie de energía potencial por los métodos de la química cuántica, es conveniente de explorarla para obtener informaciones en cuanto a los mecanismos posibles para la reacción química de interés.

En realidad no es necesario construir completamente la superficie de energía potencial. Si nos basamos en la Teoría del estado de Transición, el conocimiento de ciertos puntos particulares son suficientes. Pero tenemos que ser capaces de identificarlos sobre la superficie de energía potencial.

2.3.4.1. Identificación de los puntos estacionarios

De acuerdo a la Teoría del estado de Transición, la constante de velocidad de una etapa elemental se deduce de la diferencia de energía entre el o los reactivos y el estado de transición. Hay que pues hallarse en situación de identificar sobre la superficie de energía potencial las posiciones relativas de los núcleos que corresponden a reactivos y las correspondientes a los estados de transición. Para eso, basta con conocer sus características topológicas:

- los reactivos son los mínimos globales o locales de la superficie de energía potencial,
- los estados de transición son los puntos de silla de orden 1 de la superficie de energía potencial.

Reactivos y estados de transición corresponden pues a un gradiente nulo de la superficie de energía potencial con respecto a las coordenadas nucleares. Por lo contrario, mientras que en el caso de un reactivo, la matriz hessiana de la energía potencial debe tener valores propios positivos, en el caso de un estado de transición, uno y sólo uno de estos valores propios debe ser negativo.

Los algoritmos de optimización de la geometría se utilizan para localizar estos dos tipos de puntos críticos sobre la superficie de energía potencial. Existen varios tipos, que pueden clasificarse en tres categorías:

- aquellos que solo utilizan la energía potencial,
- aquellos que utilizan la energía potencial y su gradiente,
- aquellos que utilizan la energía potencial, su gradiente y su matriz hessiana.

El algoritmo utilizado en este trabajo pertenece a la segunda categoría, y se basa en el principio se describe a continuación.

Sea una función f de varias coordenadas espaciales, representadas por la variable $\vec{x}$, y se busca un mínimo (local o global)

Cerca del conjunto de coordenadas $\vec{x}_0$, de acuerdo con el teorema de Taylor, la función f ser desarrollada de la siguiente manera:

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x}_0) + \nabla f(\vec{x}_0)'(\vec{x} - \vec{x}_0) + \frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{x}_0)' H_0(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (2-24)$$

donde H_0 es la matriz hessiana de f evaluada en $\vec{x}_0$.

Lo mismo:

$$\nabla f(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x}_0) + H_0(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (2-25)$$

La condición para que f presente un mínimo en x se escribe pues:

$$\vec{x} - \vec{x}_0 = -H_0^{-1} \nabla f(\vec{x}_0) \quad (2-26)$$

La función f y su gradiente son así evaluados en $\vec{x}_1 = \vec{x}_0 - H_0^{-1} \nabla f(\vec{x}_0)$

De nuevo la condición para que f presente un mínimo en $\vec{x}$ vecino de $\vec{x}_1$ se escribe:

$$\vec{x} - \vec{x}_1 = -H_1^{-1} \nabla f(\vec{x}_1) \quad (2-27)$$

donde H_1 es la matriz hessiana de f evaluada en $\vec{x}_1$

La función f y su gradiente son pues evaluadas en $\vec{x}_2 = \vec{x}_1 - H_1^{-1} \nabla f(\vec{x}_1)$, y así sucesivamente, k veces, hasta que $(\vec{x} - \vec{x}_k)$ y $\nabla f(\vec{x}_k)$ tengan valores lo suficientemente bajos para considerar que f presente un mínimo en $\vec{x}_k$.

El mismo método se puede adoptar para localizar un punto de silla de orden 1, siempre que la matriz hessiana de la energía potencial muestre desde el principio un valor propio negativo. Uno puede partir de una geometría cercana al del estado de transición.

Retendremos que un algoritmo de optimización de geometría generalmente conduce generalmente al punto que tiene las características topológicas buscadas, la más cercana a la geometría de partida.

2.3.4.2. Parámetros termodinámicos

Los métodos de la química cuántica descritos anteriormente conducen a una energía potencial nuclear del sistema que no tiene mucho sentido físico. En efecto los grados de libertad de traslación, de rotación y de vibración de los núcleos contribuyen a la energía total del sistema molecular. Por lo tanto hay que tenerlo en cuenta para tener acceso a una energía interna del sistema así como a su entalpía, su entropía y su energía libre. En efecto, en la fórmula de Eyring de la teoría del estado de transición, la constante de velocidad de una etapa elemental se expresa en función de la energía libre de activación.

Ante todo hay que evaluar la contribución de cada grado de libertad nuclear a la función de partición total del sistema. Este último es modelado como un rotor rígido y un oscilador armónico, de modo que las funciones de partición de traslación, rotación y vibración son las siguientes:

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m_{sistema} k_B T}{h^2} \right)^3 V \quad (2-28)$$

Donde $M_{sistema}$ es la masa total del sistema y V el volumen de un mol de gas.

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (2-29)$$

Donde I_1 , I_2 et I_3 son los tres momentos de inercia del rotor rígido y σ el orden de subgrupo de rotación en el grupo puntual de simetría del sistema.

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{3M-6} \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/2k_B T}} \quad (2-30)$$

Donde los ν_i son las frecuencias de vibraciones, que pueden ser obtenidas de la matriz hessiana de la energía potencial.

A continuación, basta con aplicar las fórmulas de la termodinámica estadística para derivar las diversas contribuciones a la termodinámica:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (2-31)$$

$$H = U + PV \quad (2-32)$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Q \quad (2-33)$$

$$G = H - TS \quad (2-34)$$

donde Q es la función de partición total del sistema.

3.3.4.3. Camino de reacción

Una vez que el estado de transición de una etapa elemental ha sido localizado sobre la superficie de energía potencial, puede ser interesante estudiar la evolución del sistema molecular para su transformación en productos a partir de los reactivos, por ejemplo su evolución a lo largo del camino de reacción. Esto puede por ejemplo permitir la identificación de un intermediario de reacción.

Uno se interesa en particular en el camino de reacción de energía mínima. En general, es obtenido en un sistema de coordenadas nucleares ponderado en masa. La coordenada de reacción asociada a este camino, ξ , es llamado coordenada de reacción intrínseca (IRC para Intrinsic Reaction Coordinate) [9], y responde a la ecuación siguiente:

$$\frac{d\vec{x}}{d\xi} = \frac{-\vec{\text{grad}} E_{\text{potencial}}}{\left| \vec{\text{grad}} E_{\text{potencial}} \right|} \quad (2-35)$$

donde $\vec{x}$ representa las coordenadas nucleares ponderadas en masa

Físicamente, el camino de reacción de energía mínima es el camino de reacción que debe seguir el sistema para llegar a producto desde los reactivos con una energía cinética nula. Baste decir que este camino está muy lejos de representar lo que sucede en la realidad. Sin embargo, es conceptualmente interesante determinarlo.

2.3.5. Modelos e Índices de Reactividad.

2.3.5.1. Introducción

El método del funcional de la densidad, permite construir la superficie de energía potencial asociada a una reacción química a través de los cálculos de la energía electrónica de un sistema molecular. Si los métodos teóricos permiten poner en evidencia que un camino de reacción es favorecido sobre otro, ellos no pueden ser racionalizados. Ahora bien, este último aspecto es fundamental si se quiere estar en condiciones de predecir la reactividad química. Se trata de encontrar una correlación entre la distribución electrónica y la reactividad. Es el desarrollo de la teoría de Hückel [10-13] en 1931 que marca el punto de partida de la modelización teórica de la reactividad. En el presente hay teorías que son ampliamente utilizadas por los químicos: la teoría de los orbitales de frontera, [14,15] y la generalización de Klopman [16] y Salem,[17] que derivan de la teoría de los orbitales moleculares y la teoría conceptual del funcional de la densidad. [18-20] En el centro de estos modelos se encuentra la energía de interacción entre los dos reactivos químicos que se aproximan el uno contra el otro y se perturban mutuamente. En ese sentido ellos se basan en el postulado de Hammond [21] y tienen como objetivo predecir el resultado de una reacción química a partir de las propiedades de los reactivos. Estos modelos nos conducen a la definición de diversos índices de reactividad, que pueden ser evaluados a partir de métodos de la química cuántica presentada.

2.3.5.2. Descriptores de reactividad.

La evaluación de la variación de energía corresponde a las derivadas parciales de los diferentes "funcionales de estado" del sistema. Estos son todos los descriptores naturales de la reactividad del sistema. Las notaciones y los nombres son presentados en las Tablas 2.3.1 y 2.3.2.

Tabla 2.3.1. Descriptores de reactividad provenientes del conjunto canónico

Conjunto canónico		
Expresión	Nombre	Número ecuación
$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = \mu$	Potencial químico [22]	(3-36)
$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v = \eta$	Dureza química [23]	(3-37)
$\left(\frac{\delta^3 E}{\partial^2 N \delta \delta(\vec{r})}\right) = \left(\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = f^{(2)}(\vec{r})$	Descriptor dual [24]	(3-38)
$\left(\frac{\delta^2 E}{\partial N \delta \delta(\vec{r})}\right) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = f(\vec{r})$	Función de Fukui [25]	(3-39)

Tabla 2.3.2. Descriptores de reactividad provenientes del conjunto gran canónico.

Conjunto gran canónico		
Expresión	Nombre	Número ecuación
$\left(\frac{\delta\Omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_\mu = \rho(\vec{r})$	Densidad electrónica	(3-40)
$\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2}\right)_v = -\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_v = -\frac{1}{\eta} = -S$	Blandura global [26]	(3-41)
$\left(\frac{\delta^2\Omega}{\partial\mu\delta v(\vec{r})}\right) = \left(\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\mu}\right)_v = -\left(\frac{\delta N}{\delta v(\vec{r})}\right)_\mu = \frac{f(\vec{r})}{\eta} = s(\vec{r})$	Blandura local	(3-42)
$\left(\frac{\delta^3\Omega}{\partial^2\mu\delta v(\vec{r})}\right) = \left(\frac{\partial s(\vec{r})}{\partial\mu}\right)_v = -\left(\frac{\delta S}{\delta v(\vec{r})}\right)_\mu = \frac{f^{(2)}(\vec{r}) - \frac{\gamma}{\eta}f(\vec{r})}{\eta^2} = s^{(2)}(\vec{r})$	Descriptor dual gran canónico [27]	(3-43)

2.3.5.3. Descriptores globales, locales y no locales.

Podemos clasificar los descriptores de reactividad reportados en las Tablas 3.1 y 3-2 según el grado de localidad a los que correspondan.

Así, μ , η , γ , N , S y $\frac{\gamma}{\eta^3}$ son magnitudes independientes del espacio.

Toman el mismo valor en todo punto del sistema al cual se remiten. Los calificamos de descriptores globales. Corresponden a la respuesta de una cantidad global a una perturbación global. Como tales pueden permitir describir conceptos químicos tales como la estabilidad o mejor la reactividad global de una molécula.

Alternativamente, $\rho(\vec{r})$, $f(\vec{r})$, $f^{(2)}(\vec{r})$, $s(\vec{r})$ y $\frac{1}{\eta^2}\left\{\frac{\gamma}{\eta}f(\vec{r}) - f^{(2)}(\vec{r})\right\}$ son

cantidades que dependen de la posición en el espacio. Sus valores difieren en cada punto del sistema que caracterizan. Estos descriptores de reactividad son llamados descriptores locales. Corresponden a una respuesta de una escala global a una perturbación local, o de una variable local a una perturbación global. Pueden informar sobre la diferencia de reactividad de dos sitios intra-o intermolecular. Son pues descriptores adaptados para describir la reactividad local.

Por último, $\chi_1(\vec{r}, \vec{r}')$, $\xi(\vec{r}, \vec{r}')$, $s(\vec{r}, \vec{r}')$, $\left(\frac{\delta s(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_\mu$ son las variables no-locales cuyo valor depende de dos puntos en el espacio. Su significado físico es difícil de

entender. Caracterizan la respuesta de una magnitud local, a una perturbación local.

2.3.5.4. Sentido físico.

Es importante comprender el sentido físico asociado a cada uno de estos descriptores para poder utilizarlos como indicador de estabilidad, de reactividad o selectividad.

2.3.5.4.1. El potencial químico – Dos definiciones diferentes pueden ser dadas para el potencial químico:

$$\mu = \left(\frac{\delta E_{elec}[\rho_0]}{\delta \rho} \right)_v = v(\vec{r}) + \left(\frac{\delta F_{HK}[\rho_0]}{\delta \rho} \right) \quad (2-44)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (2-45)$$

Es desde luego la segunda definición que es la que da su nombre, por analogía con el potencial químico dado por la termodinámica.

Podemos preguntarnos en que medida ambas definiciones son equivalentes, sobre todo si se tiene en cuenta el hecho de que según (2-44) el potencial químico esta perfectamente definido, mientras que según (2-45), no lo está.

Se trata de hecho de una aproximación, ya que según el primer teorema de Hohenberg-Kohn, la densidad electrónica y el potencial externo no son variables independientes.

La ecuación (2-36) proporciona información directa sobre el sentido físico que hay que dar al potencial químico y sobre su estrecha relación con el concepto de electronegatividad. En efecto, en 1961, Iczkowski y Margrave [28] definieron la electronegatividad χ como:

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (2-46)$$

Además según la ecuación (2-44) una expresión aproximada del potencial químico es la opuesta de la electronegatividad definida según Mulliken.[29]

Parece pues razonable de escribir:

$$\mu = -\chi \quad (2-47)$$

Esto demuestra que el potencial químico refleja la propensión de un sistema molecular para atraer a los electrones a la misma.

Sean dos sistemas moleculares A y B, con sus respectivos potenciales químicos μ_A y μ_B quienes entran en interacción. En la hipótesis que puedan intercambiar electrones con un potencial externo constante, la variación de energía del sistema total se escribe entonces como de primer orden:

$$\Delta E = \mu_A \Delta N_A + \mu_B \Delta N_B \quad (2-48)$$

donde ΔN_A y ΔN_B son la variación del número de electrones de A y B respectivamente. Para la conservación del número total de electrones:

$$\Delta N_A = -\Delta N_B = \Delta N \quad (2-49)$$

Lo que permite escribir:

$$\Delta E = (\mu_A - \mu_B) \Delta N \quad (2-50)$$

La interacción entre A y B es pues estabilizante a condición de que $(\mu_A - \mu_B)$ y ΔN sean de signos opuestos. Es decir, es la diferencia de potencial químico entre los dos sistemas, el motor de la transferencia de electrones, y el flujo de electrones se establece espontáneamente del sistema de potencial químico más grande (más bajo en electronegatividad) hacia el sistema de potencial químico más débil (más alto en electronegatividad). La transferencia cesa cuando los potenciales químicos de ambos sistemas se igualan, de acuerdo con el principio de igualación de las electronegatividades de Sanderson.[30]

La evaluación del potencial químico de los sistemas moleculares permite pues en cierta medida clasificarlos entre los ácidos o las bases de Lewis. Dado que el potencial químico es una cantidad negativa, un ácido de Lewis, que es un aceptador de electrones, debe tener un potencial químico muy negativo. A la inversa, una base de Lewis, que es un donante de electrones, debe tener un potencial químico próximo a cero.

2.3.5.4.2. La dureza química y la blandura global - Si se repite el ejemplo del párrafo precedente de dos sistemas A y B que interactúan, conduciendo así a la transferencia de una fracción de electrones a potencial externo constante, la variación de energía en el orden 2 se escribe:

$$\Delta E = (\mu_A - \mu_B) \Delta N + \frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B)(\Delta N)^2 \quad (2-51)$$

La fracción de electrones transferidos $\Delta N_{\text{transferidos}}$ es la que maximiza el cambio o variación de energía:

$$\Delta N_{\text{transferidos}} = \frac{\mu_A - \mu_B}{\eta_A + \eta_B} \quad (2-52)$$

Sabiendo que la dureza de un sistema molecular, es forzosamente positiva, resulta de la ecuación (2-52) que la dureza química puede ser vista como la *resistencia de un sistema molecular a la transferencia de electrones*, ya sea que se trate de una ganancia o de una pérdida. También se trata pues igualmente de una *medida de la estabilidad* [31] de una molécula en el sentido de que cuanto mayor es la resistencia a la transferencia de carga, menor será la posibilidad que tiene de producirse. Notaremos la analogía de la ecuación (2-52) con la ley de Ohm para la electricidad, si hacemos un paralelismo entre diferencia de potencial eléctrico y diferencia de potencial químico, entre corriente eléctrica y transferencia de electrones, y entre resistencia óhmica y dureza química.

Dada la relación que existe entre dureza química y blandura global (2-41), cuanto más elevada es la blandura global de un sistema molecular, se resiste menos a la transferencia de electrones, y por lo tanto es menos estable.

Se trata de estar vinculado con Principio de Dureza Máxima de Pearson (PMH por *Principle of Máximo Hardness*) que dice que parece existir una ley de la naturaleza según la cual las moléculas se organizan para ser lo más dura posible. Algunas justificaciones teóricas se han realizado en el marco del DFT. [32-36]

2.3.5.4.3 Las funciones de Fukui y la blandura local - La función de Fukui, definida por la ecuación (2-39), es un descriptor de reactividad central del DFT. Traduce la propensión de la densidad electrónica que se deforma en r bajo el efecto de una modificación del número de electrones del sistema. Informa sobre el modo más energéticamente favorable de modificar el número de electrones del sistema. [32]

Es corriente de distinguir el caso de una ganancia de electrones y el de una pérdida de electrones. Así f^+ es la respuesta de la densidad electrónica a una ganancia de electrones (o a un ataque nucleofílico) a un potencial externo constante, mientras que f^- es la respuesta a una pérdida de electrones (o a un ataque electrofílico) a un potencial externo constante. Los valores observados de f^+ y f^- son cantidades positivas. Así en el curso de una transferencia de electrones de un nucleófilo a un electrófilo, son los sitios del electrófilo (E) donde f^+ es el más grande y van a ver su densidad electrónica aumentada considerablemente y son los sitios del nucleófilo (Nu) donde f^- es el más grande y son quienes van a perder más densidad electrónica.

$$\Delta\rho_E(\vec{r}) = f_E^+(\vec{r})\Delta N_E \geq 0 \quad (2-53)$$

$$\Delta\rho_{Nu}(\vec{r}) = f_{Nu}^-(\vec{r})\Delta N_{Nu} \leq 0 \quad (2-54)$$

Así, la función de Fukui f^+ (f^-) permite diferenciar en el seno del mismo sistema molecular los sitios más aptos que reciben (o pierden) la densidad electrónica.

La blandura local es el equivalente en el conjunto gran canónico de la función de Fukui. Están conectados y surge que contienen la misma información local. En cambio, la blandura local contiene una información global que no está presente en la función de Fukui. La blandura local, resultado del conjunto gran canónico, es un descriptor de reactividad consistente en tamaño, al contrario de la función de Fukui, resultado del conjunto canónico. Por esta razón, si $f(\vec{r})$ y $s(\vec{r})$ pueden ser utilizadas de modo indiferente como índice de comparación intramolecular, preferiremos utilizar la blandura local como índice de comparación de nucleofilia o de electrofilia intermolecular.

2.3.5.4.4. Los descriptores dual canónico y gran canónico - El descriptor dual canónico [37] es definido como la diferencia entre las funciones de Fukui f^+ y f^- . Puede pues tomar valores positivos y valores negativos. Un sitio con un valor muy positivo del descriptor dual canónico corresponde a un sitio donde $f^+(\vec{r}) > f^-(\vec{r})$, por ej. un sitio más apto para recibir a la densidad electrónica que para ceder, o todavía más electrofílico que nucleofílico. A la inversa, un sitio con un valor muy negativo del descriptor dual canónico debe corresponder a un sitio más apto para ceder la densidad electrónica que para recibir, por ej.

más nucleofílico que electrofílico. Por último, un sitio con un valor del descriptor dual próximo de cero corresponde a un sitio tal que la capacidad de recibir y la de ceder de la densidad electrónica son equivalentes. Sin embargo tiene mucha importancia para caracterizar la reactividad de sistemas que son a la vez nucleófilos y electrófilos. La definición del descriptor dual gran canónico [27] es dada por la relación (2-43) donde todo indica que se conecta a la vez al descriptor dual canónico y a la función de Fukui.

Apoyándose en el hecho de que la hiperdureza generalmente toma valores muy inferiores a la dureza, [38] podemos considerar que el descriptor dual gran canónico y el descriptor dual canónico contienen la misma información local. Pero de la misma manera que la blandura local es un índice de reactividad consistente en tamaño al contrario de la función de Fukui, el descriptor dual gran canónico es consistente en tamaño en contraste del descriptor dual canónico. En el caso de un estudio comparativo de la reactividad de dos sistemas de tamaños diferentes, utilizaremos pues el descriptor dual gran canónico $s^{(2)}(\vec{r})$ más bien que el descriptor dual canónico $f^{(2)}(\vec{r})$ y solamente para una comparación intramolecular.

2.3.5.5. Otros índices de reactividad: nucleofílicos / electrofílicos

Poniendo de lado los descriptores de reactividad definidos como las derivadas parciales de la energía a diferentes órdenes en diferentes conjuntos, y que se podría cualificar de descriptores naturales, otros índices de reactividad han sido desarrollados en el curso del tiempo, para describir entre otros la nucleofilia y la electrofilia.

2.3.5.5.1. Reactividad Global

Podemos definir la electrofilia de un sistema molecular como su capacidad de unirse fuertemente a un grupo nucleofílico por transferencia de electrones.

Un electrófilo de potencial químico μ y de dureza η en contacto con un reservorio de electrones de potencial químico nulo aceptará electrones hasta que su potencial químico se haga también nulo, de acuerdo con el principio de igualación de electronegatividades de Sanderson. La cantidad necesaria de electrones para saturar el electrófilo pues es dada por:

$$\Delta\mu_{El} = -\mu_{El} = \eta_{El} \Delta N_{sat} \Leftrightarrow \Delta N_{sat} = -\frac{\mu_{El}}{\eta_{El}} \quad (2-55)$$

En respuesta a este flujo de electrones, la energía electrónica del electrófilo es estabilizada por una cantidad:

$$\Delta E_{El} = \mu_{El} \Delta N_{sat} + \frac{1}{2} \eta_{El} (\Delta N_{sat})^2 = -\frac{1}{2} \frac{\mu_{El}^2}{\eta_{El}} \quad (2-56)$$

La energía de estabilización es importante, más el sistema es electrofílico, de modo que una medida de la electrofilia de un sistema puede ser dada por: [39,40]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2-57)$$

ω es llamado "índice global de electrofilia". Se trata de una magnitud positiva. Cuanto más elevado es el valor de ω , el sistema es más electrofílico.

La pertinencia de esta magnitud como medida de la electrofilia ha sido demostrada experimentalmente por Maynard y colaboradores.[41]

Un buen electrófilo se asocia con un potencial químico muy bajo y / o una baja dureza químicos de, es decir, un ácido débil.

2.3.5.5.2. Reactividad local

Un sistema puede tener un cierto poder electrofílico global, pero esto no significa que todos los sitios de reacción constituyentes tienen la misma capacidad de recibir electrones, de allí la necesidad de definir un poder electrofílico local. En los párrafos precedentes, ha sido visto que los descriptores de reactividad local $f(r)$ y $s(r)$ informaban sobre la propensión de un sistema a deformar su densidad electrónica bajo el efecto de un cambio del número de electrones del sistema. La función de Fukui permite comparar la reactividad de diferentes sitios que pertenecen al mismo sistema, mientras que la blandura local es adaptada para comparar la reactividad de sitios que pertenece a sistemas de tamaños diferentes. Pues es relativamente intuitivo de proponer el índice que sigue para medir el poder electrofílico local de un sitio particular:[42]

$$\omega(\vec{r}) = \omega f(\vec{r}) \quad (2-57)$$

Este índice tiene en cuenta a la vez el poder electrofílico global del sistema, y la diferencia de reactividad de los diferentes sitios que lo constituyen.

Así, podemos definir cuatro índices locales de nucleofilia / electrofilia:

$$\omega^+(\vec{r}) = \omega f^+(\vec{r}) \quad (2-58)$$

$$\omega^-(\vec{r}) = \omega f^-(\vec{r}) \quad (2-59)$$

$$\omega^0(\vec{r}) = \omega f^0(\vec{r}) \quad (2-60)$$

$$\Delta\omega(\vec{r}) = \omega f^{(2)}(\vec{r}) \quad (2-61)$$

La información local es la misma que en $f^+(\vec{r})$, $f^-(\vec{r})$, $f^0(\vec{r})$ y $f^{(2)}(\vec{r})$. Sin embargo, porque tienen en cuenta la reactividad global del sistema, estos índices están más adaptados para comparar la reactividad de sitios que no pertenecen al mismo sistema. No obstante, al no ser consistentes en tamaño,

son menos adecuados que: $s^+(\vec{r})$, $s^-(\vec{r})$, $s^0(\vec{r})$ y $\frac{1}{\eta^2} \left\{ \frac{\gamma}{\eta} f(\vec{r}) - f^{(2)}(\vec{r}) \right\}$.

2.3.5.6. Evaluación de los índices de reactividad

En este párrafo van a ser explicados los diferentes modos de evaluar los descriptores de reactividad definidos en este capítulo a partir del resultado de un cálculo DFT efectuado según el método Khon-Sham.

2.3.5.6.1. Índices Globales

El potencial químico μ y la dureza η son los dos descriptores globales a partir de los cuáles pueden ser evaluados otros índices globales como la blandura global. S o el índice global de electrofilia ω . Son definidos por las ecuaciones (2-36) y (2-37) y pueden ser evaluarlos a partir de tres tipos de cálculo DFT efectuados al mismo potencial externo, por ej. para la misma geometría.

$$\mu = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) = \frac{1}{2}(E[N+1, v] - E[N-1, v]) \quad (2-62)$$

$$\eta = (E[N+1, v] - 2E[N, v] + E[N-1, v]) \quad (2-63)$$

Es posible obtener expresiones aproximadas a partir de un solo cálculo DFT, al costo de una aproximación basada en el teorema de Koopmans:

$$A \approx -\varepsilon_{LUMO} \quad (2-64)$$

$$I \approx -\varepsilon_{HOMO} \quad (2-65)$$

Donde ε_{LUMO} y ε_{HOMO} son respectivamente la energía del orbital de Kohn-Sham el más bajo vacante y el más alto ocupado.

El potencial químico y la dureza pueden ser ahora evaluados gracias a las expresiones siguientes:

$$\mu \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO}[N, v] + \varepsilon_{HOMO}[N, v]) \quad (2-66)$$

$$\eta \approx (\varepsilon_{LUMO}[N, v] - \varepsilon_{HOMO}[N, v]) \quad (2-67)$$

Sin embargo, hay que ser conscientes del hecho de que estas expresiones no tienen en cuenta la relajación orbital que se produce cuando el sistema recibe o cede un electrón. Además, teniendo en cuenta la definición del orbital de Kohn-Sham, la aproximación de Koopmans [43] no es buena con los orbitales Hartree-Fock

2.3.5.6.2. Índices locales

A partir de las densidades electrónicas del sistema a N , $N+1$, y $N-1$ electrones, es posible tener accesos a las funciones de Fukui, y de ahí a las blanduras locales, a los poderes electrofílicos local y a los descriptores duales canónicos y gran canónicos.

2.3.5.6.2.1 Índices locales condensados sobre los átomos

Si los índices locales tales, como ellos han sido definidos hasta ahora tienen esto, que conceptualmente satisfacen, que toman un valor diferente en cada punto del espacio, puede ser interesante desde un punto de vista práctico de poder asociar un valor, a cada sitio de reacción para permitir una comparación cuantitativa, aunque esto implica forzosamente una pérdida de información. Hablamos entonces de índices condensados. Esto necesita la definición de un átomo en una molécula.

$$f_k^+[N,v] = p_k[N+1,v] - p_k[N,v] \quad (2-68)$$

$$f_k^-[N,v] = p_k[N,v] - p_k[N-1,v] \quad (2-69)$$

$$f_k^0[N,v] = \frac{1}{2}(p_k[N+1,v] - p_k[N-1,v]) \quad (2-70)$$

donde $p_k[N,v]$, $p_k[N+1,v]$ y $p_k[N-1,v]$ son respectivamente la población electrónica del átomo k en el sistema de N , $N+1$ y $N-1$ electrones.

Según el tipo de población utilizado (Mulliken, Hirschfeld, natural, u otro) diferentes valores son obtenidos para los índices condensados de Fukui.

A partir de los índices condensados de Fukui, evidentemente es posible construir los índices condensados correspondientes a otros descriptores locales de reactividad (blanduras locales, poderes electrofílicos locales, descriptores duales).

2.3.5.7. Perfiles de reacción

Paralelamente a la evaluación de los descriptores de reactividad a principios de reacción, también puede ser interesante trazar la evolución de los índices en el curso de la reacción, con el fin de estudiar ciertas leyes de comportamiento. Hablamos entonces de perfiles de reacción. El camino de reacción a lo largo del cual se realiza el estudio, es un camino de mínimo de energía, y la coordenada de reacción asociada es llamada coordenada intrínseca de reacción (IRC por *Intrinsic Reaction Coordinate*).[9]

Referencias

- [1] M. V. Pinna, I. Braschi, S. Blasioli, C. E. Gessa. A. Pusino. 2008. Hydrolysis and Adsorption of Cyhalofop-Butyl and Cyhalofop-Acid on Soil Colloids. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 5273–5277
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory , Dover Publications, New York, 1996
- [3] J. Andrés, J. Bertran (eds.), Theoretical and computational chemistry : Foundations, methods and techniques, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2007
- [4] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd, 2007
- [5] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989.
- [6] J. Harris, R. O. Jones. 1974 The surface energy of a bounded electron gas, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 4, 1170-1186.
- [7] O. Gunnarson, B. T. Lundqvist. 1976. Exchange correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density functional formalism, *Phys. Rev. B*, 13, 4274-4298.
- [8] J. Harris. 1984. Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory », *Phys. Rev. A*, 29, 1648-1659.
- [9] K. Fukui. 1981. The path of chemical reactions – The IRC approach. *Acc. Chem. Res.*, 14, 363-368.
- [10] E. Hückel. 1931. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Zeits. f. Physik*, 70, 204-286.
- [11] E. Hückel. 1931. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Zeits. f. Physik*, 72, 310-337.
- [12] E. Hückel. 1932. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen III. *Zeits. f. Physik*, 76, 628-648.
- [13] L. Pauling, G. W. Wheland, 1933. The nature of the chemical bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. *J. Chem. Phys.*, 1, 362-374.
- [14] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu. 1952. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 20, 722-725.

- [15] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu. 1954. Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic and Other Conjugated Molecules. *J. Chem. Phys.*, 22, 1433-1442.
- [16] G. Klopman. 1968. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223-234.
- [17] L. Salem. 1968. Intermolecular Orbital Theory of the Interaction between Conjugated Systems. I. General Theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 543-552.
- [18] R. G. Parr, W. Yang. 1995. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 701-728.
- [19] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. 2003. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.*, 103, 1793-1873.
- [20] H. Chermette. 1999. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comp. Chem.*, 20, 129-154.
- [21] G. S. Hammond. 1955. A correlation of reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 334-338.
- [22] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke. 1978. Electronegativity: The density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, 68, 3801-3807.
- [23] R. G. Parr, R. G. Pearson. 1983. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512-7516.
- [24] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé. 2005. New dual descriptor for chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 109, 205-212.
- [25] R. G. Parr, W. Yang. 1984. Density functional-approach to the frontier-electron theory of chemical-reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4049-4050.
- [26] W. Yang, R. G. Parr. 1985. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 82, 6723-6726.
- [27] P. W. Ayers, C. Morell, F. De Proft, P. Geerlings. 2007. Understanding the Woodward-Hoffmann rules by using changes in electron density. *Chem. Eur. J.*, 13, 8240-8247.
- [28] R. P. Iczkowski, J. L. Margrave. 1961. Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3547-3551.
- [29] R. S. Mulliken. 1932. A new electroaffinity scale: together with data on valence states and on ionization potential and electron affinities. *J. Chem. Phys.*, 2, 782-793.

- [30] R. T. Sanderson. 1951. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. *Science*, 114, 670-672.
- [31] R. G. Pearson. 1987. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J. Chem. Educ.*, 64, 561-567
- [32] P. W. Ayers, « The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons », *J. Math. Chem.* 2008, 43, 285-303.
- [33] Z. Zhou et R. G. Parr, « New measures of aromaticity – absolute hardness and relative hardness », *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7371-7379.
- [34] R. G. Parr et P. K. Chattaraj, « Principle of Maximum Hardness », *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1854-1855.
- [35] R. G. Parr et J. L. Gazquez, « Hardness functional », *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 3939-3940.
- [36] J. L. Gazquez, A. Martinez et F. Mendez, « Relationship between energy and hardness differences », *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4059-4063.
- [37] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé. 2006. Theoretical support for using the Delta f(r) descriptor. *Chem. Phys. Lett.*, 425, 342-346.
- [38] B. Roux, T. Simonson. 1999. Implicit solvent models. *Biophys. Chem.*, 78, 1-20.
- [39] R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu. 1999. Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1922-1924.
- [40] P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy. 2006. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.*, 106, 2065-2091.
- [41] A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell. 1998. Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density functional theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95, 11578-11583.
- [42] P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar. 2003. Philicity : A unified treatment of chemical reactivity and selectivity. *J. Phys. Chem. A*, 107, 4973-4975.
- [43] T. Koopmans. 1934. Über die zuordnung von wellen funktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atom. *Physica*, 1, 104-113.

3 ESTUDIOS EXPERIMENTALES.	III.1
3.1 SOLUCIONES DE TRABAJO.	III.1
3.1.1 Soluciones de éster n-butil cyhalofop (CB).	III.1
3.1.2 Soluciones de 2,4D.	III.1
3.2 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.	III.2
3.2.1 Ester n-butil cyhalofop.	III.2
3.2.2 Acido Cyhalofop (CyA).	III.3
3.2.3 Acido 2,4-diclorofenoxi acético.	III.3
3.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN.	III.4
3.3.1 Ester de n-butil cyhalofop.	III.4
3.3.2 Acido 2,4-diclorofenoxi acético.	III.5
3.4. REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN.	III.7
3.4.1 Descomposición del herbicida Ester de n-butil cyhalofop	III.7
3.4.1.1 Influencia del pH en la Descomposición del herbicida éster de n-butil cyhalofop.	III.10
3.4.1.2 Influencia de la temperatura en la Descomposición del éster de n-butil cyhalofop.	III.11
3.4.2 Descomposición del Ácido Cyhalofop.	III.13
3.4.2.1 Influencia del pH en la Descomposición del Ácido Cyhalofop...	III.14
3.4.3 Descomposición del herbicida 2,4 D	III.16
3.4.3.1 Influencia de la Temperatura en la Descomposición del herbicida 2,4 D	III.20
3.4.3.2 Influencia del pH en la Descomposición del herbicida 2,4 D	III.23
3.4.3.3 Influencia del agregado de sales en la Descomposición del herbicida 2,4 D	III.23
3.4.3.4 Tiempo de vida media en la descomposición del herbicida 2,4D	III.26
3.5 DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	III.28
3.5.1 Mecanismos de reacción	III.28
3.5.1.1 Mecanismo de reacción del éster de n-butil cyhalofop	III.28
3.5.1.2 Mecanismo de reacción del ácido cyhalofop.	III.31
3.5.1.3 Mecanismo de reacción del 2,4D.	III.32
3.5.2 Factores que influyen sobre la reactividad	III.34
3.5.2.1 Polarización interna de moléculas.	III.34

3.5.2.2 Efecto de los sustituyentes en la reactividad.....	III.34
3.5.2.3 Influencia del pH.....	III.36
3.5.2.4 Influencia del agregado de sales.....	III.39
Referencias	III.40

3 ESTUDIOS EXPERIMENTALES.

3.1 SOLUCIONES DE TRABAJO.

3.1.1 Soluciones de éster n-butil cyhalofop (CB).

Las soluciones de trabajo fueron preparadas con una concentración inicial de éster n-butil cyhalofop de 0,01 ppm. En la Tabla 3.1 se presentan las proporciones de agua de red y agua destilada utilizadas y los valores de pH obtenidos.

Tabla 3.1 Soluciones de trabajo de CB.

Solución N°	Vol. H ₂ O dest. [mL]	Vol. H ₂ O de red [mL]	pH
1	20	80	6,02
2	30	70	5,68
3	50	50	4,97
4	70	30	4,68
5	100	0	4,22

3.1.2 Soluciones de 2,4D.

Las soluciones de trabajo fueron preparadas con una concentración inicial de 2,4D de 200ppm. En la Tabla 3.2 se presentan las proporciones de agua de red y agua destilada utilizadas y los valores de pH obtenidos.

Tabla 3.2 Soluciones de trabajo de 2,4D.

Solución N°	Vol. H ₂ O dest. [mL]	Vol. H ₂ O de red [mL]	pH
1	200	0	4,74
2	160	40	5,75
3	130	70	6,33
4	100	100	6,59
5	40	160	6,81
6	0	200	6,95

3.2 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.

3.2.1 Ester n-butil cyhalofop.

En este trabajo se eligió como técnica de detección la espectrofotometría UV-Vis, para ponerla a punto para determinar herbicidas fenoxiácidos en forma cuantitativa en muestras de interés ambiental, ya que es una técnica de bajo costo. En la Figura 3.1 se muestra el espectro UV-Vis experimental del CB en agua dentro del rango de concentración estudiado (1×10^{-4} a 5×10^{-4} ppm), donde pueden observarse dos bandas de absorción con máximos a 224, y 289 nm, las mismas son asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. [1]

Se observó que con la dilución de las soluciones los máximos permanecen en la misma posición incrementándose el máximo del pico con el aumento de la concentración de los estándares y todas cumplen con la ley de Lambert-Beer. (Figura 3.4)

El espectro UV electrónico calculado por TD-DFT con la estructura más estable, coincide con el obtenido experimentalmente, presentando las bandas a 224, y 280 nm, coincidiendo con la mismas transiciones. Los cálculos TD-DFT fueron realizados con el Gaussian03 y teniendo en cuenta el efecto del solvente a través del método PCM.

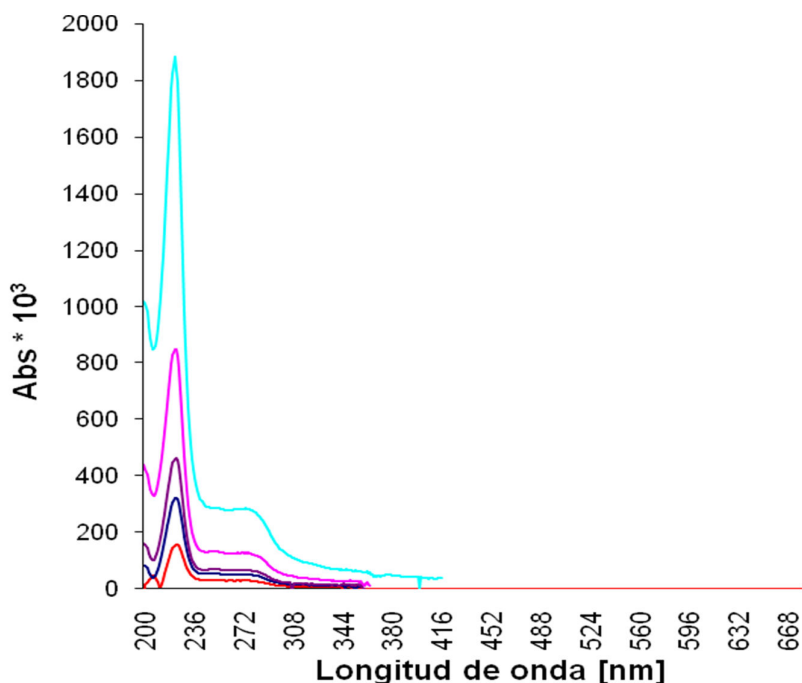


Figura 3.1. Espectro UV-Vis del CB en las siguientes concentraciones: 100×10^{-4} ppm; 5×10^{-4} ppm; 3×10^{-4} ppm; 2×10^{-4} ppm; 1×10^{-4} ppm.

3.2.2 Acido Cyhalofop (CyA).

En la Figura 3.2 se presenta el espectro UV-Vis del ácido cyhalofop obtenido según se describió en el punto 2.1.3 de la metodología experimental, en el rango de concentración de 2×10^{-3} a 4×10^{-2} ppm. Se observó al igual que su éster, que con la dilución de la solución los máximos permanecen en la misma posición. Se estudio el espectro UV-Vis del CyA porque se necesitaba conocer sus máximos de absorción para comprender la degradación química del CB.

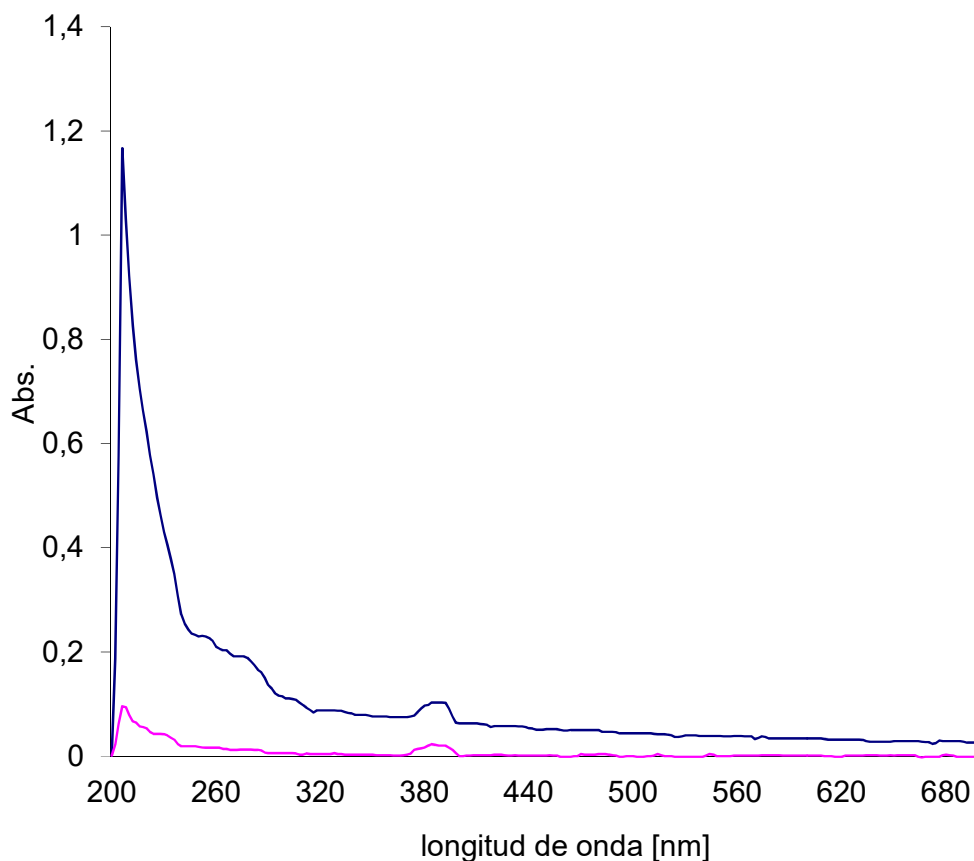


Figura 3.2. Espectro UV-Vis del CyA.

3.2.3 Acido 2,4-diclorofenoxi acético.

En las soluciones de 2,4D el espectro UV experimental dentro del rango de concentraciones estudiado (40 a 200 ppm) presenta tres bandas de absorción con máximos a 200, 228 y 280 nm, siendo las mismas asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. [2]. Figura 3.3.

El espectro UV electrónico calculado por TD-DFT con la estructura más estable, coincide con el obtenido experimentalmente, presentando las bandas a 202, 223, y 280 nm y corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Al igual que con el CB, los cálculos fueron realizados con el Gaussian03 con el

funcional B3LYP y la base 6-311G**, incluyendo el efecto del solvente que es el agua con el método PCM.

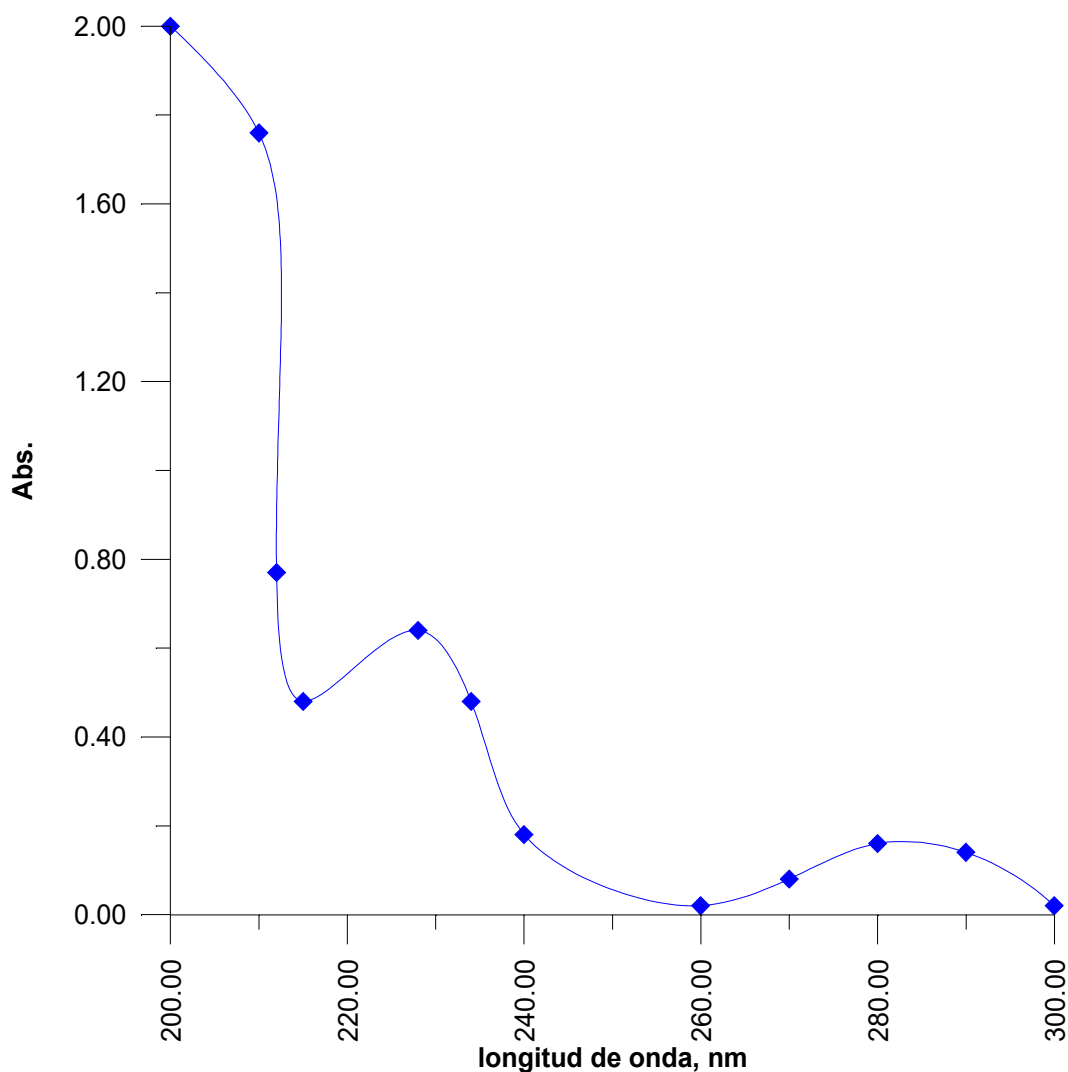


Figura 3.3. Espectro UV-Vis del 2,4D 200 ppm

3.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN.

3.3.1 Ester de n-butil cyhalofop.

En la Figura 3.4 se presenta la curva de calibración obtenida para las soluciones patrones de éster n-butil cyhalofop. Se verifica que cumple con la ley de Lambert-Beer ($R^2 = 0,997$) en el rango de concentraciones de trabajo (1×10^{-4} a 5×10^{-4} ppm). Si bien se realizó el estudio de la degradación química a diferentes pH en la Figura 3.4 solo se muestra la curva de calibración para el pH= 4,22.

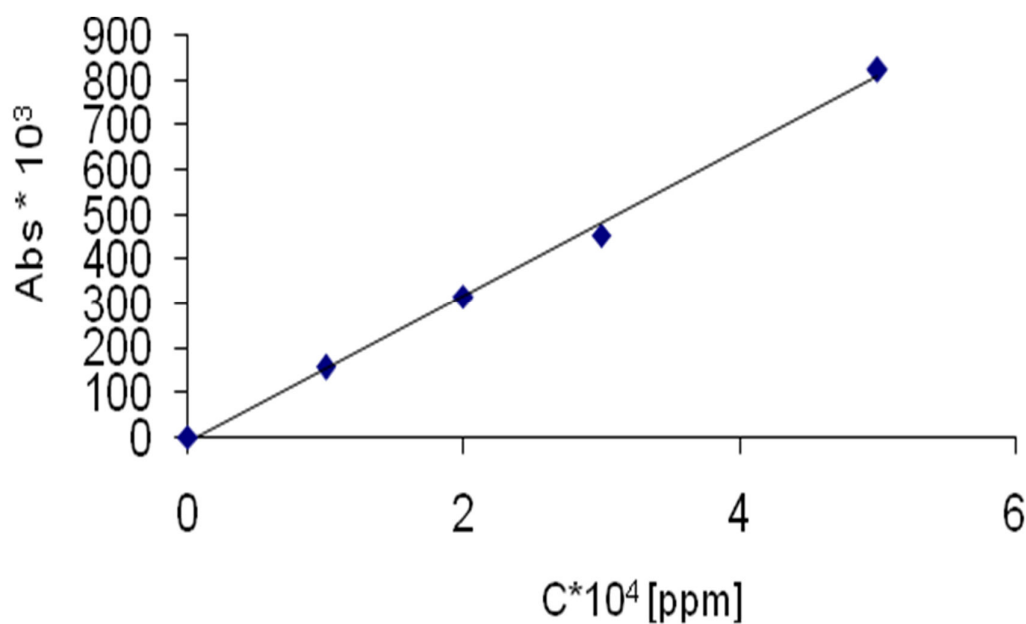


Figura 3.4. Curva de calibración del CB para pH 4,22.

3.3.2 Ácido 2,4-diclorofenoxi acético.

En la Figura 3.5 se presentan las curvas de calibración obtenidas para cada una de las soluciones de 2,4 D a cada pH de trabajo. Se verifica que todas cumplen con la ley de Lambert-Beer ($R^2 = 0,997$) en el rango de concentraciones de trabajo (40, 60, 100 y 200 ppm). Este pesticida como se considera la estructura patrón de los herbicidas fenoxiácidos ha sido estudiada con mayor profundidad y detenimiento.

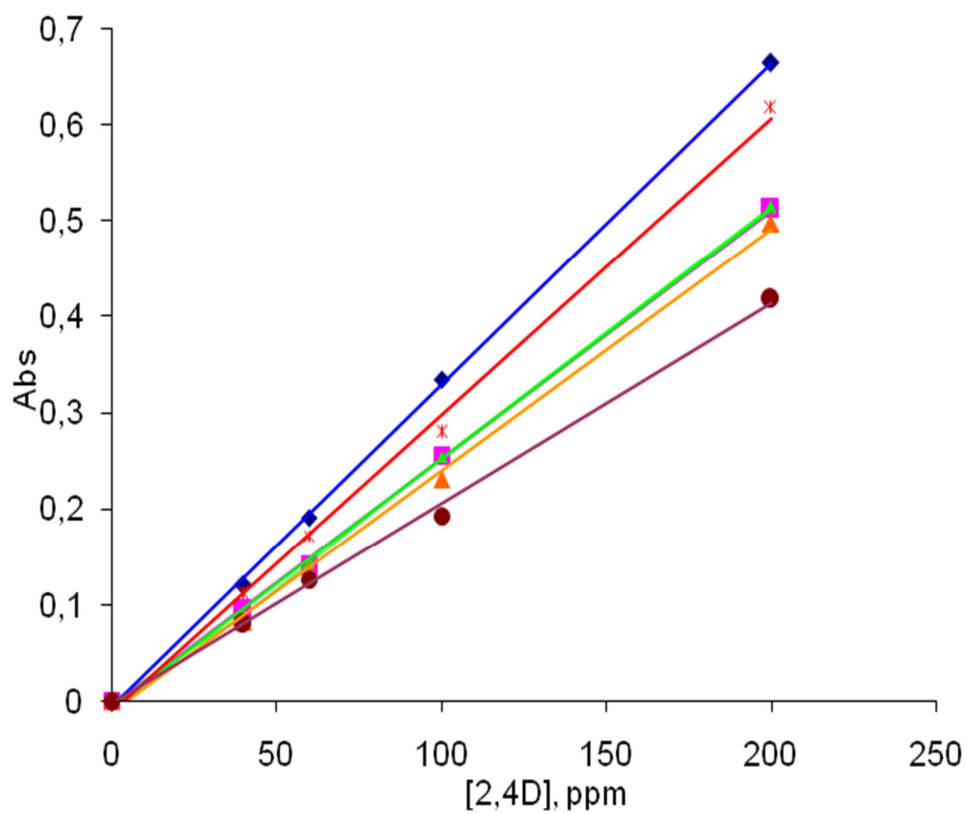


Figura 3.5. Curvas de calibración del 2,4-D.

◆ pH 4,74 ■ pH 5,75 ▲ pH 6,33 ▼ pH 6,59 × pH 6,81 ● pH 6,95

3.4. REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN.

Los valores de absorbancia y concentración obtenidos en todas las experiencias realizadas para cada herbicida estudiado son presentados en el ANEXO RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.4.1 Descomposición del herbicida Ester de n-butil cyhalofop

En las figuras 3.6 se muestra la representación gráfica de los valores de concentración en función del tiempo para la reacción de descomposición del herbicida éster de n-butil cyhalofop de concentración inicial $1,3 \times 10^{-2}$ ppm a distintos pH y $36,5^{\circ}\text{C}$.

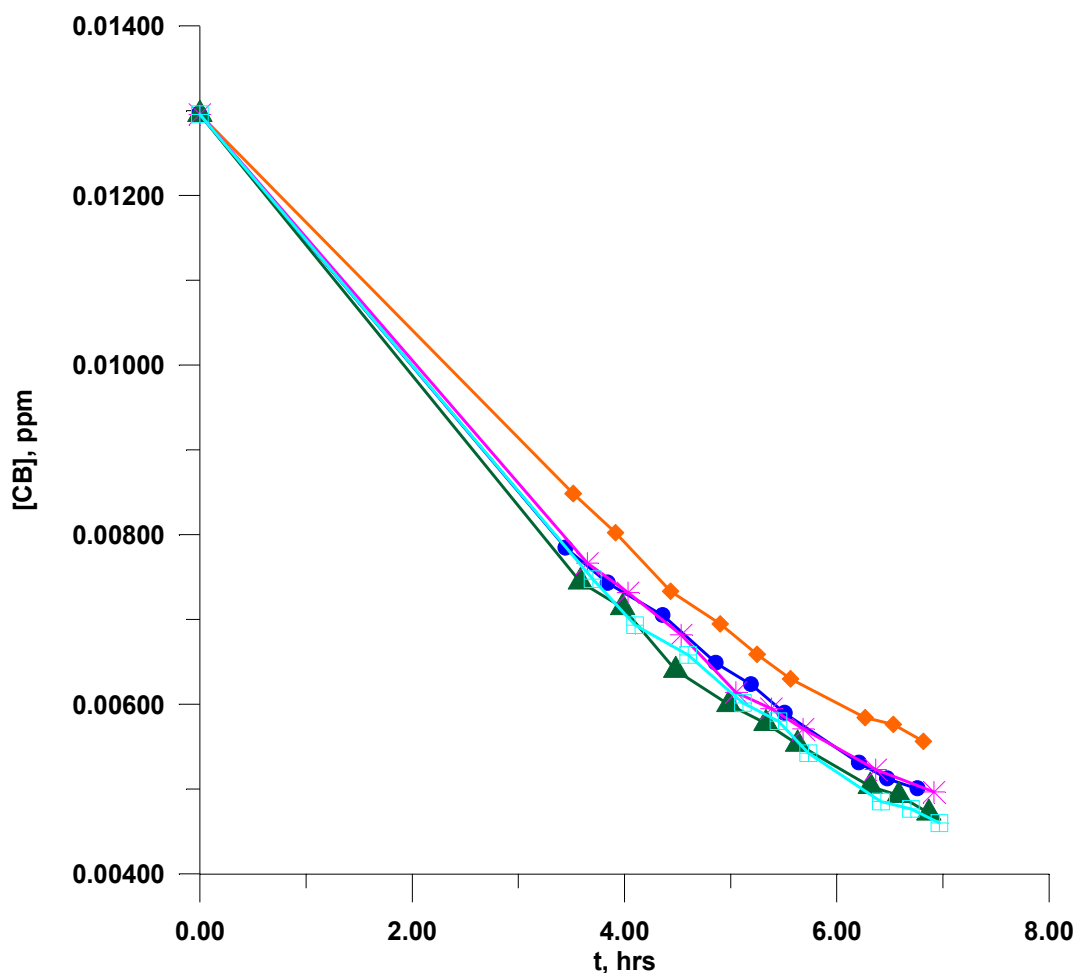


Figura 3.6. Representación gráfica de concentración de CB vs t a $36,5^{\circ}\text{C}$.

● pH 6,02; ◆ pH 5,68; ▲ pH 4,97; ✱ pH 4,68; □ pH 4,22

De la Figura 3.6 se desprende en general que a pH ácido la descomposición se enlentece con el aumento del mismo hasta que llega un pH alrededor de 5,68 en el que se invierte ese comportamiento (6,02). Esto podría deberse a la

pérdida del carácter ácido del CB. Más adelante esto se corrobora, con otro tratamiento de los datos obtenidos.

Para los diferentes valores de pH de trabajo se observa en la Figura 3.7, el decaimiento del reactivo a 222 nm CB y la formación del producto a 208 nm correspondiente al ácido cyhalofop.

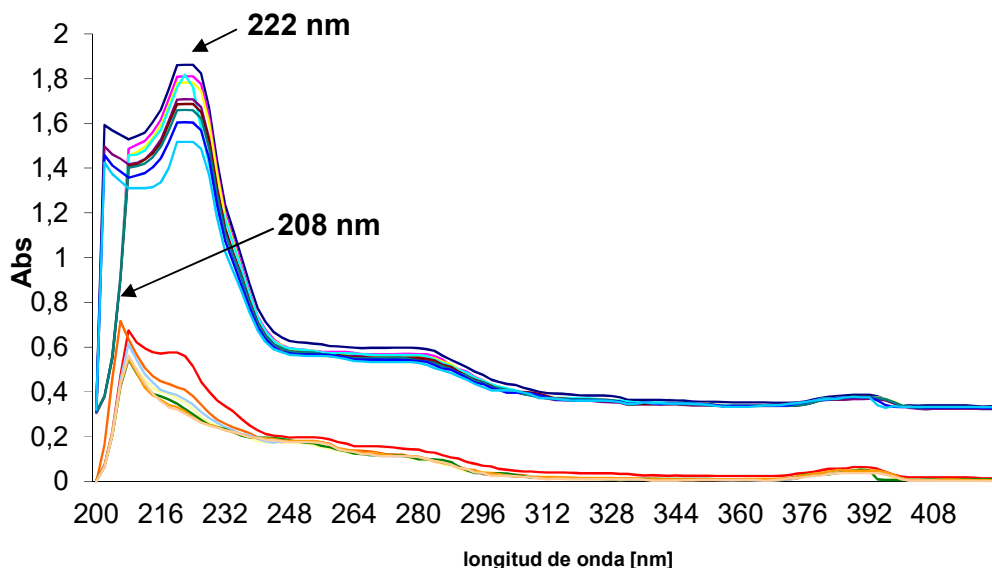


Figura 3.7. Espectro UV-Vis de la cinética CB de $1,3 \times 10^{-2}$ ppma $36,5^{\circ}\text{C}$ y pH 4,22.

La representación gráfica del $\ln [\text{CB}]$ en función del tiempo a los distintos pH de trabajo y a la temperatura de $36,5^{\circ}\text{C}$, puede visualizarse en la Figura 3.8.

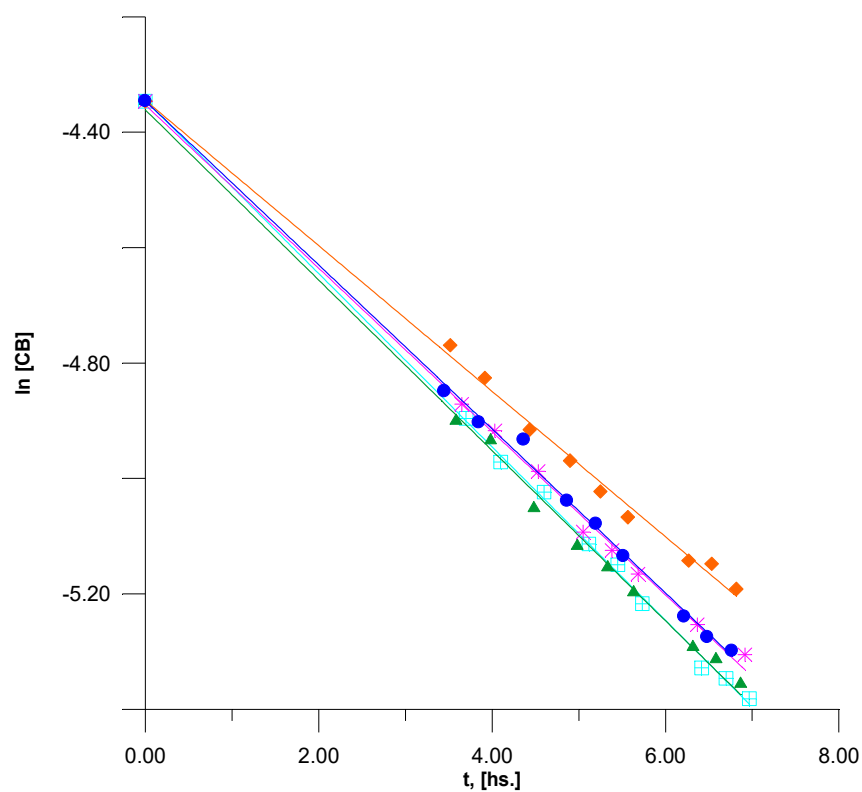


Figura 3.8. Representación gráfica de concentración de $\ln[CB]$ vs t a $36,5^{\circ}\text{C}$.

● pH 6,02; ◆ pH 5,68; ▲ pH 4,97; * pH 4,68; □ pH 4,22

La linealidad de la representación gráfica de $\ln[CB]$ en función del tiempo nos indica que la descomposición del herbicida éster de *n*-butil cyhalofop en agua sigue una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones de ca. 50 %, a $36,5^{\circ}\text{C}$ en el rango de pH 4,22 a 6,02.

3.4.1.1 Influencia del pH en la Descomposición del herbicida éster de n-butyl cyhalofop

A fin de analizar la influencia del pH en la descomposición del herbicida éster de n-butyl cyhalofop se procedió a graficar los valores de logaritmo decimal (log) de las constantes de velocidad de reacción en función del pH que se muestran en la Tabla 3.1. [3]

Tabla 3.1. Valores de constante de velocidad y tiempo de vida media a 36,5°C obtenidos a diferentes pH.

pH	k [dias ⁻¹]	Log k	t _{1/2} [dias]
4,22	3,6168	0,5583	0,19
4,68	3,3000	0,5185	0,21
4,97	3,0720	0,4874	0,23
5,68	2,7600	0,4409	0,25
6,02	3,4080	0,5325	0,20

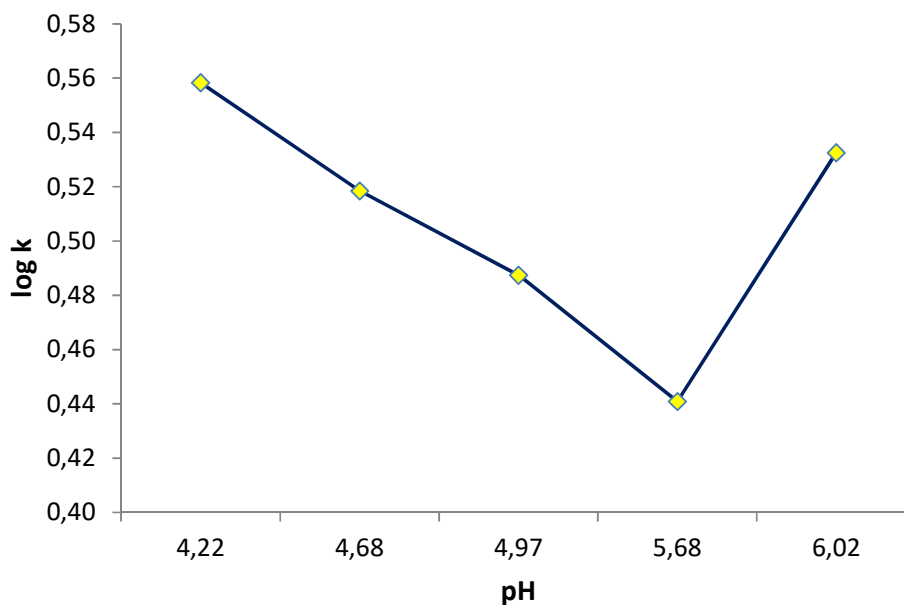


Figura 3.9. Representación gráfica del log k en función del pH.

Como se observa en la Figura 3.9 las constantes de velocidad de reacción del herbicida éster de n-butyl cyhalofop a 36,5°C decaen con el aumento del pH hasta llegar a un mínimo alrededor de pH de 5,68 para luego aumentar. Este comportamiento indica que hay una reacción de hidrólisis propiamente dicha con influencia del pH. No hay una descomposición del producto de hidrólisis el CyA, hasta el tiempo final estudiado.

3.4.1.2 Influencia de la temperatura en la Descomposición del éster de n-butil cyhalofop.

En la tabla 3.2 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 éster de n-butil cyhalofop en el rango de temperaturas de 31 a 50 °C ya un mismo pH 4,22. A partir de estos datos podemos calcular los parámetros cinéticos según la teoría de Arrhenius y la teoría de Eyring y poder dar un comportamiento de la descomposición.

Tabla 3.2. Valores de los logaritmos de las constantes de velocidad en función de las temperaturas absoluta.

t [°C]	T [K]	1/T [K ⁻¹]	K*10 ⁵ [s ⁻¹]	ln k	ln (k/T)
31,0	304,15	0,00328785	3,67	-10,2136	-15,9312
36,5	309,65	0,00322945	4,19	-10,0812	-15,8166
42,0	319,15	0,00313332	5,33	-9,8389	-15,6046
50,0	323,15	0,00309454	6,00	-9,7212	-15,4993

Para observar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, los valores obtenidos fueron graficados y ajustados por regresión lineal. La Figura 3.10 representa el comportamiento de Arrhenius y responde a la ecuación 1;

$$\ln k = -1,89 \pm 0,05 - 2534,00 \pm 1,5/T \quad (1)$$

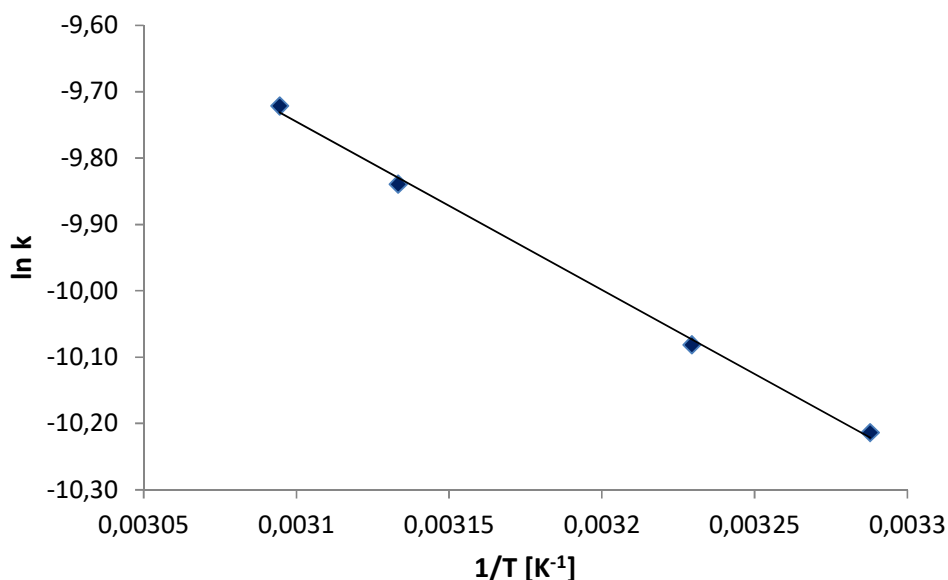


Figura 3.10. Grafica de Arrhenius de herbicida éster de n-butil cyhalofop en el rango de temperaturas de 31 a 50 °C y pH 4,22.

El bajo valor de la Energía de activación $4,99 \text{ Kcal mol}^{-1}$ estaría indicando que se trata de una reacción sencilla y fácil de producirse, y coincide con los bajos tiempos de vida media de este herbicida. También indica que el estado de transición estaría solvatado disminuyendo así la barrera de activación. Esto se corroboraría con el valor de entropía que se determina más adelante.

Graficando los valores de logaritmo de la relación de la constante de velocidad sobre la temperatura en función de la inversa de la temperatura absoluta que se presentan en la Tabla 3.2, se obtienen los parámetros de Eyring,

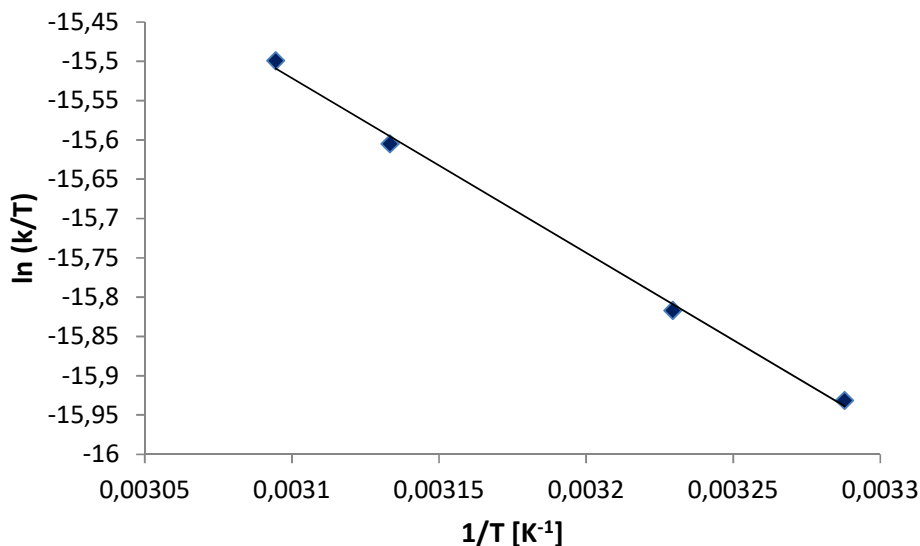


Figura 3.11. Representación gráfica de la ecuación de Eyring del éster de n-butil cyhalofop en el rango de temperaturas de 31 a 50 °C y pH 4,22.

La entalpía de activación y la entropía de activación del CB en medio acuoso se calcularon dando los siguientes valores $\Delta H^\ddagger = 4,37 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -64,37 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. Como estamos en solución la entalpía nos da una idea de la barrera de activación, y llegamos a la misma conclusión cuando analizamos Arrhenius, que es una reacción que ocurre fácilmente. Pero lo más importante es el gran valor negativo de la entropía que nos indica que el estado de transición se encuentra ordenado y solvatado, facilitando así la reacción. Esto nos permite postular que el solvente es relevante en la reacción.

Los bajos valores en los parámetros cinéticos obtenidos podrían indicar que la degradación del CB en una primera etapa llegaría a formar el CyA y no productos de degradación como los derivados diclorofenoles y ácidos glicólicos al menos en los tiempos de reacción estudiados.

3.4.2 Descomposición del Ácido Cyhalofop.

En la figura 3.12 se presenta el espectro UV-Vis para la cinética del ácido Cyhalofop (CyA) a una concentración de $1,5 \times 10^{-2}$ ppm a $36,5^{\circ}\text{C}$ y pH 5,68. Se observa el decaimiento del reactivo a 208 nm.

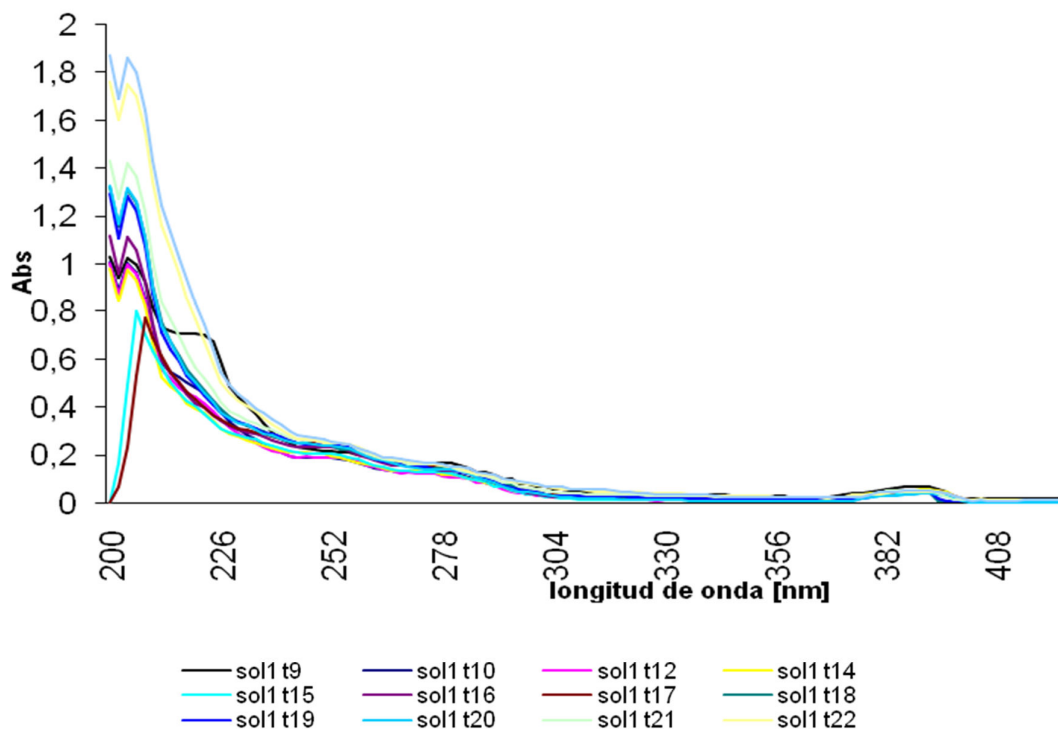


Figura 3.12. Espectro UV-Vis cinética CyA a una concentración de $1,5 \times 10^{-2}$ ppm, $36,5^{\circ}\text{C}$ y pH 5,68 a diferentes tiempos de reacción.

Para observar el comportamiento del CyA, en las Figuras 3.13 se muestra la representación gráfica del $\ln \text{Abs}$ a 208 nm correspondiente al CyA en función del tiempo a los distintos pH de trabajo y a 42°C .

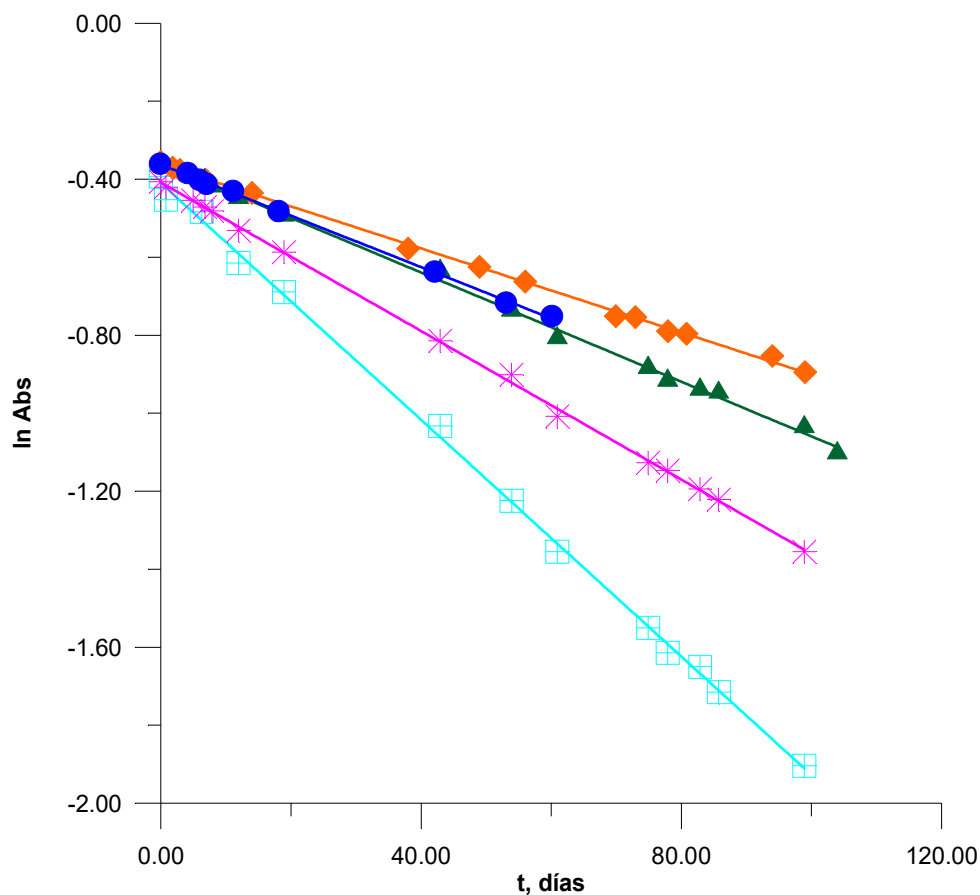


Figura 3.13. Gráfica de cinética de primer orden a 42°C y distintos pH de trabajo ● pH 6,02; ◆ pH 5,68; ▲ pH 4,97; ✱ pH 4,68; □ pH 4,22

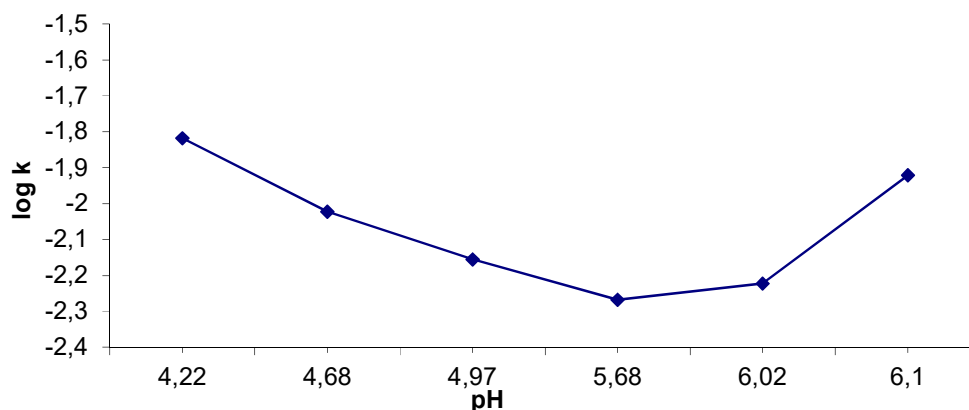
La linealidad de la representación gráfica de $\ln$ absorbancia a 208 nm en función del tiempo nos indica que la descomposición del ácido cyhalofop en agua sigue una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones de ca. 50 %, en el rango de pH 4,22 a 6,02 y a 42°C. Se trabajó con absorbancia en lugar de concentración porque hay una relación directa entre ambas.

3.4.2.1 Influencia del pH en la Descomposición del Ácido Cyhalofop

A fin de analizar la influencia del pH (Tabla 3.3) en la descomposición del ácido cyhalofop en solución acuosa se procedió a graficar los valores de logaritmo de las constantes de velocidad de reacción en función del pH. Figura 3.14

Tabla 3.3. Valores de constante de velocidad y tiempo de vida media a 42°C obtenidos a diferentes pH.

pH	k [días ⁻¹]	Log k	t _{1/2} [días]
4,22	0,0152	-1,8182	45,60
4,68	0,0095	-2,0223	72,96
4,97	0,0070	-2,1549	99,02
5,68	0,0054	-2,2676	128,36
6,02	0,0060	-2,2218	115,52
6,10	0,0120	-1,9208	57,76

**Figura 3.14.** Representación gráfica del log k en función del pH.

Como se observa en la Figura 3.14 las constantes de velocidad de reacción del ácido cyhalofop a 42°C decae con el aumento del pH hasta llegar a un mínimo alrededor de pH de 5,68 manteniéndose prácticamente constante hasta 6,02 para luego aumentar. El comportamiento observado entre los valores de pH de 5,68 a 6,02 correspondería a una reacción no catalizada o bien catalizada por el solvente, esto indica la participación de las moléculas de solvente en el mecanismo de la reacción por lo que la cinética de descomposición del ácido cyhalofop en agua es de pseudoprimer orden.

Atento al comportamiento que presentan el herbicida éster de n-butil cyhalofop y su producto de hidrólisis, el ácido cyhalofop, y a fin de profundizar el análisis de la influencia de los parámetros fisicoquímicos del agua sobre la degradación química de herbicidas utilizados en el cultivo de arroz, se ahondó sobre el estudio del 2,4D el cual posee la estructura básica de este grupo de herbicidas.

3.4.3 Descomposición del herbicida 2,4 D

En las Figuras 3.15 a 3.18 se muestran las representaciones gráficas del $\ln [2,4D]$ en función del tiempo para una misma concentración inicial, variando las temperaturas y los pH de trabajo.

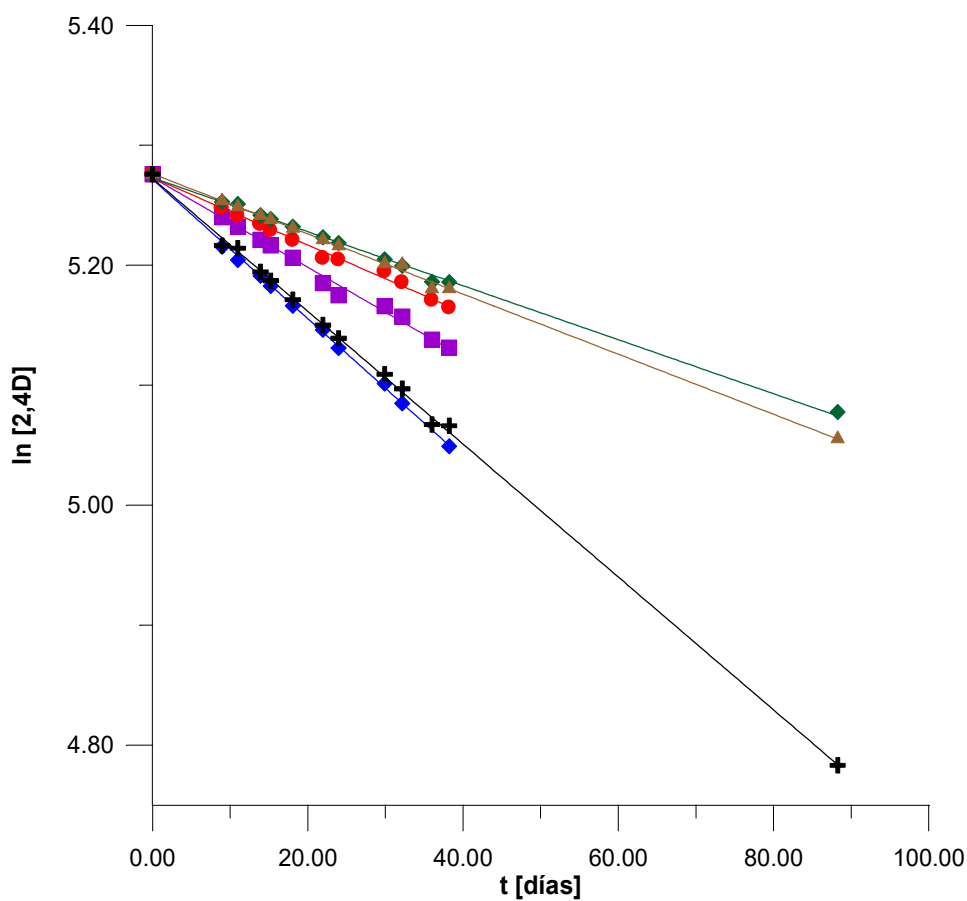


Figura 3.15. Representación gráfica de $\ln[2,4D]$ vs t a 18°C.

◆ pH 4,74; ■ pH 5,75; ● pH 6,33; ◆ pH 6,59; ▲ pH 6,81; + pH 6,95

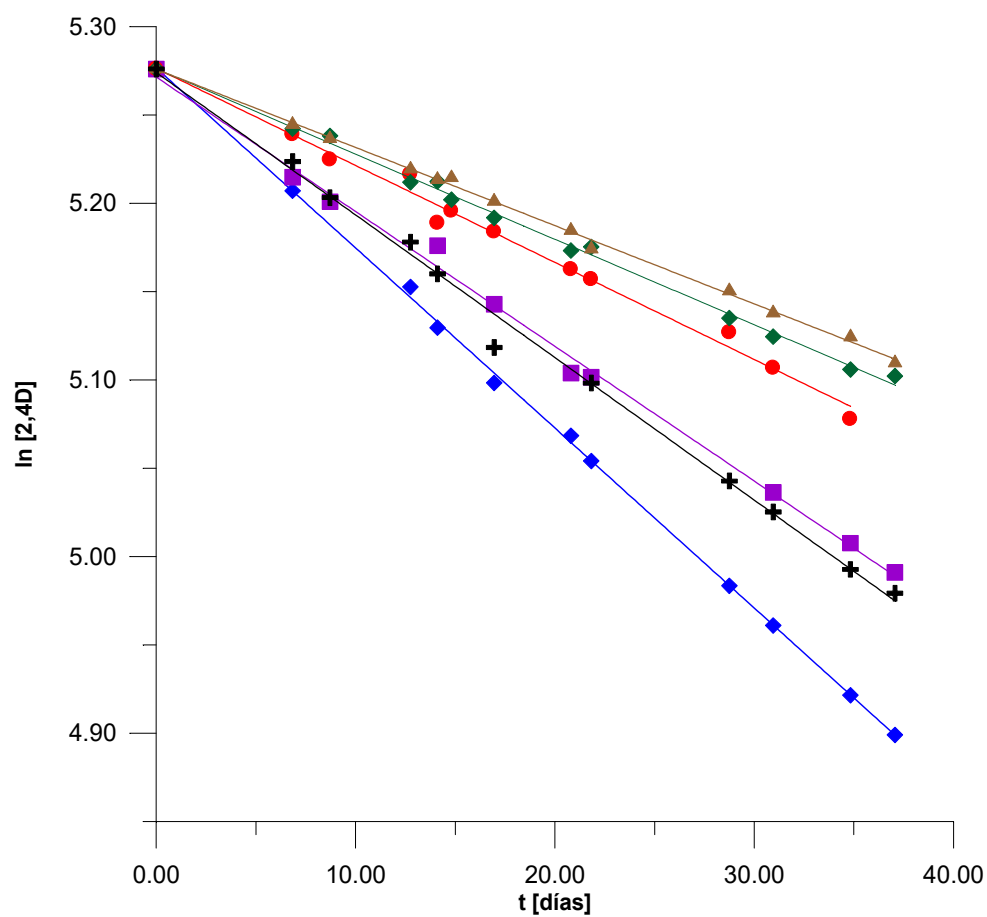


Figura 3.16. Representación gráfica de concentración de $\ln[2,4D]$ vs t a 25°C .
 ◆ pH 4,74; ■ pH 5,75; ● pH 6,33; ◆ pH 6,59; ▲ pH 6,81; + pH 6,95

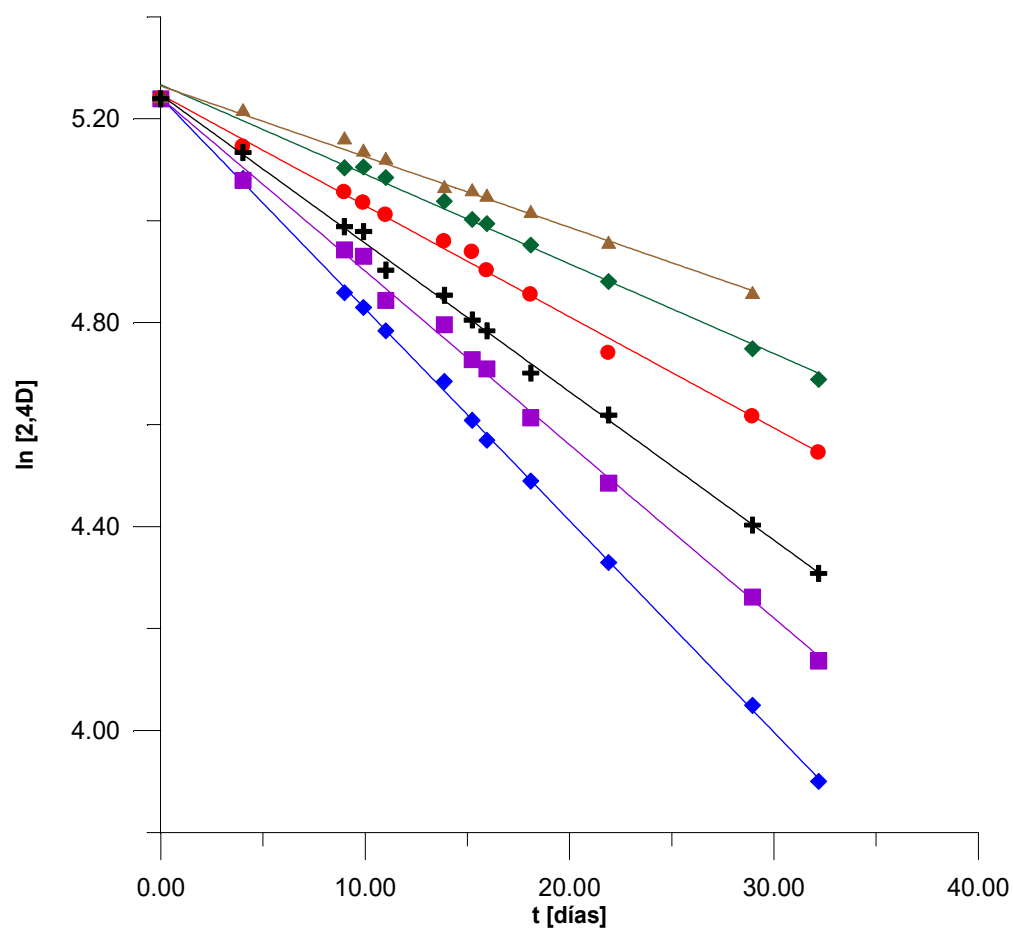


Figura 3.17. Representación gráfica de concentración de $\ln[2,4D]$ vs t a 37°C .
 ◆ pH 4,74; ■ pH 5,75; ● pH 6,33; ◆ pH 6,59; ▲ pH 6,81; + pH 6,95

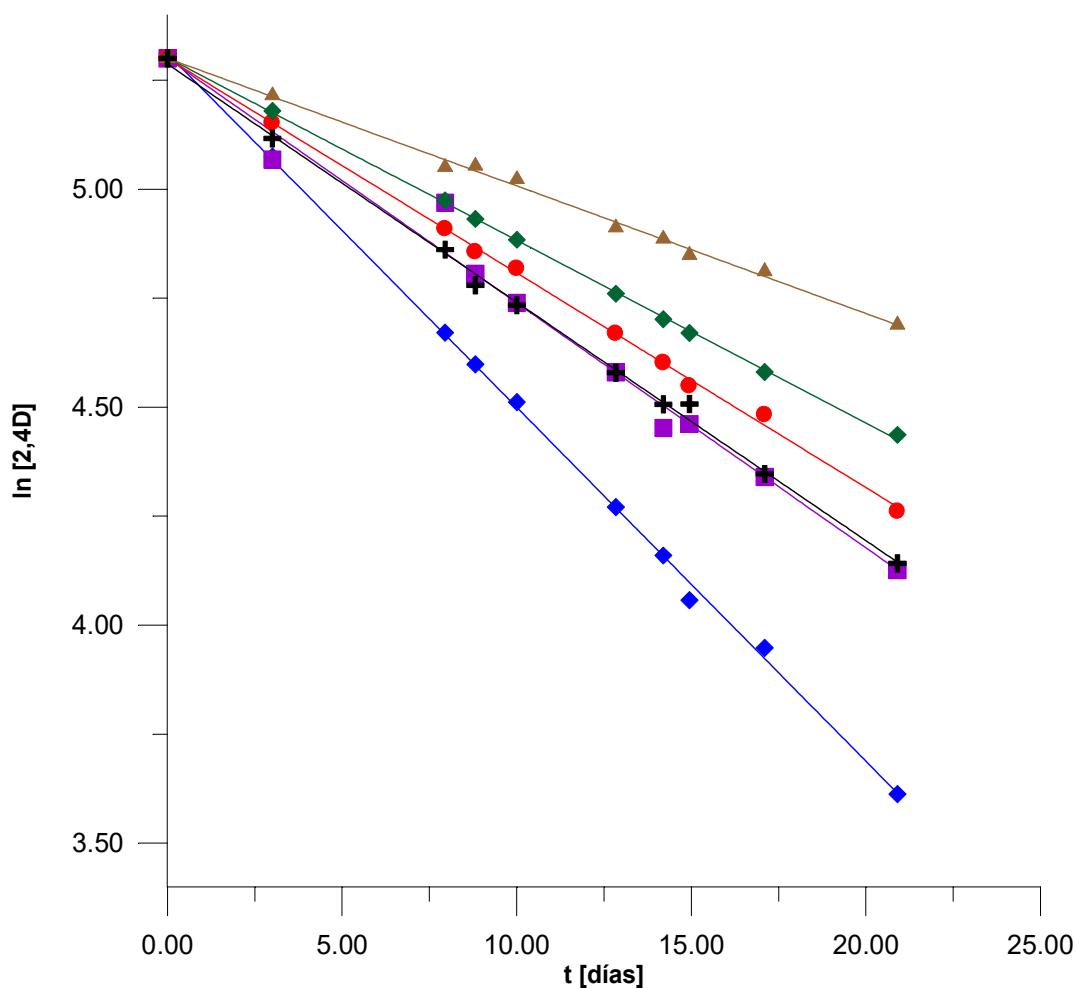


Figura 3.18. Representación gráfica de concentración de $\ln[2,4D]$ vs t a 45°C.

◆ pH 4,74; ■ pH 5,75; ● pH 6,33; ◆ pH 6,59; ▲ pH 6,81; + pH 6,95

La linealidad de la representación gráfica de $\ln [2,4D]$ en función del tiempo nos indica que la descomposición del 2,4D en aguasigue una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones de ca. 50 %, en el rango de temperaturas de 18°C a 45°C y pH 4,74 a 6,95. Lo mismo en todo el rango concentraciones estudiadas.

En las gráficas se puede observar el siguiente comportamiento a medida que aumenta el pH las pendientes son cada vez menores (lo que indica una menor descomposición), hasta que llega un pH en que se invierte esto y vuelve a aumentar (con lo que aumenta la descomposición).

3.4.3.1 Influencia de la Temperatura en la Descomposición del herbicida 2,4 D

Con el fin de analizar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, los valores de constante de velocidad obtenidos fueron graficados en función a la inversa de las temperaturas absolutas y ajustados por regresión lineal según la ecuación de Arrhenius. A continuación en la Figura 3.19 se presentan dichas representaciones gráficas para los distintos pH de trabajo y una misma concentración:

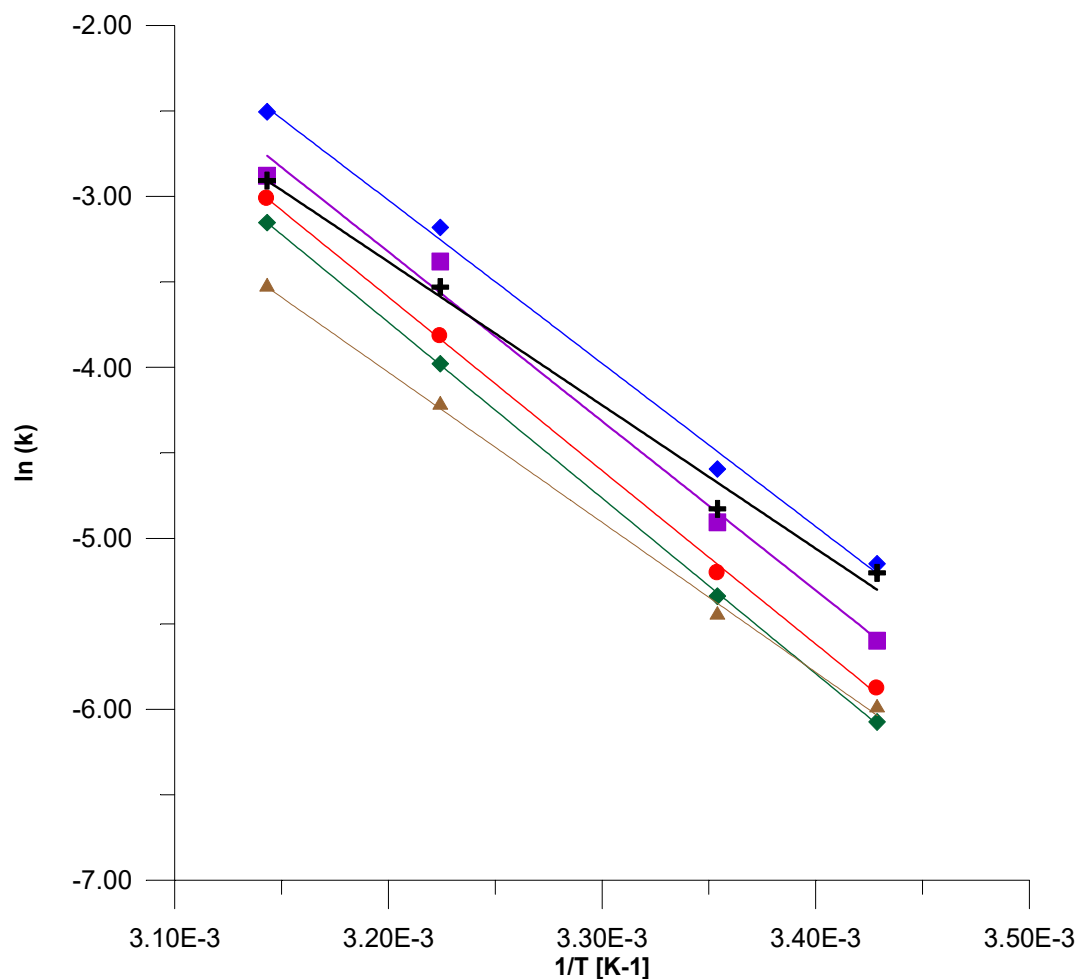


Figura 3.19. Grafica de Arrhenius de herbicida 2,4D en el rango de temperaturas de 18 a 45 °C y distintos pH de trabajo y 200 ppm.

Para obtener los parámetros de activación, se trabajó con la ecuación de Eyring, graficando los valores de logaritmo de la relación de la constante de velocidad sobre la temperatura en función de la inversa de la temperatura absoluta. Los valores obtenidos fueron graficados y ajustados por regresión lineal. Figura 3.20.

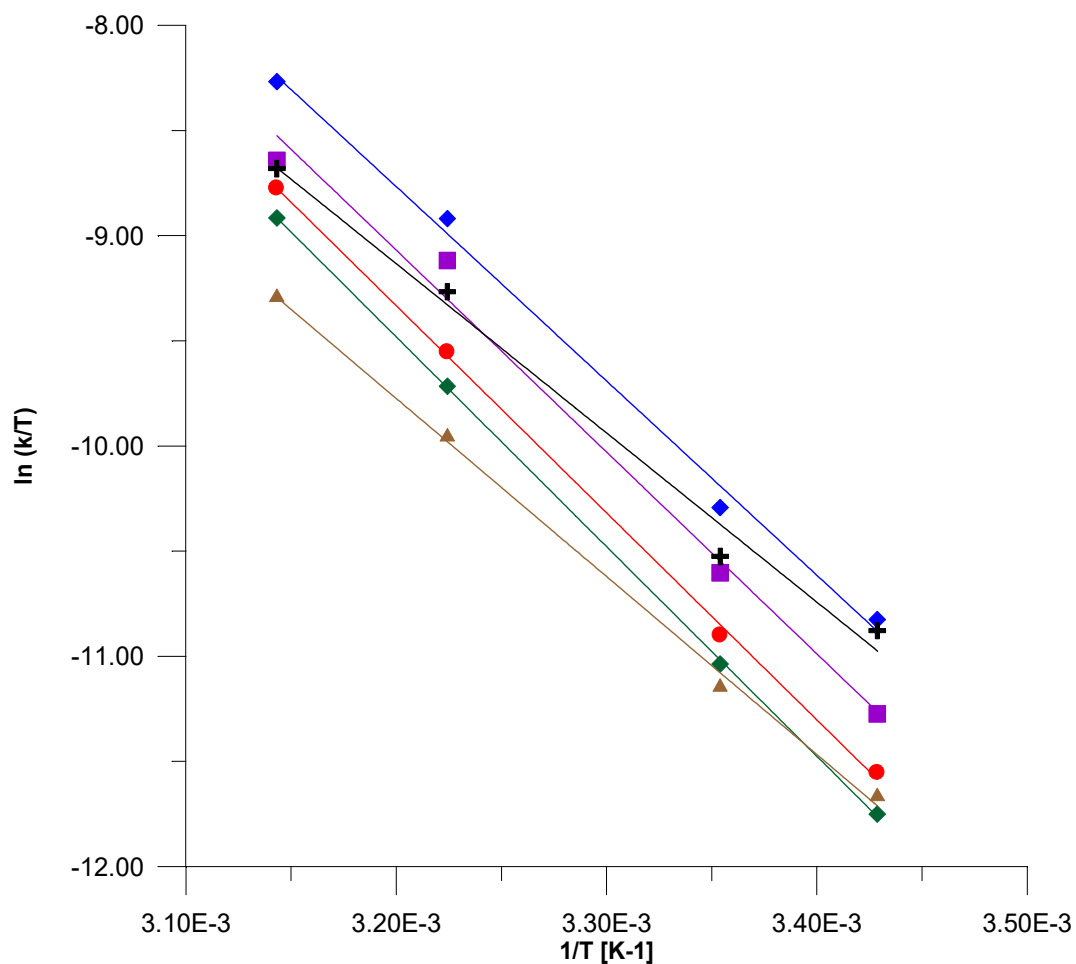


Figura 3.20. Gráfica de Eyring de herbicida 2,4D en el rango de temperaturas de 18 a 45 °C y distintos pH de trabajo y 200 ppm.

En la Tabla 3.4, se presentan los parámetros de activación junto a los valores de Energía de Activación obtenidos en el rango de pH de trabajo.

Tabla 3.4. Valores de la energía de activación y parámetros de activación para la degradación química del 2,4D a diferentes valores de pH

pH	Ea	$(\Delta H^\ddagger)$	$(\Delta S^\ddagger)$
	[Kcal.mol ⁻¹]	[Kcal.mol ⁻¹]	[cal.mol ⁻¹ K ⁻¹]
4,74	18,9630547	18,3579523	-5,8920480
5,75	19,6704979	19,0653955	-4,2307488
6,33	20,1641184	19,5586186	-3,1775328
6,59	20,4125184	19,8068198	-2,6767584
6,81	17,4289363	16,8172762	-12,8253888
6,95	16,6559155	15,9824534	-14,2223904

En la Tabla 3.3 se observa que la Ea y el $(\Delta H^\ddagger)$ aumentan con el aumento del pH hasta el valor 6,59 y luego disminuyen, la entropía de activación sigue el mismo comportamiento, prediciendo una variación en el orden del estado de transición en la degradación del 2,4D. Si se compara estos valores obtenidos con los del CB y CyA, podíamos decir que el orden va en aumento en los derivados más sustituidos solvatándose con mayor fuerza el estado de transición y la barrera de activación disminuye. Esto explica los grandes valores de tiempo de vida media del 2,4 D.

3.4.3.2 Influencia del pH en la Descomposición del herbicida 2,4 D

Para analizar la influencia del pH en la Descomposición del herbicida 2,4 D en solución acuosa a las distintas temperaturas de trabajo se procedió a graficar los valores de logaritmo decimal de las constantes de velocidad de reacción en función del pH.

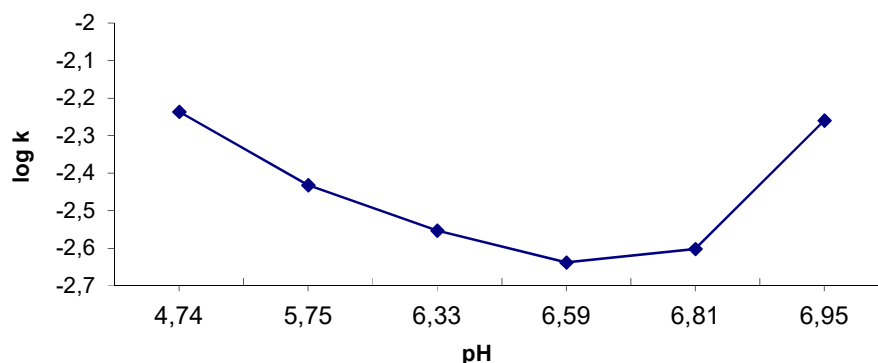


Figura 3.21. Representación gráfica del log k en función del pH a 18,5° C.

Como se observa en la Figura 3.21 las constantes de velocidad de reacción del 2,4D decae con el aumento del pH hasta llegar a un mínimo alrededor de pH de 6,59 y se mantiene prácticamente constante hasta 6,81 para luego aumentar. El mismo comportamiento se observa en el rango de temperaturas estudiado.

Lo obtenido nos lleva a la misma conclusión que para el CyA, que es esencial la participación de las moléculas de solvente en el mecanismo de la reacción por lo que la cinética de descomposición del 2,4D en agua es de pseudoprimer orden.[3]

3.4.3.3 Influencia del agregado de sales en la Descomposición del herbicida 2,4 D

En la Figuras 3.22 se muestra el gráfico del ln Abs a 228 nm correspondiente al 2,4D (72,5 ppm) en función del tiempo a las distintas concentraciones de ClNa (5-25 ppm) de trabajo y a 50°C:

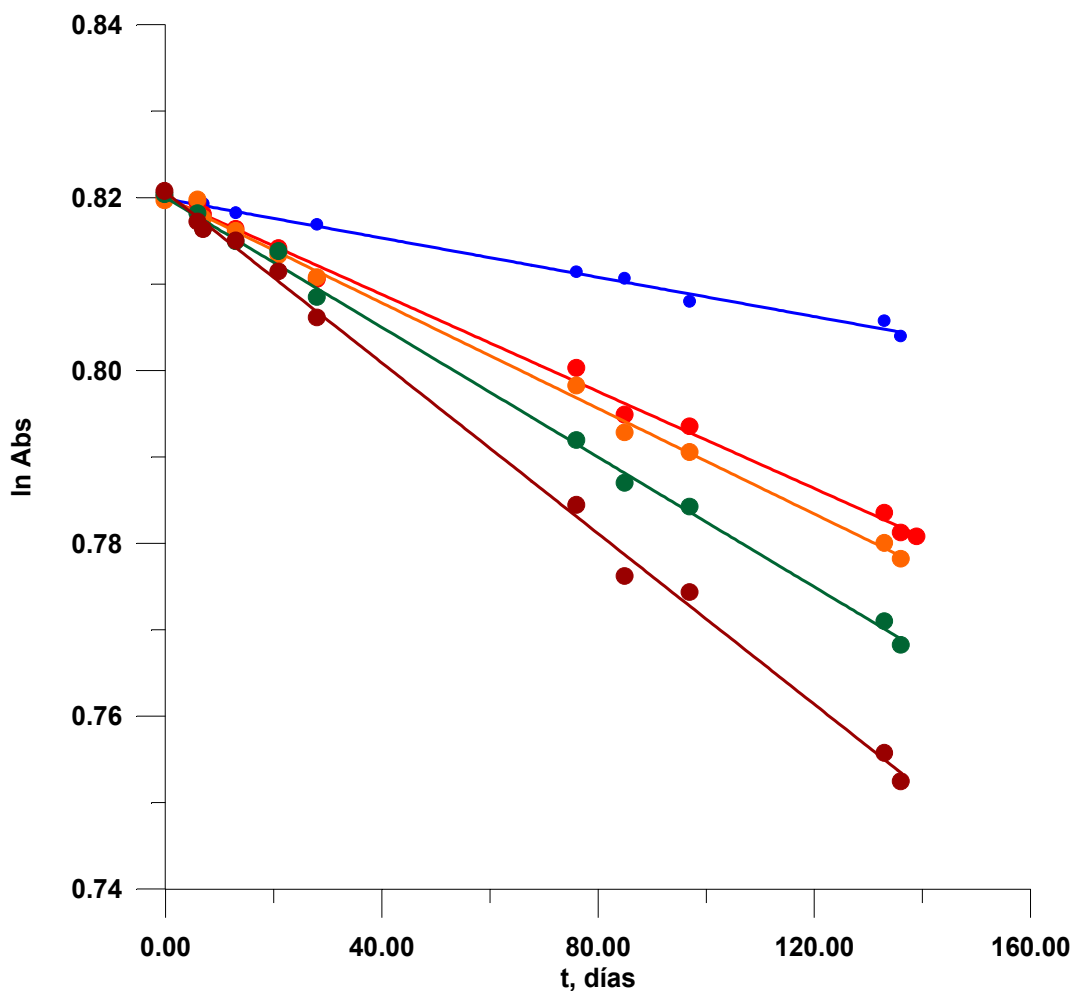


Figura 3.22. Grafica de cinética con agregado de CINa de concentración **5ppm**, **10ppm**, **15ppm**, **20 ppm**, **25ppm**

La linealidad de la representación gráfica de ln Abs a 228 nm correspondiente al 2,4D en función del tiempo nos indica que la descomposición en agua sigue una ley cinética de primer orden con respecto al herbicida hasta conversiones de ca. 50 %, en el rango de concentraciones de CINa de 5 a 25 ppm y a 50°C

A través del ajuste lineal de representaciones gráficas se obtuvieron las respectivas constantes de velocidad que se presentan en la Tabla 3.5, junto a los valores de fuerza iónica y coeficientes de actividad de las soluciones de 2,4D con distintos agregados de iones Na.

Tabla 3.5. Cantidad de NaCl necesarias para reducir la Concentración de 2,4D

[NaCl] ppm	[2,4D] 10 ⁻⁴ M	I		Log $\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	k 10 ⁻⁴ días ⁻¹
5	3,28	3,73	0,01931	-0,0098	0,9776	1,14
10	3,28	4,18	0,02045	-0,0104	0,9762	2,82
15	3,28	4,63	0,02152	-0,0109	0,9750	3,01
20	3,28	5,08	0,02254	-0,0115	0,9739	3,76
25	3,28	5,53	0,02352	-0,0119	0,9727	4,96

Se observa que a un mismo pH, a medida que aumenta la concentración de la sal NaCl aumenta la velocidad de la degradación del herbicida, pero no lo suficiente para disminuir su persistencia en el ambiente.

3.4.3.4 Tiempo de vida media en la descomposición del herbicida 2,4D

A fin de determinar la persistencia del 2,4D en agua se determinaron los tiempos de vida media para los distintos pH y temperaturas de trabajo.

En la Tabla 3.6 se presentan los valores de tiempo de vida media para la descomposición del herbicida 2,4D en agua.

Tabla 3.6. Tiempos de vida media en función del pH y la temperatura para la degradación del 2,4D en agua.

pH t [°C]	t _{1/2} [días]					
	4,74	5,75	6,33	6,59	6,81	6,95
18,5	119,51	187,34	247,55	301,37	277,26	126,03
25,0	68,63	93,67	126,03	144,40	161,20	86,64
37,0	16,70	20,39	31,50	37,07	47,15	23,66
45,0	8,48	12,33	14,10	16,24	23,66	12,84

Como se observa los valores de vida media van de un mínimo de 8,5 a 300 días dependiendo del pH y la temperatura. Para un mismo pH el efecto de la temperatura es importante ya que disminuye el tiempo de vida media del herbicida en el ambiente. Si a la vez observamos que sucede con el pH a una misma temperatura va aumentando el tiempo de vida media a medida que aumenta el pH, pero llega a un valor cercano a la neutralidad donde disminuye el mismo. Esto último es importante ya que en nuestro ecosistema hay determinada época del año en el que el pH aumenta como consecuencia de la materia orgánica presente, resultando beneficioso esta conclusión para el medio ambiente por la reducción de la persistencia de este tipo de contaminante (fenoxiácido).

De igual forma y a fin de determinar la influencia del agregado de sales sobre la persistencia del 2,4D en agua se determinaron los tiempos de vida media para distintas concentraciones de ClNa.

Tabla 3.7. Tiempos de vida media en función de la [ClNa] para la degradación del 2,4D en agua.

[2,4D] ppm	[NaCl] ppm	k 10 ⁻⁴ días ⁻¹	t _{1/2} [días]
72,5	5	1,14	6080,24
72,5	10	2,82	2453,62
72,5	15	3,01	2302,81
72,5	20	3,76	1844,45
72,5	25	4,96	1397,47

Del análisis de la Tabla 3.7 se observa que si bien el aumento de la concentración de la sal aumenta la constante de velocidad de reacción, los valores de tiempo de vida media son considerablemente más elevados respecto al que se obtiene para la descomposición del 2,4D sin agregado de iones Na⁺ y cuyo valor es de 213,45 días para el mismo pH estudiado. Esto indica que se puede estar formando la sal sódica del ácido 2,4D que es más estable, lo que impide aún más su degradación y aumenta su persistencia.

3.5 DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos nos permiten evaluar la reactividad de las distintas moléculas de herbicidas utilizados en el cultivo de arroz frente a distintos parámetros fisicoquímicos del agua.

Cuando hablamos de reactividad nos referimos a la mayor o menor facilidad con que una especie química reacciona con un determinado reactivo, representa el grado de facilidad con que la reacción puede ocurrir y por ello se determina mediante la velocidad de su reacción, o en forma más concreta, mediante el valor correspondiente a su constante de velocidad de reacción.

La mayor o menor reactividad depende de que el paso desde el estado inicial al final ha de producirse superando una barrera energía potencial, alcanzando un estado de transición, lo que requiere un aporte de energía, expresado por la energía de activación.

De estas consideraciones, se deduce que existe una relación entre la reactividad y la menor o mayor facilidad de formación del estado de transición, lo que equivale a admitir que la reactividad será mayor en cuanto mayor sea la posibilidad de acercamiento de las moléculas que reaccionan hasta unirse en el estado de transición. Facilitará este acercamiento el que no haya impedimentos derivados de la geometría de las moléculas, lo que se denomina impedimentos estéricos y el que existan efectos de atracción entre las moléculas. Estos efectos de atracción son generalmente de naturaleza electrostática y están relacionados con la distribución de la densidad de carga en distintos puntos de las moléculas como consecuencias de sus polarizaciones internas.

A partir de los valores de constante de velocidad obtenidos, observamos que los tiempo de vida media para un pH= 4,7 y una temperatura de 42°C para el CB es de 4,6 días, para el 2,4 D es de 11,03 días y para el CyA es de 72,96 días respectivamente, lo que nos indica que los tiempos de vida media van aumentando para los fenoxiacidos sustituidos. Si bien se comparan los tres, se debe indicar que el CB solo sufre una reacción de hidrólisis en la etapa estudiada, lo que se comprueba por los altos valores de las constantes y los bajos tiempos de vida media. Mientras que los otros dos sufren la reacción degradación química.

A fin de poder analizar la reactividad de los compuestos objetos del presente trabajo de tesis, a continuación se presentan sus correspondientes mecanismos de reacción postulados:

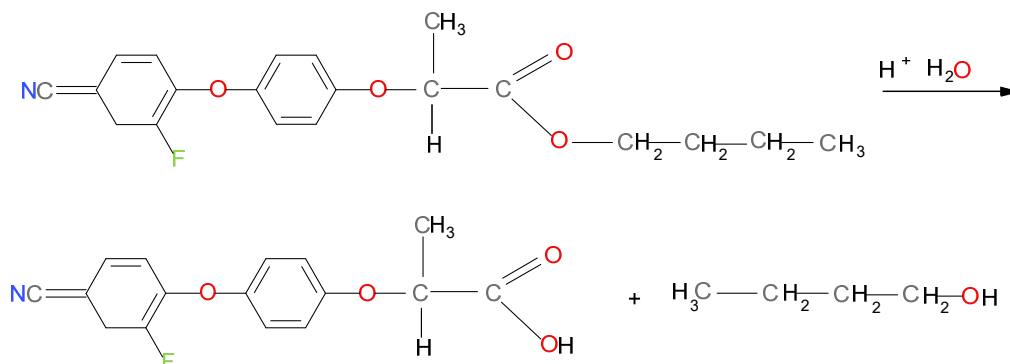
3.5.1 Mecanismos de reacción

3.5.1.1 Mecanismo de reacción del éster de n-butil cyhalofop

Los ésteres se hidrolizan en medios acuosos, bajo catálisis ácida o básica, para rendir ácidos carboxílicos y alcoholes.

A continuación se presenta el mecanismo de reacción para la descomposición del herbicida éster de n-butil cyhalofop en medio acuoso.

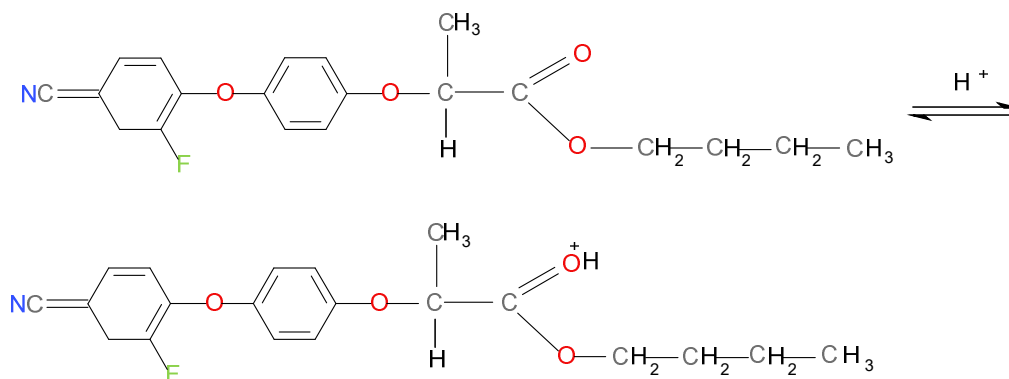
La reacción de hidrólisis del herbicida éster de n-butil cyhalofop se puede escribir mediante la siguiente ecuación química:



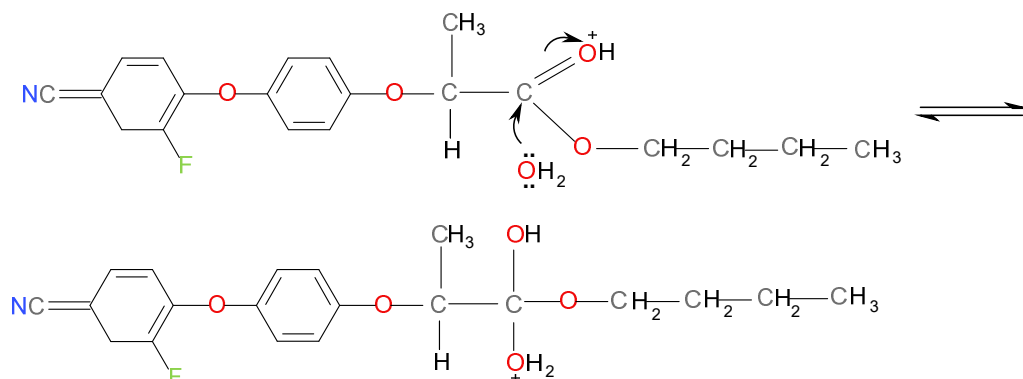
La hidrólisis es una reacción de sustitución nucleofílica donde los protones del medio que actúan como catalizador, primero protonan el oxígeno del carbonilo y posteriormente se produce el ataque nucleofílico del agua para formar el intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción. El H^+ aumenta la velocidad de formación del intermediario tetraédrico al protonar el oxígeno del carbonilo, porque un grupo carbonilo protonado es más susceptible de ser atacado por un nucleófilo que un grupo carbonilo no protonado.

El mecanismo de la hidrólisis del CB en medio acuoso transcurre en las etapas siguientes:

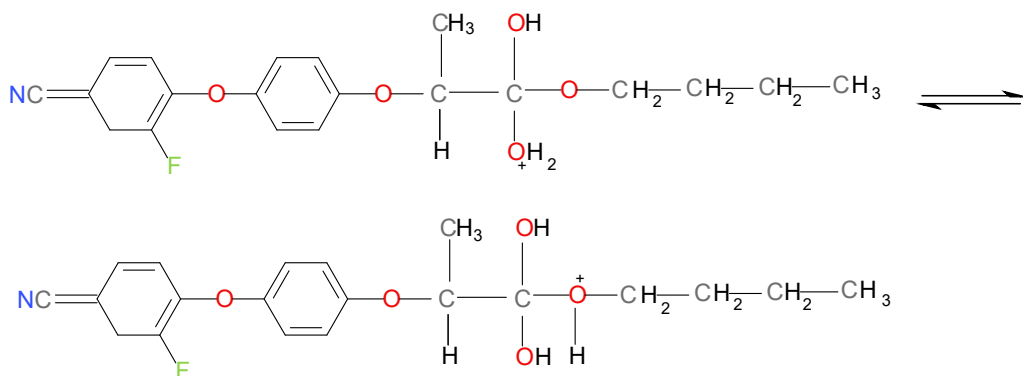
Etapas 1. Protonación del éster.



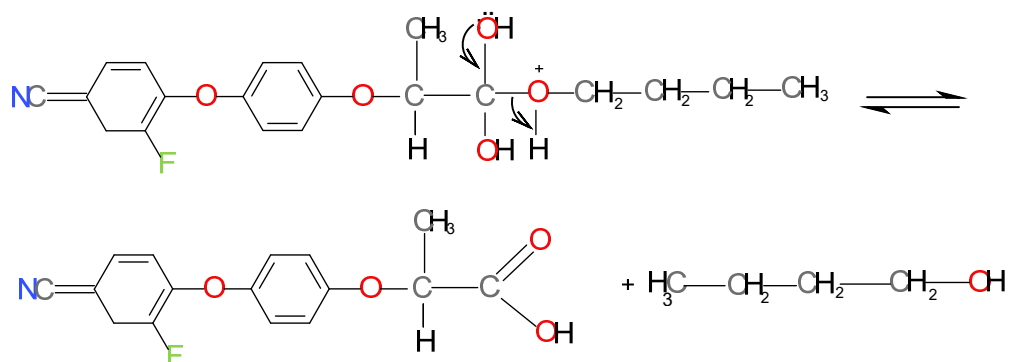
Etapa 2. Adición nucleófila del agua al carbonilo.



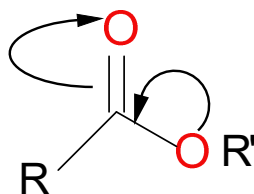
Etapa 3. Equilibrio ácido-base, que transforma el metóxido en un buen grupo saliente (butanol).



Etapa 4. Eliminación de butanol.



La relativamente alta velocidad de reacción que presenta la descomposición del grupo éster del CB (Tabla 3.1) se debe a que la estabilización por resonancia es baja ya que el grupo éster presenta solo dos estructuras resonantes correspondientes al grupo carbonilo, permitiendo que los pares libres del oxígeno se encuentren más localizados para ser atacados por el H⁺ y facilitar así la adición nucleofílica del H₂O.



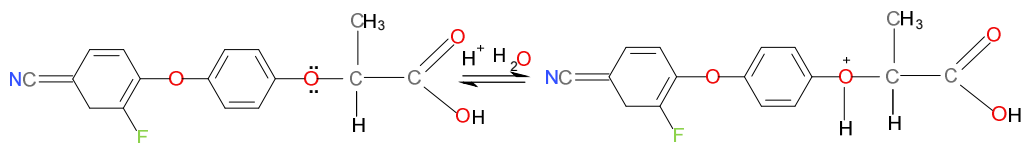
Ester

3.5.1.2 Mecanismo de reacción del ácido cyhalofop.

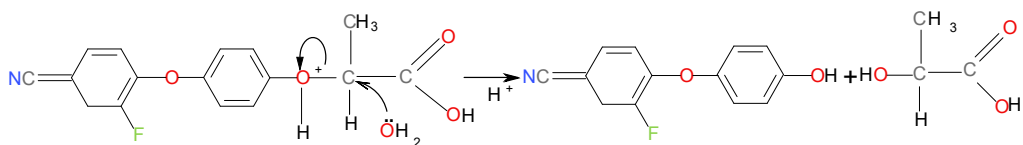
El mecanismo de la degradación química del CyA en medio acuoso transcurre en las etapas siguientes:

Los éteres en medios ácidos se convierten en iones oxonio por protonación del átomo de oxígeno, y así forma el intermediario que interviene en la siguiente etapa.

Etapa 1. Protonación del éter.



Etapa 2. Mecanismo concertado.

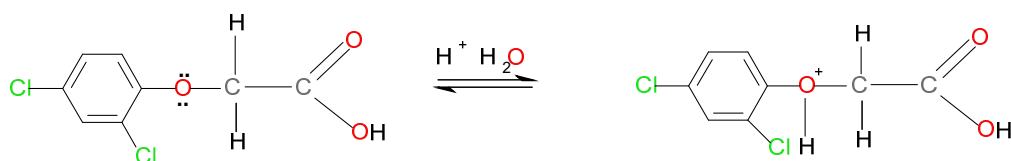


El mecanismo de reacción es un proceso concertado que se realiza en una sola etapa, hay un estado de transición donde el enlace del carbono con el nucleófilo está parcialmente formado, y el enlace con el grupo saliente está parcialmente destruido. Una vez superada la barrera energética la reacción evoluciona a productos restituyendo el protón del medio.

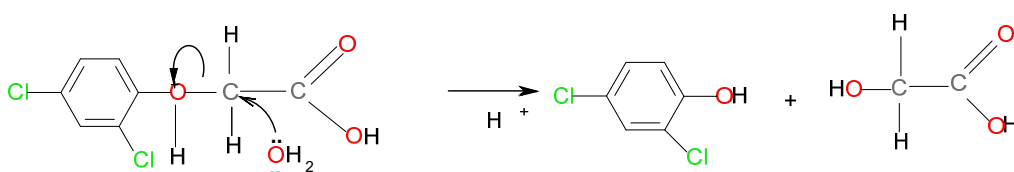
3.5.1.3 Mecanismo de reacción del 2,4D.

El mecanismo de la degradación química del 2,4D transcurre de igual forma que el del ácido cyhalofop según se describe a continuación:

Etapa 1. Protonación del éter.



Etapa 2. Mecanismo concertado.



En este caso los productos de reacción son el ácido glicólico o hidroxiaacético y 2,4-diclorofenol, y se restituye el protón del medio.

Tanto para el ácido cyhalofop como para el 2,4D, su baja reactividad se debe a que el ión fenóxido (ArO^-) está mucho más estabilizado por resonancia con el anillo aromático. El anillo aromático deslocaliza los pares de electrones y éstos son menos disponibles a la protonación.

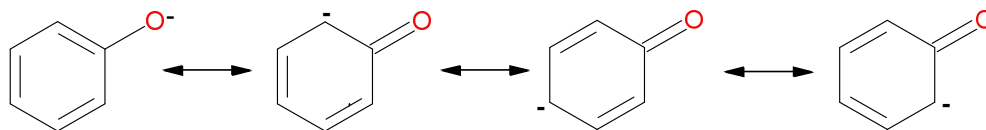


Figura 3.24. Estructuras de resonancia del ión fenóxido.

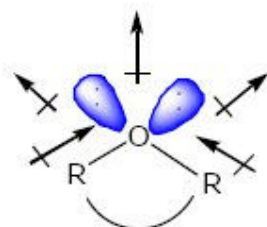
Pero una vez protonado, aunque sea en pequeña proporción, el catión que resulta se rompe en medio ácido dando lugar a fenol. Esto se debe a que un enlace $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}$ es ligeramente más fuerte que un enlace $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ y que el producto de reacción se encuentra estabilizado por resonancia.

3.5.2 Factores que influyen sobre la reactividad.

3.5.2.1 Polarización interna de moléculas.

El momento dipolar de un éter es la suma de cuatro momentos dipolares individuales. Cada uno de los enlaces C-O está polarizado y los átomos de carbono llevan una carga positiva parcial. Además, los dos pares de electrones no compartidos contribuyen al momento dipolar general. La suma vectorial de esos cuatro momentos individuales es el momento dipolar general de la molécula.

Momentos dipolares de un éter y Momento dipolar general



3.5.2.2 Efecto de los sustituyentes en la reactividad.

La capacidad de los sustituyentes para provocar efectos inductivos y mesómeros más o menos intensos, esto es con mayor o menor grado de polarización interna en la molécula sustituida, depende de la electronegatividad de cada sustituyente.

Al aplicar estos modelos al estudio concreto de la reactividad, debe recordarse que los tipos de polarización interna están ya presentes en las moléculas en sus estados no activados. Pero, normalmente las moléculas experimentan para reaccionar una activación hasta alcanzar la energía necesaria que permita la formación del estado de transición, activación simultánea al acercamiento del otro reactivo.

En razón a la polarización interna de las moléculas reactivas, ya existen en las mismas posiciones de máxima y mínima densidad de carga que van a servir para orientar el acercamiento del reactivo de ataque e iniciar la reacción. Así las moléculas irán pasando a través de sucesivos estados energéticos intermedios hasta llegar al punto donde se forma el estado de transición.

Estas excitaciones energéticas no afectan probablemente a los estados electrónicos por que la energía requerida es inferior a la de la primera transición electrónica, lo que permite suponer que los efectos de los sustituyentes sobre la polarización del estado de transición actúan en igual sentido que sobre los estados fundamentales.

Además, en los procesos de acercamiento de las moléculas de reactivos, con el consiguiente incremento de la polarización interna, produce aumento o disminución de las energías electroestáticas de interacción entre cargas localizadas en los puntos activos por donde se unirán al generar el estado de transición, Esto ha de favorecer el proceso con la consiguiente influencia sobre la energía de activación.

Estos conceptos nos permiten postular lo siguiente:

- La estabilidad de los compuestos fenólicos se ve incrementada por la presencia en el anillo de sustituyentes halógenos, como en el caso del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, donde el cloro tiene efectos inductivos atradores de electrones. De esta forma los pares libres del oxígeno del grupo fenólico se encontrarán aún más deslocalizados para ser protonados.
- Los iones H^+ del medio de reacción permiten activar los sitios nucleofílicos y así aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas de reactivo y el agua, facilitando así la adición nucleofílica de esta última. Este efecto se ve reflejado en el comportamiento de los parámetros de activación cuando se varía el pH del medio en las reacciones estudiadas. Por lo tanto podemos decir que los H^+ tienen un efecto catalítico sobre la reacción.

3.5.2.3 Influencia del pH.

Como se ha observado en los resultados obtenidos de velocidad de reacción para los distintos reactivos analizados estos se ven influenciados por el pH del medio. Así mismo en los mecanismos de reacción se ha observado que los H^+ del medio se restituyen sin haberse consumido al completarse la reacción.

Estas características de influencia sobre la velocidad de reacción y restitución del medio permiten definir a los H^+ del medio como catalizador. Al estar el catalizador y el sistema reactivo formando una sola fase, este tipo de catálisis se denomina catálisis homogénea.

Los procesos de catálisis homogénea en disolución pueden corresponder a uno de los cuatro tipos característicos siguientes:

- a. Catálisis por transferencia de electrones. En ella los catalizadores son generalmente especies iónicas que corresponden a alguno de los diversos grados de oxidación de un determinado elemento.
- b. Catálisis específica ácido-base. En ella los catalizadores son propiamente los iones H^+ u OH^- , procedentes de la ionización de ácidos y bases, sin que los respectivos aniones de estos ácidos o los cationes de estas bases presenten capacidad catalítica.
- c. Catálisis general ácido-base. Es la producida por procesos de transferencia de protones entre los catalizadores que se han de considerar como ácidos o bases de Brönsted, frente al sustrato que tiene carácter de base o de ácido de Brönsted.
- d. Catálisis electrofílica y nucleofílica. Es la producida mediante procesos de formación de uniones dativas, cuando los catalizadores tienen el carácter de bases o, a veces, de ácidos de Lewis, y las moléculas del sustrato actúan como ácidos o bases de Lewis. Dentro de este tipo de catálisis se debe incluir la que producen ciertos iones metálicos con capacidad para formar complejos con las moléculas del sustrato, que actúan de ligandos, o la catálisis debida a ciertas moléculas con defecto o exceso de electrones, capacitadas también para formar enlaces de estos tipos.

En la reacción de degradación química realizada en este trabajo de tesis el tipo de catálisis homogénea observada corresponde al de Ácido – Base.

CATÁLISIS ÁCIDO-BASE;

a. Catálisis específica y general. La catálisis homogénea en fase líquida más importante es la catálisis ácido-base. Un número considerable de reacciones químicas están catalizadas por ácidos y bases. Cuando se da esta catálisis en solución acuosa, los efectos más importantes son los provocados por los iones hidronio o hidroxilo de la solución. Si estos son los únicos efectos, es decir, si estos dos tipos de iones son los únicos catalizadores efectivos presentes, la catálisis ácido-base se denomina específica.

Si estas reacciones se llevan a cabo en un medio ácido fuerte, la concentración de iones hidroxilo resulta tan insignificante que dejan de ejercer una acción catalítica apreciable, con lo que el único catalizador efectivo es el ión hidronio. Así pues, la ecuación de velocidad en este caso queda:

$$v = k_{H^+} \cdot [H^+] [S]$$

donde k_{H^+} es la constante catalítica para estos iones. De forma semejante, en soluciones muy básicas la única especie catalítica eficaz son los iones hidroxilo, con lo que en este caso la correspondiente ecuación de velocidad resultaría igual a:

$$v = k_{OH^-} \cdot [OH^-] [S]$$

donde k_{OH^-} es la constante catalítica para estos iones. El valor de las constantes catalíticas se puede determinar midiendo las velocidades en soluciones ácidas y/o básicas a varias concentraciones de iones H_3O^+ y/o OH^- y de S (sustrato).

A concentraciones ácidas suficientemente altas, $k = k_{H^+} \cdot [H^+]$, con lo que:

$$\log k = \log k_{H^+} + \log [H^+] = \log k_{H^+} - pH$$

Así, en una disolución en medio ácido la representación de log k frente al pH es una línea recta de pendiente negativa.

De forma análoga, en una disolución en medio básico, $k = \frac{k_{OH^-} \cdot K_w}{[H^+]}$, de donde:

$$\log k = \log (k_{OH^-} \cdot K_w) - \log [H^+] = \log (k_{OH^-} \cdot K_w) + pH$$

con lo que la correspondiente representación log k frente al pH es una línea recta dependiente positiva.

En el caso general en el que la catálisis puedan efectuarla simultáneamente los iones hidronio e hidroxilo, y en que la reacción pueda ocurrir también espontáneamente (en ausencia de catalizador alguno), su constante de velocidad de primer orden, $v/[S]$ sería:

$$k = k_0 + k_{H^+} \cdot [H_3O^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-] = k_0 + k_{H^+} \cdot [H_3O^+] + \frac{k_{OH^-} \cdot K_w}{[H_3O^+]}$$

Una representación del logaritmo de la constante de velocidad frente al pH de la solución aparece en la Figura 3.24, observándose regiones de catálisis por iones hidronio e hidroxilo, separadas por una región en la que la proporción de catálisis es despreciable frente a la reacción espontánea.

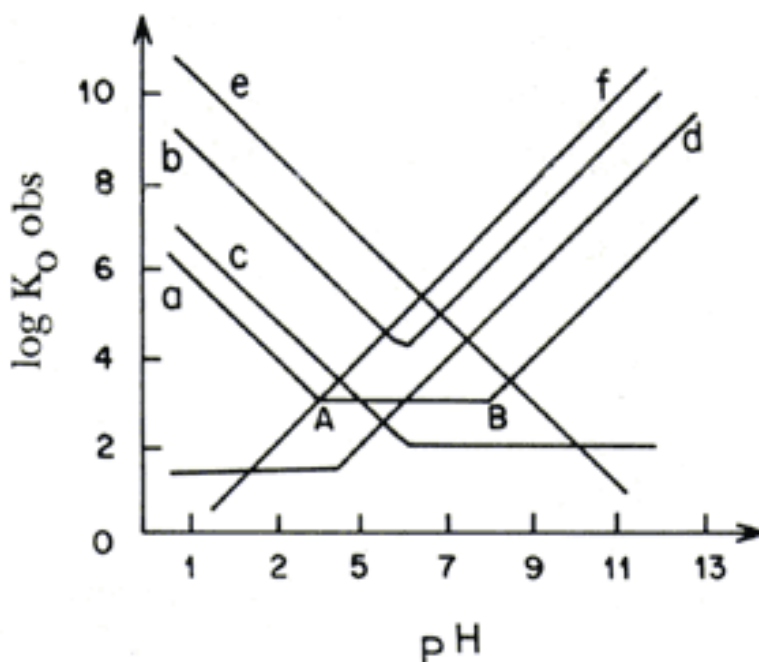


Figura 3.25. Representación gráfica del log k en función del pH.

Los comportamientos observados corresponden a:

a) Caso general, donde la reacción es catalizada tanto por ácidos como por bases. La horizontal AB corresponde a la reacción no catalizada o bien catalizada por el solvente.

b) En este caso el segmento AB no existe, lo que implica que la reacción no catalítica (k_o) no existe, es decir, no hay efecto del solvente.

c y d) Reacciones catalizadas únicamente por ácidos (c) o bases (d).

e y f) El mismo caso de (c) y (d) sólo que en ausencia de la influencia del solvente,

De acuerdo a nuestros resultados experimentales el tipo de catálisis homogénea al que responden es al caso general (a).

3.5.2.4 Influencia del agregado de sales.

Como vimos en los resultados obtenidos y en el análisis de los mecanismos de reacción la degradación química de los reactivos estudiados se encuentran promovidas por protones.

Por tratarse el 2,4D y el ácido cyhalofop de ácidos débiles, el suministro de los protones dependerá de la disociación de estos ácidos en la solución acuosa. En forma general la constante de disociación puede ser expresada como:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

Para el comportamiento no ideal de una disolución en que estén presentes especies iónicas, como ocurre normalmente en los sistemas donde se produce catálisis ácido-base, la constante de disociación es expresada por:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[AH]} \cdot \frac{\gamma^+ \cdot \gamma^-}{\gamma}$$

Siendo γ los respectivos coeficientes de actividad. Aplicando logaritmo miembro a miembro obtenemos:

$$\log K = \log([H^+] \cdot [A^-]) - \log[AH] + 2 \log \gamma^\pm$$

Por lo que la concentración de protones será:

$$\log[H^+] = \log K + \log[AH] - \log[A^-] - 2 \log \gamma^\pm$$

A fin de evaluar la influencia de la fuerza iónica, se aplica la ley Límite de Debye-Hückel, que expresa que:

$$\ln \gamma^\pm = A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución.

Por lo tanto:

$$\log[H^+] = \log K + \log[AH] - \log[A^-] + cte\sqrt{I}$$

Como se presentó anteriormente la constante de velocidad observada es proporcional a la concentración de H^+ según la expresión:

$$\log k_{obs} = \log k_{H^+} + \log [H^+]$$

por lo tanto, la influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad de reacción tendrá la siguiente expresión:

$$\log k_{obs} = \log k_{H^+} + \log K + \log [AH] - \log [A^-] + cte\sqrt{I}$$

Como se deduce de las expresiones anteriores la presencia de los iones en solución modifica el grado de disociación de los ácidos, influyendo de esta forma sobre la concentración de protones y de esta forma sobre la velocidad de reacción. Esta influencia se denomina efecto salino secundario.

De los valores obtenidos en el Tabla 3.5, se observa que al aumentar la concentración de los iones Na, aumenta la fuerza iónica del medio y disminuye el coeficiente de actividad medio. Por lo tanto a fin de mantener la constante de equilibrio termodinámico esta disminución del coeficiente de actividad es compensada por el aumento de la concentración de protones del medio.

Como vimos anteriormente este aumento en la concentración de protones favorece la activación de los sitios nucleofílicos, aumentando la fuerza de atracción entre las moléculas de reactivo y el agua, facilitando así la adición nucleofílica de esta última, resultando en un aumento de la velocidad de reacción de degradación química del 2,4D en agua.

Referencias

- [1] M. V. Pinna, A. Pusino. 2011. Direct and indirect photolysis of cyhalofop in aqueous systems. *Chemosphere*. 82, 817–821.
- [2] G. E. Lagunes Diaz. 2009. Estudio del efecto del contraión de diferentes sales de cobalto sobre el sistema Co/PMS/UV en la degradación fotocatalizada de un Plaguicida. Tesis Doctoral. Universidad de las Américas, Puebla, México.
- [3] S. Senent Pérez. 2000. Química Física II. Tomo 3. Universidad Nacional de Educación a distancia. España.

4 ESTUDIOS TEORICOS.	IV.1
4.1. MONOMERO DEL 2,4D.	IV.1
4.1.1. Análisis Conformacional.	IV.1
4.1.1.1. Estructuras Geométricas	IV.1
4.1.2. Espectro Electrónico	IV.7
4.1.3. Análisis Vibracional.	IV.8
4.1.3.1. Vibraciones del grupo COOH.	IV.10
4.1.3.2. Vibraciones del grupo OCH ₂	IV.11
4.1.3.3. Vibraciones del enlace C–H	IV.11
4.1.3.4. Vibraciones del enlace C–C	IV.11
4.1.3.5. Vibraciones del enlace C–Cl	IV.12
4.2. DIMEROS DEL 2,4D.	IV.13
4.2.1. Análisis Conformacional.	IV.13
4.2.2. Análisis Vibracional.	IV.17
4.3. REACCION DE DEGRADACIÓN QUÍMICA TEÓRICA.	IV.20
4.4. INDICES DE REACTIVIDAD.	IV.24
4.4.1. Uso del descriptor $f^{(2)}(\vec{r})$ para predecir el camino de reacción.	IV.25
BIBLIOGRAFIA	IV.28

4 ESTUDIOS TEORICOS.

4.1. MONOMERO DEL 2,4D.

4.1.1. Análisis Conformacional.

Los cálculos se realizaron a nivel B3LYP con el Gaussian 03W. La geometría inicial generada a partir de los parámetros geométricos estándar se redujo al mínimo sin ningún tipo de restricción en la superficie de energía potencial a nivel B3LYP, se adoptó las bases 6-311G (d, p) y 6-311 + + G (d, p).

El isómero más estable optimizado se utilizó para obtener el espectro IR a nivel DFT. Las frecuencias de vibración calculadas a nivel DFT han demostrado ser más confiables que las obtenidas a partir de los métodos de perturbación computacionalmente más exigentes.

Los modos de las frecuencias normales de vibración proporcionan propiedades termodinámicas también a través del principio de la mecánica estadística. Al combinar los resultados del programa GAUSSVIEW con las consideraciones de simetría, las asignaciones de frecuencia de vibración se hicieron con un alto grado de precisión. Se compararon los resultados teóricos con los datos experimentales disponibles.[1]

Aunque varios conformeros diferentes del 2,4D han sido estudiados, aquí sólo se darán los cuatro más estables. Para estudiar el espectro de UV se usó el TD-DFT puesto en práctica en el GAUSSIAN03. Tanto para el estudio UV como para el IR se trabajó con el conformero más estable que coincide con el determinado experimentalmente por rayos X. [2]

4.1.1.1. Estructuras Geométricas

Los parámetros de las estructuras optimizadas del herbicida 2,4D de los diferentes isómeros calculados por DFT (B3LYP) con las bases 6-311 G ++ ** y 6-311G ** se observan en la **Tabla 4.1** en concordancia con la numeración de los átomos de la **Figura 4.1**. La **Tabla 4.1** compara los valores calculados de las longitudes de enlace y los ángulos del 2,4D con aquellos obtenidos experimentalmente por rayos X. Además en la misma se muestran algunas energías electrónicas y los parámetros geométricos de este compuesto.

Como hay tres rotámeros, alrededor de C4-O15, O15-C1 y finalmente alrededor de C1-C3, las moléculas pueden existir en una variedad de conformaciones, aunque en realidad sólo se han encontrado ocho. Se analizan los cuatro isómeros más estables (dos estructuras planas y dos estructuras no planas) y el de energía más baja es el isómero no plano perpendicular cis (el isómero 1, **Figura 4.2**, **Tabla 4.1**). Los cuatro isómeros de energía más baja son: Cpp (el isómero 1, cis no planar), Cpp1 (el isómero 2, cis no planar), Tpp (el isómero 3, trans no planar), y Cp (el isómero 4, cis planar).

En el método B3LYP en los niveles /6-311 + + G (d, p) y 6-311G (d, p) la optimización de la geometría fue sin restricción alguna, con diferentes

disposiciones espaciales encontrando los parámetros geométricos estándar. La geometría de mínima energía obtenida, fue aquella en la que todos los átomos del anillo y el Oexocíclico, se encuentran en un mismo plano, y el grupo acético se encuentra perpendicular al plano de los otros átomos nombrados anteriormente.

En todas las estructuras calculadas el esqueleto bencénico está en el mismo plano que el Oexocíclico. En la estructura más estable, el plano del grupo aldehídico es ortogonal al plano del metileno ($-\text{CH}_2$) y el grupo oxhidrilo está localizado en una orientación con respecto al grupo $-\text{CH}_2$ de tal manera que tiene una fuerte interacción puente de hidrógeno.

La mejor correspondencia entre el valor calculado y el disponible de rayos X de los parámetros estructurales es la que se encuentra a distancias y ángulos de enlace calculados mediante el método B3LYP/6-311G (d,p).

Analizando al isómero 1 más estable podemos decir que las longitudes de enlace optimizadas de C-C en el anillo fenilo están en el rango de 1,389 a 1,400 Å (relación observado/calculado 1,00 y 0,99 respectivamente) por el método B3LYP. A la vez están en buen acuerdo con los valores experimentales reportados para longitudes de enlace C-C del anillo de fenilo de moléculas similares.

Las longitudes de enlace C-Cl se encuentran a 1,753 y 1,756 Å, respectivamente (relación observado/calculado 0,99 y 0,99 respectivamente), del 2,4D. Para el enlace de C-O, si bien la longitud optimizada es un poco más larga que la observada en de rayos X, la relación observado/calculado es de 0,99.

En el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético se podría esperar efectos de conjugación para estabilizar las estructuras planas, mientras que las fuerzas estéricas tienden a estabilizar las no planares.

Se encontró que el cálculo B3LYP da una diferencia de 4,2 kJ / mol de energía entre el isómero no planar 1 y el isómero no-planar 2 que son las formas más estables.

La estabilidad de la estructura no planar, confórmero 1, se debe a la existencia de las fuerzas estéricas las que juegan un papel importante en la estabilización de la estructura del estado fundamental del ácido 2,4Diclorofenoxiacético. Si bien existe poca diferencia de energía con el confórmero que le sigue en estabilidad (4,2 kJ/mol).

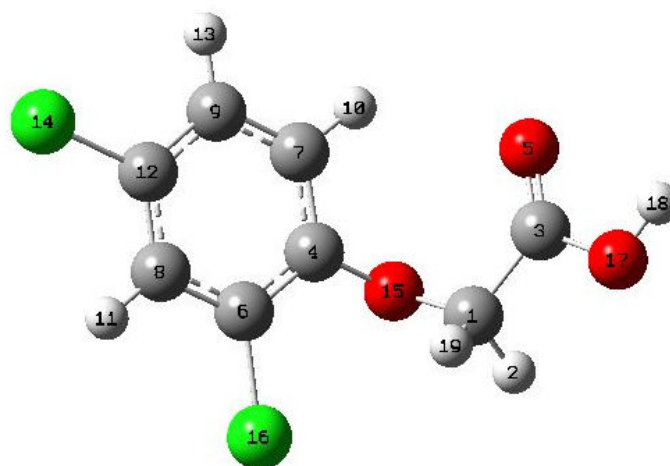
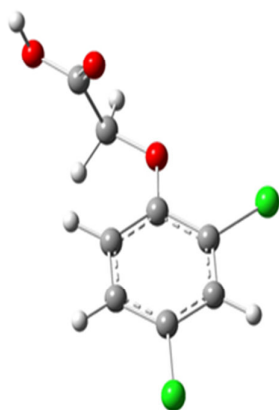


Figura 4.1. Numeración de la estructura del 2,4D.

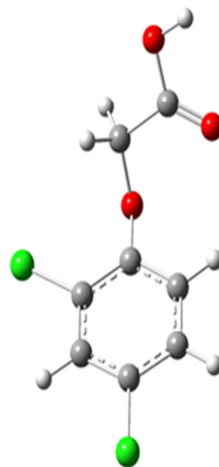
TABLA 4.1. Energía electrónica (Hartree) y parámetros geométricos para el herbicida 2,4D, calculados vía método DFT.

Parámetros geométricos	Experimental	Isómero 1 (perpendicular <i>cis</i> , <i>Cpp</i>) B3LYP		Isómero 2 (perpendicular <i>cis</i> , <i>Cpp1</i>) B3LYP		Isómero 3 (perpendicular <i>trans</i> , <i>Tpp</i>) B3LYP		Isómero 4 (plano <i>cis</i> , <i>Cp</i>) B3LYP	
		Energía Electrónica (Hartree)							
		6-311G**	6-311++G**	6-311G**	6-311++G**	6-311G**	6-311++G**	6-311G**	6-311++G**
		-1454,5926	-1454,6069	-1454,5910	-1454,6058	-1454,5903	-1454,6048	-1454,5800	-1454,5956
Longitud de enlace (Å)									
Cl ₁₆ C ₆	1,741	1,753	1,753	1,747	1,746	1,753	1,752	1,745	1,744
Cl ₁₄ C ₁₂	1,741	1,757	1,756	1,758	1,757	1,757	1,756	1,757	1,756
C ₄ C ₆	1,390	1,400	1,400	1,406	1,406	1,401	1,401	1,406	1,406
C ₆ C ₈	1,384	1,391	1,392	1,387	1,387	1,391	1,392	1,387	1,388
C ₈ C ₁₂	1,395	1,389	1,390	1,392	1,392	1,390	1,390	1,392	1,393
C ₁₂ C ₉	1,364	1,391	1,391	1,386	1,386	1,390	1,391	1,386	1,386
C ₉ C ₇	1,413	1,390	1,391	1,394	1,395	1,390	1,391	1,394	1,395
C ₇ C ₄	1,397	1,394	1,394	1,397	1,397	1,394	1,394	1,396	1,396
C ₈ H ₁₁	1,030	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081
C ₉ H ₁₃	1,000	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082
C ₇ H ₁₀	1,120	1,082	1,082	1,081	1,081	1,082	1,082	1,081	1,081
C ₁ H ₂	1,060	1,092	1,092	1,096	1,096	1,092	1,092	1,099	1,099
C ₁ H ₁₉	1,090	1,095	1,095	1,096	1,096	1,093	1,093	1,099	1,099
O ₁₇ H ₁₈	1,030	0,969	0,969	0,970	0,970	0,969	0,970	0,970	0,970
O ₁₇ H ₁₈O ₅	2,632	2,305	2,316	2,297	2,305	2,287	2,296	2,305	2,305
C ₄ O ₁₅	1,365	1,374	1,376	1,357	1,360	1,373	1,374	1,358	1,361
O ₁₅ C ₁	1,423	1,415	1,414	1,413	1,412	1,421	1,420	1,405	1,404
C ₁ C ₃	1,520	1,523	1,523	1,518	1,518	1,524	1,523	1,529	1,529
C ₃ O ₅	1,217	1,200	1,201	1,203	1,205	1,202	1,204	1,189	1,190
C ₃ O ₁₇	1,304	1,374	1,376	1,338	1,339	1,373	1,374	1,361	1,361

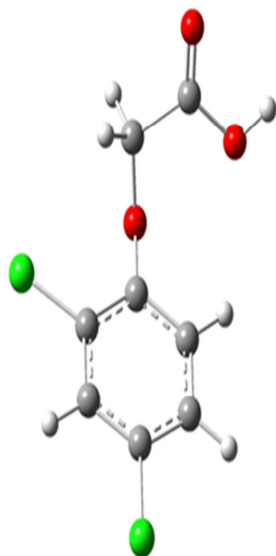
Angulo de enlace (°)									
C ₇ C ₄ C ₆	119,1	118,8	118,9	118,3	118,4	118,6	118,7	118,4	118,5
C ₄ C ₆ C ₈	122,2	121,0	120,9	121,1	121,0	121,0	120,9	120,9	120,8
C ₆ C ₈ C ₁₂	117,3	118,8	118,8	119,3	119,4	118,9	119,0	119,4	119,4
C ₈ C ₁₂ C ₉	122,7	121,3	121,3	120,8	120,8	121,2	121,2	120,8	120,8
C ₁₂ C ₉ C ₇	119,1	119,1	119,1	119,5	119,5	119,1	119,1	119,4	119,4
C ₉ C ₇ C ₄	119,6	120,9	120,9	120,9	120,9	121,1	120,9	121,0	120,9
C ₃ O ₁₇ H ₁₈	111,5	107,1	107,7	106,5	107,1	106,2	106,8	107,0	111,9
C ₃ O ₅H ₁₈	123,1	125,4	125,4	126,1	126,1	125,4	125,3	125,4	125,4
Cl ₁₆ C ₆ C ₄	118,9	120,0	120,2	119,6	119,7	120,2	120,3	119,6	119,7
Cl ₁₆ C ₆ C ₈	118,8	118,9	118,9	119,3	119,3	118,8	118,8	119,5	119,4
Cl ₁₄ C ₁₂ C ₈	117,6	119,0	119,0	119,2	119,2	119,1	119,1	119,3	119,3
Cl ₁₄ C ₁₂ C ₉	119,6	119,7	119,7	119,9	119,9	119,7	119,7	119,9	119,9
C ₆ C ₄ O ₁₅	116,2	121,1	121,2	116,8	116,8	121,7	121,7	116,6	116,6
C ₇ C ₄ O ₁₅	124,7	119,9	119,7	124,9	124,7	119,5	119,3	125,0	124,9
C ₄ O ₁₅ C ₁	118,8	117,1	117,3	118,5	118,4	117,2	117,4	118,7	118,7
O ₁₅ C ₁ C ₃	111,1	112,7	112,8	111,5	111,7	115,9	115,8	108,5	108,5
C ₁ C ₃ O ₅	123,2	126,6	126,6	121,2	121,2	122,1	122,1	125,4	125,6
C ₁ C ₃ O ₁₇	112,2	109,7	109,6	114,2	114,5	114,1	114,3	113,3	113,3
Angulo de torsión (°)									
C ₄ O ₁₅ C ₁ C ₃	85,23	85,5	85,6	179,9	179,9	86,1	87,9	179,9	179,9
O ₁₅ C ₁ C ₃ O ₅		2,6	2,4	-179,9	-179,9	173,7	176,4	0,01	0,01
O ₁₅ C ₁ C ₃ O ₁₇		-177,1	-177,4	0,02	0,03	-7,8	-4,7	180,0	180,0
C ₁ C ₃ O ₁₇ H ₁₈		179,7	179,7	179,9	180,0	-179,9	-179,0	180,0	179,9
O ₅ C ₃ O ₁₇ H ₁₈		-0,03	-0,03	0,00	0,01	60,5	-0,2	0,00	0,01



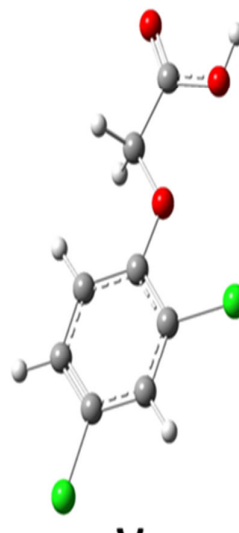
Isómero 1



Isómero 2



Isómero 3



Isómero 4

Figura 4.2. Confórmeros más estables del herbicida ácido 2,4Diclorofenoxiacético.

4.1.2. Espectro Electrónico

Los datos de las transiciones electrónicas obtenidas de los cálculos teóricos se presentan en la **Tabla 4.2**. La **Figura 4.3** muestra el espectro UV-visible obtenido experimentalmente para el 2,4D en solución acuosa. El espectro experimental dentro del rango de Longitud de onda estudiada presenta tres picos a 200, 228 y 280 nm,[3] Estas bandas pueden ser asignadas a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Podemos confirmar que los máximos corresponden al 2,4D ya que la dilución de las soluciones no cambia la posición de los máximos de absorción, sólo disminuye su valor de absorbancia. Los cálculos TD-DFT fueron realizados con el GAUSSIAN03 y con la conformación más estable y usando el funcional B3LYP con la base 6-311G(d,p). Con el fin de comparar con los datos experimentales, el conformero más estable fue reoptimizado usando el mismo funcional y la misma base con el modelo PCM utilizando como solvente el agua, así se obtuvo la geometría de mínima energía en solución acuosa y con la misma se realizó el cálculo del espectro electrónico con TD-DFT. En la **Tabla 4.2** se muestran los resultados calculados mediante TD-DFT y se observa que se correlacionan bien con los datos experimentales.

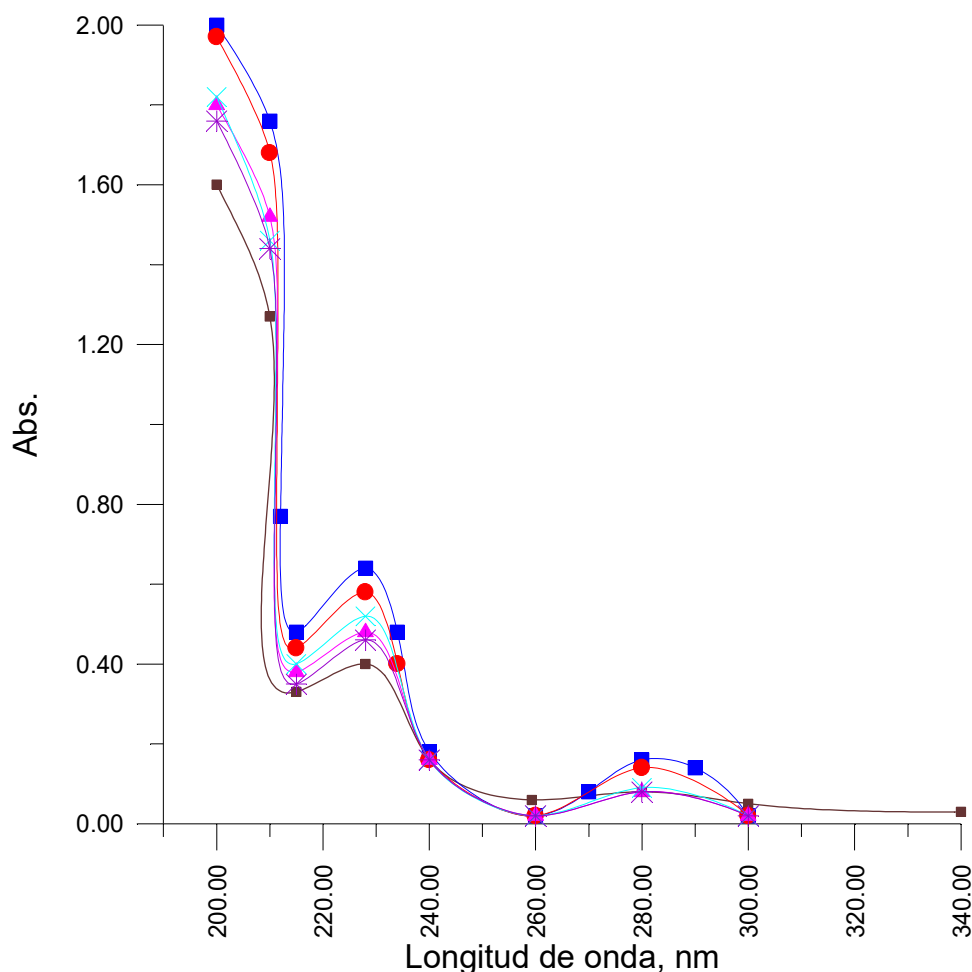


Figura 4.3. Espectro UV-visible obtenido experimentalmente para el 2,4D en solución acuosa.

TABLA 4.2. Espectro electrónico experimental y teórico del 2,4D en agua.

Valor experimental (nm)	Conformación 1			
	Calculado (nm)	MOs	Asignación	Fuerza oscilador
200	202	55 → 60	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.119
228	228	56 → 60	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.012
280	280	55 → 57	$n \rightarrow \pi^*$	0.000

4.1.3. Análisis Vibracional.

Las asignaciones vibracionales en el presente estudio a través del funcional B3LYP/6-311 + + G (d, p), se basan en la estructura del isómero más estable, la molécula Cpp (isómero 1). Las asignaciones detalladas de los modos de vibración fundamentales de 2,4D, junto con las frecuencias observadas y calculadas, las intensidades de IR y las descripciones de cada modo normal se presentan en la **Tabla 4.3**. La comparación de las frecuencias calculadas en B3LYP con los valores experimentales revela la sobreestimación de los modos de vibración calculados debido a los efectos de anarmonicidad en el sistema real. La inclusión de correlación electrónica en la teoría funcional de la densidad, en cierta medida hace que los valores de la frecuencia sean más pequeños en comparación con los datos de frecuencia informado por algunos autores. [4, **Figura 4.4**]

TABLA 4.3. Frecuencias de vibración experimental y teóricas calculados vía el método B3LYP y asignaciones de los modos normales del 2,4D.

Experimental ^a	B3LYP 6-311++G**	Asignación
480	489	flexión C1H19, flexión C1H2, torsión O17H18, deformación fuera del plano del anillo
	509	ν C3O5O7H18, flexión C1H19, flexión C1H2, deformación simétrica del anillo, flexión en el plano (COOH)
570	587	ν C3O5O7H18, deformación simétrica del anillo, deformación fuera del plano del anillo, flexión C8H11, flexión C9H13, flexión fuera del plano (COOH)
647	656	twisting C1H2-19, flexión O17H18, deformación en el plano del anillo
684	660	ν symC12Cl14, ν symC6Cl16, flexión O17H18, flexión C1H19, flexión C1H2, deformación en el plano del anillo
699	716	deformación simétrica del anillo, ν asymC4O15, ν symC12Cl14, ν symC6Cl16
721	739	deformación fuera del plano del anillo, ν symC6Cl16, ν asymC12Cl14, flexión O17H18, flexión C7H10, flexión C8H11, ν asymC4O15, flexión fuera del plano H11, H13, H10
796		ν CH
796	817	Flexión fuera del plano de H10, H13, flexión C7H10, flexión C9H13
838	841	Deformación del anillo, ν asymC9H13, ν asymC7H10, ν symC12Cl14, ν symC6Cl16
873	875	flexión C7H10, flexión C8H11, flexión C9H13

916	973	flexión C7H10, flexión C8H11, flexión C9H13
1095	1086	flexión C7H10, flexión C9H13, flexión C8H11, ν sym C1O15, ν C6Cl16, ν sym C3O17
1105	1107	ν sym C12Cl14, flexión C7H10, flexión C8H11
1120	1153	flexión C7H10, flexión C9H13, flexión C8H11, ν sym C1O15, flexión O17H18, ν sym C3O17, wag C1H2-19
1252	1251	ν sym C4O15, ν asym C1O15, wag C1H2-19
1271	1274	ν asym C4O15, flexión C7H10, flexión C8H11, flexión C9H13, wag C1H2-19
1298	1293	Deformación del anillo simétrica, twist C1H2-19
1311	1307	Deformación asimétrica del anillo, ν sym C8=C12, ν sym C6=C4, ν sym C9=C7, ν sym C8C6, ν sym C9C12, ν sym C4C7, twist C1H2-19
1393	1410	flexión C7H10, flexión O17H18, wag C1H2-19
1431	1416	Deformación asimétrica del anillo, flexión C9H13, wag C1H2-19, ν sym C3O17, flexión O17H18, ν sym C1C3
1449	1464	scis C1H2-19, flexión C7H10, flexión C9H13, flexión C8H11
1486	1504	ν ring C=C, scis C1H2-19
1580	1599	Estiramiento en el plano del anillo, ν ring C=C, deformación asimétrica del anillo
1733	1846	ν sym C3=O5, flexión O17H18
2945	3034	ν sym C1H2,19
2979	3102	ν asym C1H2,19
3050	3204	ν asym C9H13, ν asym C7H10
3064	3217	ν asym C8H11, ν sym C9H13, ν sym C7H10
3076	3220	ν sym C8H11
3445	3750	ν sym O17H18

^a SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2010.

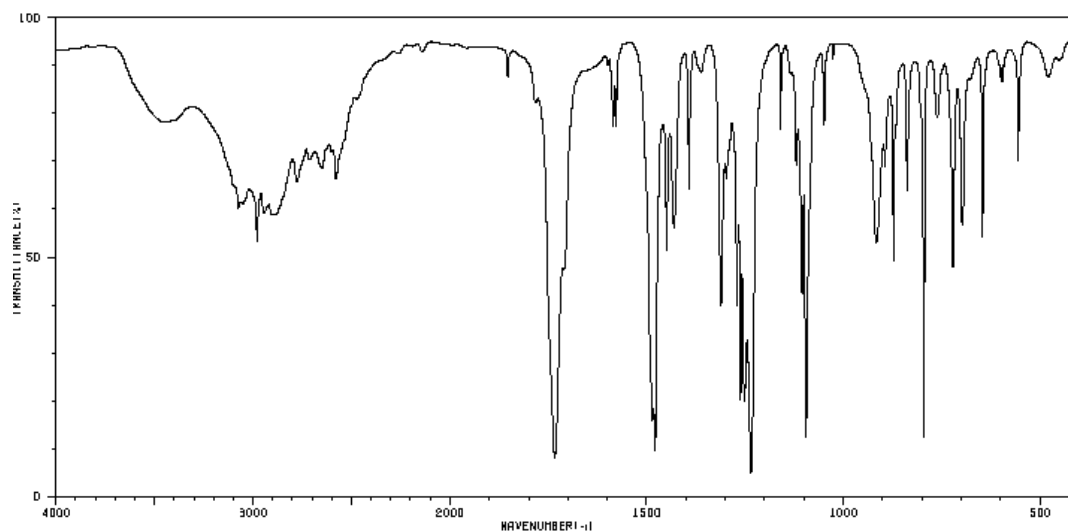


Figura 4.4. Espectro IR experimental.

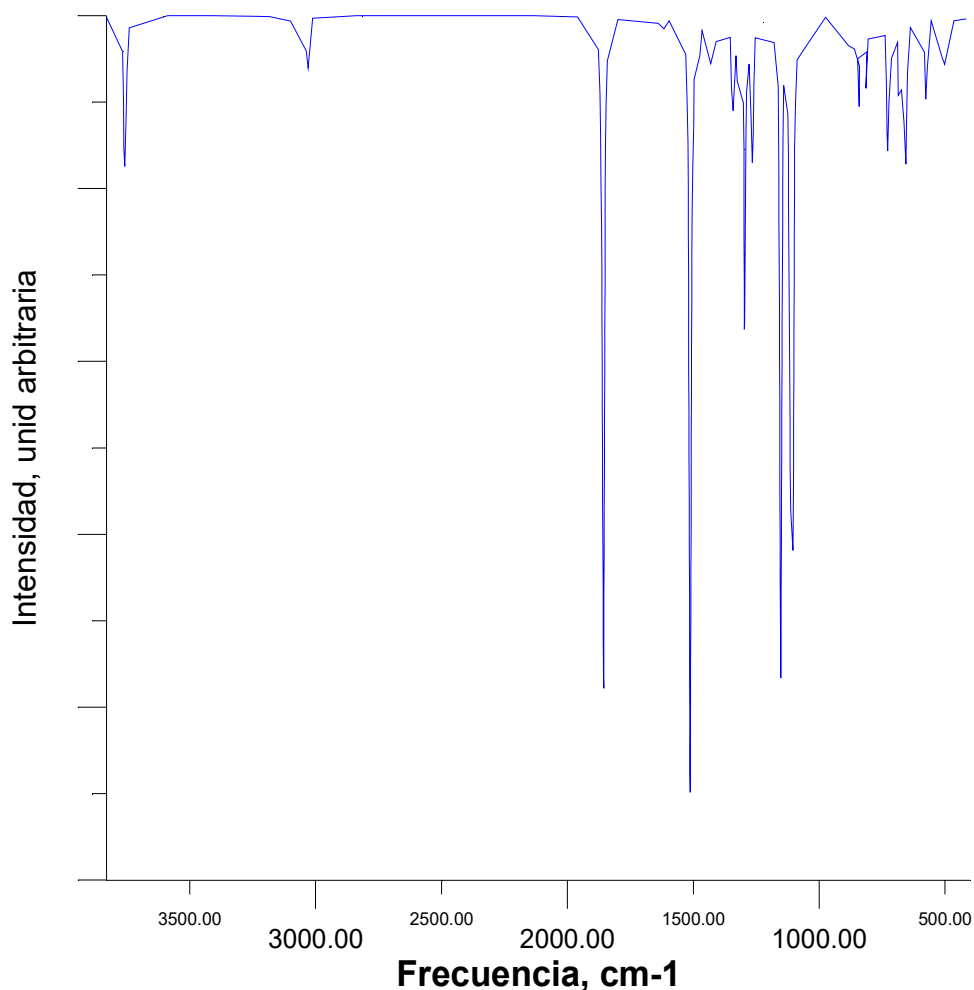


Figura 4.5. Espectro IR teórico calculado.

4.1.3.1. Vibraciones del grupo COOH

La banda de estiramiento OH se caracteriza por una banda muy amplia que aparece alrededor de 3400 cm^{-1} . Por consiguiente, en el presente estudio, la amplia banda de FT-IR a 3750 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de estiramiento OH. Sin embargo, el número de onda calculado muestra una desviación positiva de $\sim 305\text{ cm}^{-1}$ para el 2,4D y que puede ser debido a la presencia de un fuerte enlace de hidrógeno. Absorciones del grupo carbonilo son sensibles y los dos átomos de carbono y de oxígeno del grupo carbonilo se mueven durante la vibración y tienen amplitudes casi iguales. Normalmente, las vibraciones del grupo carbonilo se producen con una intensidad muy fuerte en la región de $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. La banda de FT-IR a 1733 cm^{-1} se asigna a una vibración $\text{C}=\text{O}$ de estiramiento. El valor calculado teóricamente de 1846 cm^{-1} con una intensidad muy fuerte muestra una desviación positiva de $\sim 113\text{ cm}^{-1}$ con respecto a la observación experimental. Las vibraciones de flexión en el plano y fuera del plano del grupo COOH se presentan a muy bajas frecuencias ($486\text{-}587\text{ cm}^{-1}$) y solo en el espectro teórico.

4.1.3.2. Vibraciones del grupo OCH_2

Para las asignaciones de frecuencias del grupo CH_2 , básicamente seis bandas fundamentales pueden ser asociados a cada grupo CH_2 , es decir, CH_2 : estiramiento simétrico, CH_2 : estiramiento asimétrico; CH_2 scissoring y rocking que pertenecen a vibraciones en el plano. Existen otros dos modos de vibración fuera del plano de simetría, los modos CH_2 wagging y CH_2 twisting.

Las vibraciones de estiramiento antisimétrico CH_2 generalmente se observan en la región de $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, mientras que el simétrico aparecerá entre 2900 y 2850 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento antisimétrico CH_2 se observa en los espectros IR a 3102 cm^{-1} . La simétrica también fue identificada en el espectro IR a 3034 cm^{-1} . Los valores calculados teóricamente de las vibraciones de estiramiento CH_2 asimétrica y simétrica se correlacionan bastante bien con la observación experimental.

Las vibraciones de deformación del grupo- CH_2 -(scissoring, wagging, twisting and rocking) contribuyen a varios modos normales en la región de baja frecuencia. Se desprende de la **Tabla 4.3**, que la banda de deformación observada a 1464 cm^{-1} , se asigna a la vibración scissoring del CH_2 . Las vibraciones CH_2 twisting fueron encontradas a las frecuencias 1293 y 1307 cm^{-1} para el 2,4D. Los modos de wagging y rocking se distribuyen en un amplio rango de bandas. El modo de estiramiento del enlace O-C se identifica como una fuerte banda FT-IR a 1095 cm^{-1} en el 2,4D. El valor calculado es de 1087 cm^{-1} y esto muestra un excelente acuerdo con las observaciones experimentales.

4.1.3.3. Vibraciones del enlace C-H

La asignación de los modos de estiramiento del enlace carbono-hidrógeno en la estructura aromática muestra la presencia de las vibraciones de estiramiento C-H en la región de $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, que es característico. Los valores calculados teóricamente aparecen entre 3200 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} . En esta región, las bandas se ven afectadas sensiblemente por la naturaleza de los sustituyentes.

Las vibraciones de flexión o deformación en el plano del CH asignado a $1086\text{-}1153\text{ cm}^{-1}$, se detectó que están contaminadas por las vibraciones de estiramiento del enlace OH y de deformación del CH_2 , mientras que en las observaciones experimentales están en el rango de $1095\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$.

Las frecuencias calculadas que se encuentran en la región de $739\text{-}817\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones de flexión o deformación fuera del plano para el CH se correlaciona muy bien con el obtenido en forma experimental FT-IR y estos valores son iguales a $721\text{-}796\text{ cm}^{-1}$ en el 2,4D.

4.1.3.4. Vibraciones del enlace C-C

La vibración de estiramiento del enlace C-C aromático se predijo a 1599 cm^{-1} , que está en excelente acuerdo con el valor experimental FTIR a 1580 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión o deformación en el plano o fuera del plano del carbono están asignadas a los modos $739, 587, 489\text{ cm}^{-1}$ y $660, 656, 520\text{ cm}^{-1}$,

respectivamente. Estos valores también están de acuerdo con el espectro FT-IR observado. (Tabla 4.3).

4.1.3.5. Vibraciones del enlace C–Cl

La vibración de estiramiento del enlace C-Cl de los ácidos fenoxiacéticos sustituidos se observaron a 720 cm^{-1} . En espectro FT-IR del 2,4D existe una banda a 721 cm^{-1} que se le asigna a la vibración de estiramiento del C-Cl. El calculado teóricamente con el método DFT/6-311++G (d,p) da el valor a 739 cm^{-1} . Este número de onda del C-Cl coincide muy bien con el valor experimental.

4.2. DIMEROS DEL 2,4D.

4.2.1. Análisis Conformacional.

Los cálculos DFT como se dijo antes muestran la presencia de ocho conformeros para el monómero del ácido 2,4D, pero sólo dos son los más estables 1 y 2 (ver **Figura 4.2**); de ambos, el isómero 1 es el conformero que está de acuerdo con los datos experimentales dados por Smith et al.[2] Las geometrías optimizadas utilizando el método B3LYP con la base 6 - 311G (d, p) se observan en la **Tabla 4.1** y se comparan con los valores experimentales obtenidos por Smith et al. Se observó que los parámetros geométricos de las especies de monómero con el método B3LYP son mejores que los obtenidos por Badawi, quien encontró solo el isómero 2 y no el isómero 1 que existe experimentalmente según Rayos X. [2]

Obviamente, las longitudes de enlace optimizadas son más largas que los valores experimentales debido a que en el primer caso los cálculos se realizaron con las moléculas aisladas en fase gaseosa, mientras que en la segunda se realiza en fase sólida. Para los cálculos de los dímeros cíclicos hemos considerado solo las dos estructuras más estables, se realizó el diseño con la conformación **1** y la **2**, como se muestra en la **Figura 4.6**.

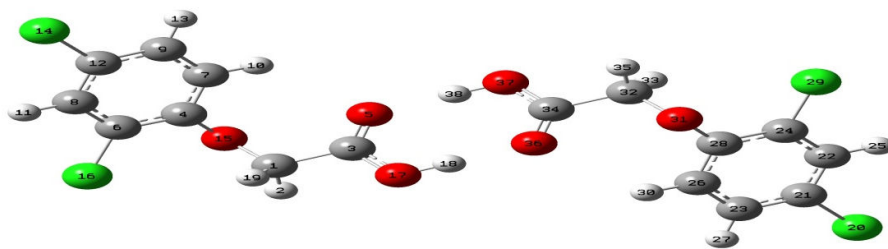
Los parámetros geométricos de las dos estructuras de los dímeros cíclicos calculados se presentan en la **Tabla 4.4** en comparación con los valores observados por Smith et al. En general, se observa una buena concordancia en las longitudes de enlace calculada con los valores experimentales.

La energía relativa en kJ/mol y el momento dipolar del ácido 2,4D de los monómeros y dímeros se observa en la **Tabla 4.5**. Los valores de diferencia en energía que se encontró entre los dos dímeros son de 4,26 kJ/mol. Los valores teóricos del momento dipolar para todos los conformeros se observan también en la misma Tabla. Los valores del momento dipolar de las estructuras 2 (monómero y el dímero cíclico) en el mismo nivel de la teoría son más bajos que los valores de las estructuras 1. Este comportamiento de los resultados computacionales obtenidos para el monómero y el dímero de ácido 2,4D no se ha comparado con datos de la literatura ya que no se encuentran en la misma.

La diferencia de energía de la estructura más estable del dímero cíclico y de dos monómeros aislados del ácido 2,4D con la base 6-311G** es de 72,76 kJ/mol. Es importante tener en cuenta que la energía total del dímero cíclico del ácido 2,4D es más baja que la suma de las energías de cada monómero. Esta observación podría significar que la presencia del dímero, incluso en fase gaseosa, es preferible a los monómeros aislados. Este resultado es muy importante y será tenido en cuenta en la asignación de los espectros de vibración registrados para este compuesto.

La Tabla 4.6 muestra los valores de energía total para los dos dímeros cíclicos sin corregir (& E) y corregida (# E) para los efectos BSSE utilizando el método de contrapeso con el método B3LYP.

Tabla 4.4. Parámetros geométricos del dímero del 2,4D obtenidos por el método B3LYP y comparados con los parámetros experimentales.



Parámetros Geométricos	Experimental	Estructura 1	Estructura 2
Longitud de enlace (Å)			
Cl ₁₆ C ₆	1.741	1.748	1.753
Cl ₁₄ C ₁₂	1.741	1.758	1.759
C ₄ C ₆	1.389	1.404	1.400
C ₆ C ₈	1.384	1.387	1.391
C ₈ C ₁₂	1.396	1.391	1.389
C ₁₂ C ₉	1.364	1.387	1.391
C ₉ C ₇	1.412	1.393	1.389
C ₇ C ₄	1.369	1.395	1.394
C ₈ H ₁₁	1.027	1.081	1.081
C ₉ H ₁₃	0.994	1.082	1.082
C ₇ H ₁₀	1.118	1.082	1.082
C ₁ H ₂	1.055	1.091	1.092
C ₁ H ₁₉	1.088	1.095	1.094
O ₁₇ H ₁₈	1.026	1.000	0.998
O ₁₇ H ₁₈ ·····O ₅	2.627	2.663	2.671
C ₄ O ₁₅	1.365	1.361	1.374
O ₁₅ C ₁	1.423	1.406	1.414
C ₁ C ₃	1.514	1.522	1.522
C ₃ O ₅	1.222	1.219	1.220
C ₃ O ₁₇	1.303	1.317	1.317
Angulo de enlace (°)			
C ₇ C ₄ C ₆	119.1	119.5	118.8
C ₄ C ₆ C ₈	122.2	120.8	121.0
C ₆ C ₈ C ₁₂	117.3	119.3	118.9
C ₈ C ₁₂ C ₉	122.7	121.2	121.2
C ₁₂ C ₉ C ₇	119.1	119.3	118.8
C ₉ C ₇ C ₄	119.6	119.6	121.1
C ₃ O ₁₇ H ₁₈	111.9	110.0	110.6
O ₁₇ H ₁₈ ·····O ₃₆	173.8	179.8	178.5
Cl ₁₆ C ₆ C ₄	118.9	119.6	120.1
Cl ₁₆ C ₆ C ₈	118.8	119.2	118.8
Cl ₁₄ C ₁₂ C ₈	117.6	119.3	119.0
Cl ₁₄ C ₁₂ C ₉	119.6	119.6	119.7
C ₆ C ₄ O ₁₅	116.2	116.5	121.4
C ₇ C ₄ O ₁₅	124.8	125.2	119.7

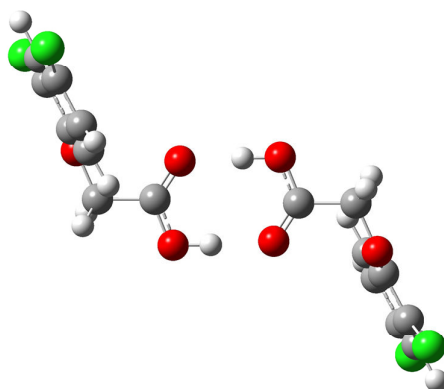
C ₄ O ₁₅ C ₁	118.8	119.9	117.2
O ₁₅ C ₁ C ₃	111.2	113.5	113.3
C ₁ C ₃ O ₅	123.2	123.2	123.8
C ₁ C ₃ O ₁₇	112.7	111.4	111.1
Angulo de torsión (°)			
C ₄ O ₁₅ C ₁ C ₃	80.4	79.8	86.8
O ₁₅ C ₁ C ₃ O ₅	178.1	178.7	177.6
O ₁₅ C ₁ C ₃ O ₁₇	-3.7	-0.7	-2.0
C ₁ C ₃ O ₁₇ H ₁₈	-171.0	-178.7	-179.5
O ₅ C ₃ O ₁₇ H ₁₈	-7.1	-0.6	0.1

Tabla 4.5. Energía relativa (E) y momento dipolar(μ) para los monómeros y el dímeros cíclicos del 2,4D en el nivel de teoría de B3LYP.

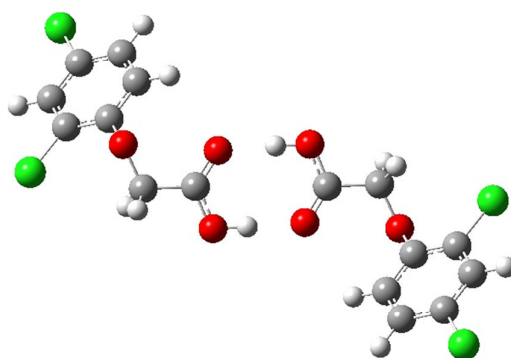
Estructura	B3LYP/6-311G**	
	E (kJ/mol)	μ (D)
Monómero		
1	0.00	4.22
2	4.20	2.69
Dímero		
1	0.00	0.06
2	2.51	0.01

Tabla 4.6. Valores de energías totales no corregidas (& E, Ha) y corregidas (# E, Ha) por ZPE en los dos dímeros cíclicos usando el nivel de teoría B3LYP.

Estructura	B3LYP/6-311G**	
	Estructura 1	Estructura 2
&E	-2909.4717787	-2909.4701566
#E	-2909.212912	-2909.211954



Estructura 1



Estructura 2

Figura 4.6. Confórmeros del dímero cíclico del ácido of 2,4-Diclorofenoxiacético.

4.2.2. Análisis Vibracional

La estructura 1 del dímero cíclico del ácido 2,4D tiene simetría C_s no – planar (perpendicular) y 108 modos normales de vibraciones y todas las vibraciones son activas en el espectro de infrarrojo. La estructura 2 del dímero cíclico del ácido 2,4D no-planar (perpendicular) también tiene 108 modos normales. La asignación de los modos de vibración del ácido 2,4D se basa en la distribución de la energía potencial (PED) obtenidos para la estructura 1 del dímero cíclico por los cálculos B3LYP/6-31G** (de menor energía). Cabe destacar que este método teórico dio valores PED casi idénticos o muy similares a los 108 correspondientes modos normales del dímero cíclico del ácido 2,4D.

La comparación entre los valores calculados de las frecuencias de ambos dímeros cíclicos se presenta en la **Tabla 4.7**. Para una completa asignación de los valores de frecuencias calculados para los dímeros cíclicos (ya que no existen datos experimentales de IR) se compararon con los valores obtenidos por otros autores para el dímero cíclico del ácido benzoico, con los valores disponibles para el fenol y con la asignación existente en forma parcial para esta molécula.

Tabla 4. 7. Valores Calculados de las frecuencias de vibración de los dímeros I y II y su asignación.

B3LYP/6-311G**		Asignación (intensidad >10%)
IR(1)	IR(2)	
270	248	Rock CH ₂ , $\delta C=O$
282	255	Rock CH ₂ ,
308	320	$\nu_{asym}O---HO$, Rock CH ₂ , $\delta C=O$, δCOC
340	324	$\nu_{asym}O---HO$, Rock CH ₂ , deformación del anillo fuera del plano, δCOC
359	336	$\nu_{asym}CO$, deformación del anillo fuera del plano, flexión CH(anillo)
369	357	$\nu_{sym}O---HO$, $\delta C=O$, δCOC , deformación del anillo fuera del plano, flexión CH(anillo) fuera del plano
388	396	Rock CH ₂ , flexión CH(ring)
389	397	Rock CH ₂ , flexión CH(ring)
410	414	Rock CH ₂ , $\nu_{sym}CCl$, $\nu_{sym}CH(ring)$, flexión CH(anillo) fuera del plano, deformación del anillo
411	418	Rock CH ₂ , $\nu_{sym}CCl$, $\nu_{sym}CH(ring)$, deformación del anillo
451	461	flexión CH(ring) fuera del plano
454	466	flexión CH(ring) fuera del plano
462	509	flexión CH(ring) fuera del plano, $\nu_{sym}OH$, rock CH ₂
472	514	flexión CH(ring), $\nu_{asym}OH$, flexión OH, ν_{ring}
560	521	flexión OH fuera del plano, rock CH ₂ , deformación del anillo, rock COOH
569	522	Rock CH ₂
571	556	flexión OH fuera del plano, rock CH ₂ , flexión CH(anillo) fuera del plano, ν_{sym} deformación del anillo
604	566	flexión OH, flexión CH(CH ₂), twist CH ₂ , flexión CH(ring) fuera del plano, rock COOH
653	594	twist CH ₂ , $\nu_{asym}CH(ring)$, δCOO
654	595	twist CH ₂ , $\nu_{asym}CH(ring)$, flexión fuera del plano

		(COOH)
692	649	<i>vsym</i> CH(CH ₂), flexión OH, δ COO
704	651	<i>vsym</i> CH(CH ₂), <i>vsym</i> OH, δ COO
717	673	flexión CH(ring) fuera del plano, <i>vsym</i> C=C
718	683	flexión CH(ring) fuera del plano, <i>vsym</i> C=C
726	718	flexión CH(ring), <i>vasym</i> C=C
727	719	twist CH ₂ , <i>vasym</i> CH(ring), <i>vsym</i> CCl, δ COO
814	737	flexión CH(ring) fuera del plano
842	838	deformación del anillo
843	842	deformación del anillo
883	877	flexión CH(ring) fuera del plano
884	878	flexión CH(ring) fuera del plano
901	890	<i>vsym</i> CH(CH ₂), flexión OH
940	941	flexión CH(ring) fuera del plano
954	969	flexión OH fuera del plano
997	984	flexión OH fuera del plano
1041	1041	Rock CH ₂
1042	1042	Rock CH ₂
1063	1064	flexión CH(ring), deformación del anillo, <i>scis</i> CH ₂
1064	1065	flexión CH(ring), deformación del anillo, <i>scis</i> CH ₂
1116	1107	<i>vsym</i> CH(CH ₂), flexión CH(ring)
1118	1108	<i>vsym</i> CH(CH ₂), flexión CH(ring)
1119	1156	flexión CH(ring), ν C-O
1176	1157	flexión CH(ring), ν C-O
1259	1245	flexión CH(ring), flexión OH, twist CH ₂
1260	1246	flexión CH(ring), flexión OH, twist CH ₂
1273	1270	twist CH ₂
1276	1272	twist CH ₂ , flexión CH(ring)
1280	1279	flexión CH(ring), wag CH ₂
1282	1285	flexión CH(ring), wag CH ₂
1302	1296	twist CH ₂ , flexión CH(ring), flexión OH, deformación del anillo
1305	1312	twist CH ₂ , flexión CH(ring), flexión OH, deformación del anillo
1338	1313	twist CH ₂ , flexión CH(ring)
1339	1385	twist CH ₂ , flexión CH(ring), flexión OH, deformación del anillo
1390	1392	wag CH ₂ , flexión OH
1396	1392	wag CH ₂ , flexión OH
1418	1411	<i>scis</i> CH ₂ , flexión CH(ring)
1419	1412	<i>scis</i> CH ₂ , flexión CH(ring)
1469	1459	<i>scis</i> CH ₂ , flexión OH
1475	1462	<i>scis</i> CH ₂
1479	1474	<i>scis</i> CH ₂ , flexión OH
1506	1495	flexión OH
1510	1503	<i>scis</i> CH ₂ , flexión CH(ring)
1512	1504	flexión CH(ring), flexión OH, <i>scis</i> CH ₂ ,
1608	1598	<i>vsym</i> C=C, flexión CH(ring)
1609	1599	<i>vsym</i> C=C
1627	1622	<i>vsym</i> C=C, flexión CH(ring)
1628	1623	<i>vsym</i> C=C, flexión CH(ring)
1737	1734	<i>vsym</i> C=O, flexión OH
1794	1787	<i>vasym</i> C=O, flexión OH
3039	3047	<i>vsym</i> CH ₂
3040	3048	<i>vsym</i> CH ₂
3096		<i>vsym</i> OH
3104	3102	<i>vasym</i> CH ₂
3105	3103	<i>vasym</i> CH ₂ , <i>vsym</i> OH

3197	3131	<i>vasym</i> CH(ring), <i>vsym</i> CH(ring), <i>vsymOH</i>
3203	3204	<i>vasym</i> CH(ring), <i>vsym</i> CH(ring), <i>vasymOH</i>
3212	3217	<i>vsym</i> CH(ring)
3217	3217	<i>vsym</i> CH(ring)

4.2.2.1. Región 4000-1900 cm^{-1} . Esta región es característica del estiramiento del enlace O-H de los grupos ácidos, estiramientos de los enlaces C-H de los grupos CH_2 y C-H de los anillos. El ácido 2,4D en estado sólido existe como dímero en donde las unidades están unidas por medio de enlaces de hidrógeno y da lugar a una banda muy ancha entre 3100 y 2500 cm^{-1} . Las numerosas bandas en el espectro IR del ácido 2,4D también sugieren la formación de unidades asociadas, dímero. Nuestros cálculos de la estructura (1) del dímero cíclico usando el conjunto base 6-311G ** predice que el modo simétrico del estiramiento del enlace O-H del ácido se presente prácticamente a la misma frecuencia (3105 cm^{-1}) que el modo antisimétrico (3203 cm^{-1}). La banda IR muy débil en 3105 cm^{-1} es, posiblemente originado por el acoplamiento del estiramiento del enlace C = O y las bandas de combinación flexión o deformación del O-H. El estiramiento C-H se asigna a las bandas en el espectro IR a 3203, 3198 y 3105 cm^{-1} , como se ve en la **Tabla 4.7**. Algunos de estos modos se encuentran levemente acoplados entre ellos.

En el dímero cíclico del ácido 2,4D existe un fuerte acoplamiento armónico entre los dos modos de estiramiento del O-H del ácido en nuestro caso identificados y se ve que estos modos están fuertemente desplazados en 369 y 308 cm^{-1} (6-311G **), con respecto a la vibración monoméricas. Por ejemplo, los modos de estiramientos asimétricos y simétricos que corresponden al O-H ácido se extiende para la estructura del dímero cíclico (1) en los calculos en 3203 y 3105 cm^{-1} , respectivamente.

4.2.2.2. Región 1800-1200 cm^{-1} . En esta región, se observan las vibraciones de estiramientos de los enlaces C=C, C-C, C=O, C-O, la deformación de los grupos ácidos OH y las deformaciones del anillo, son esperadas. El valor de la intensidad de la banda muestra claramente el fuerte acoplamiento entre estos modos en las especies de dímeros. En este caso, hay dos modos de estiramiento C=O, los modos asimétricos y simétricos. Nuestros cálculos predicen el modo de estiramiento antisimétrica C=O a más altas frecuencias que el modo simétrico (1794 y 1737 cm^{-1} , respectivamente). El estiramiento C=C en el dímero cíclico está fuertemente acoplado a otros modos, como con los modos de deformación en el plano del C-H. Nuestros cálculos predicen el estiramiento C=C para el dímero del ácido 2,4D entre 1628 y 1608 cm^{-1} y los modos de deformación C-H entre 1512 y 1280 cm^{-1} . La banda débil en el espectro infrarrojo a 1512 cm^{-1} es debido a la deformación del dímero cíclico en el plano C-H, mientras que el modo simétrico de la deformación O-H del dímero cíclico, se asigna a la banda ancha débil en 1469 cm^{-1} .

4.2.2.3. Región 1200-1000 cm^{-1} . En esta región los modos que se esperan corresponden a los estiramientos del C-C, deformación en el plano del C-H, deformación de tijera (scissoring) C-H, deformaciones del anillo, torsión del anillo y aparecen fuertemente acopladas. Para el dímero cíclico, los dos modos de estiramiento C-O fueron encontrados a 1176 y 1119 cm^{-1} . Los modos de

deformación C-H se asignan a la banda de intensidad media en el espectro infrarrojo a 1116 cm^{-1} . Los modos asociados a la deformación del anillo del dímero cíclico (I) se calculan en 1.063 cm^{-1} y por esta razón, los modos se asignan a las débiles bandas de IR a 1064 cm^{-1} . Los modos de relación con la deformación de tijera (scissoring) CH son asignados a las bandas de intensidad media en 1063 y 1064 cm^{-1} .

4.2.2.4. Región $1000\text{-}270\text{ cm}^{-1}$. En esta región, los modos de torsión C-H son esperados y son fácilmente caracterizados por el cálculo B3LYP/6-311G **. Estos modos son asignados a las bandas de 727 , 654 y 653 cm^{-1} . La observación más importante en esta región es el fuerte corrimiento previsto para la deformación fuera del plano del grupo ácido COOH (vibraciones OH) del dímero cíclico, 587 cm^{-1} en los monómeros y se presenta a 654 cm^{-1} en el dímero, como se muestra en las **Tabla 4.3** y **4.7**. Dicha observación es esencialmente causada por un refuerzo efectivo del movimiento de flexión debido al enlace de hidrógeno. El modo del OH del monómero presenta un cambio extremo en la dimerización. En este caso, los cálculos teóricos del dímero cíclico del ácido 2,4D predicen dos modos de deformaciones (COO) a 704 y 726 cm^{-1} . El otro modo (COO) aparece acoplado junto con otros modos a 653 cm^{-1} .

Para este dímero cíclico, los resultados del cálculo prevén en esta región algunos modos de deformación de torsión y del anillo, las bandas de 472 y 571 cm^{-1} , respectivamente.

En nuestro caso, los modos de oscilación de los grupos COOH del dímero cíclico se prevén a 604 y 560 cm^{-1} .

4.3. REACCION DE DEGRADACIÓN QUÍMICA TEÓRICA

Los procesos de transformación de los pesticidas están influidos por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH o la composición del agua. En sistemas acuosos los procesos abióticos de degradación son: la degradación química y la fotodegradación. La degradación química es importante en aguas superficiales y subterráneas. La fotodegradación que puede ser fotólisis directa o fotólisis indirecta es importante en aguas superficiales.

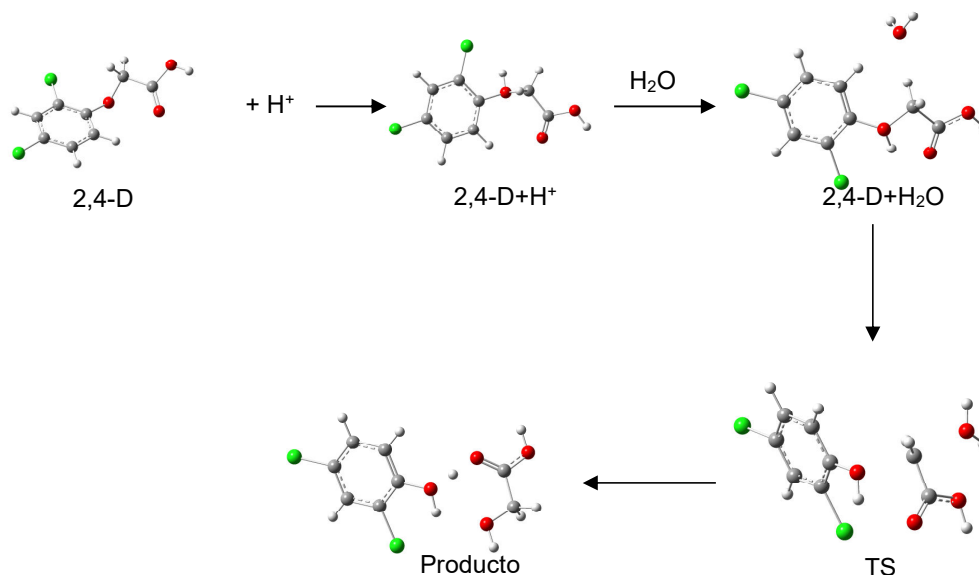
La degradación química de algunos pesticidas pueden producir compuestos más tóxicos y persistentes que los productos de partida. Sin embargo, debido a sus moviidades pueden presentar diferencias en la mineralización.

Se estudió la degradación química del herbicida 2,4D por cálculos computacionales.

Para la exploración del mecanismo de reacción se utilizó el método DFT (B3LYP/6-311G (d, p)) con el software Gaussian03. Se identificó la etapa que controla la velocidad de reacción. Los puntos críticos sobre la PES fueron optimizadas con el método de Berny. Los mínimos y estados de transición fueron caracterizados por las frecuencias armónicas con una o ninguna frecuencia imaginaria. Los valores de las energías totales con la corrección en el punto cero fueron usados para calcular las energías relativas. El método de

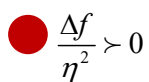
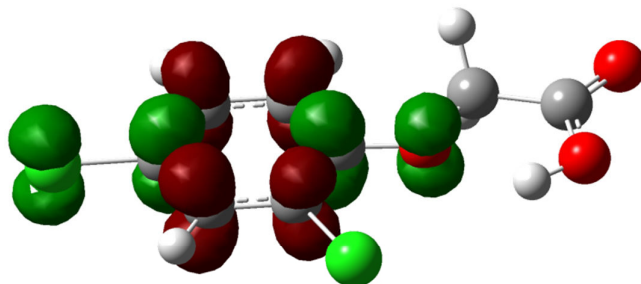
IRC fue utilizado para determinar las conecciones del estado de transición con su reactivo y producto.

El mecanismo consiste en tres etapas dos de las cuales no presenta estado de transición. El mecanismo comienza con la adición de un protón del medio, luego se adiciona una molécula de agua y el complejo formado reacciona dando como productos de reacción 2,4-Diclorofenol y 1-hidroxiacético, restituyendo el protón del medio.(Esquema 4.1)

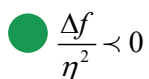


Esquema 4;1. Mecanismo de reacción propuesto.

Se determinó el gran descriptor local dual canónico $\frac{\Delta f_o}{\eta}$ con el objetivo de identificar la interacción específica del grupo O metoxi que caracteriza el inicio del mecanismo de reaccion, la introducción de un protón y se puede observar en la Figura 4.7, el carácter nucleofílico del mismo.



→ Sitio reactivo más electrofílico que nucleofílico.



→ Sitio reactivo más nucleofílico que electrofílico.

Figura 4.7. Gran descriptor dual canónico del 2,4D.

En la etapa determinante de la reacción la molécula de agua por un lado cede un protón al medio y el OH al grupo metilénico del 2,4D (adición nucleofílica), produciéndose la ruptura del enlace Ometoxi-C metilénico. (Esquema 4.1)

En la **Figura 4.8.** Se da el diagrama de energía de la reacción de hidrólisis.

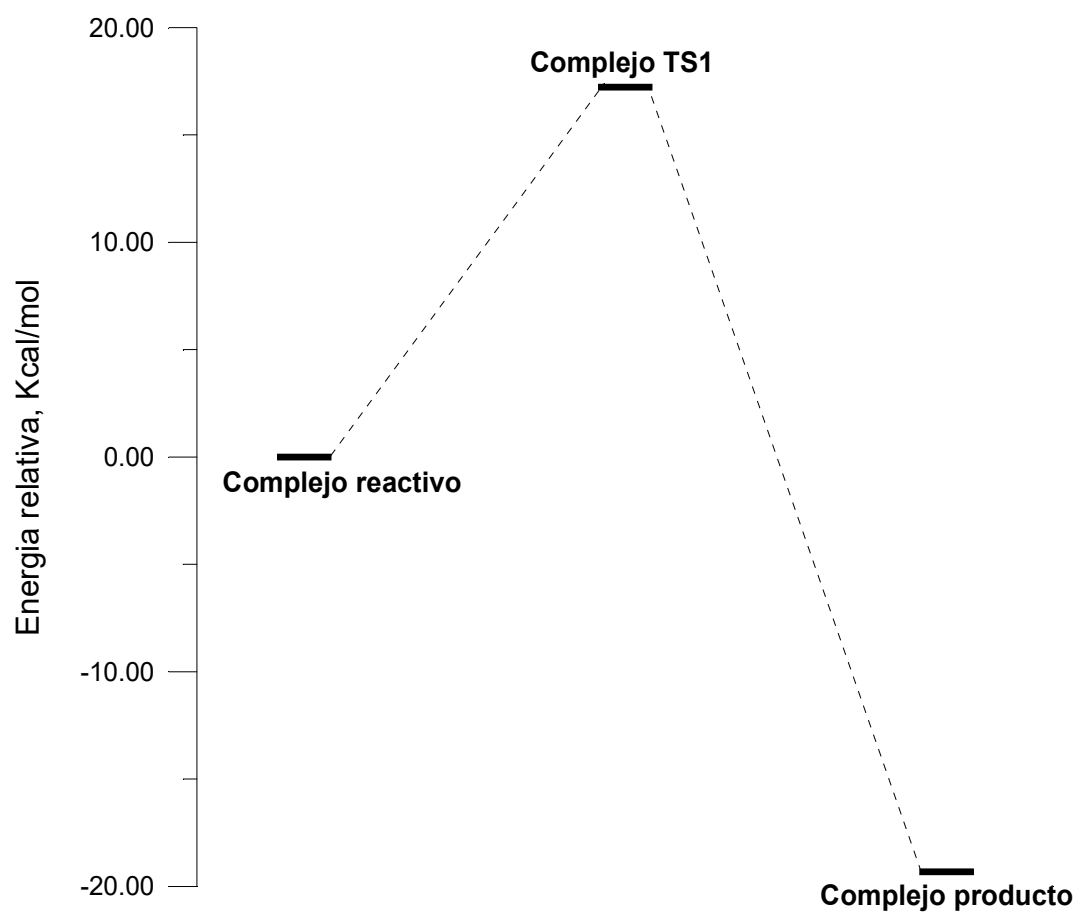


Figura 4.8. Diagrama de energía de la reacción de hidrólisis.

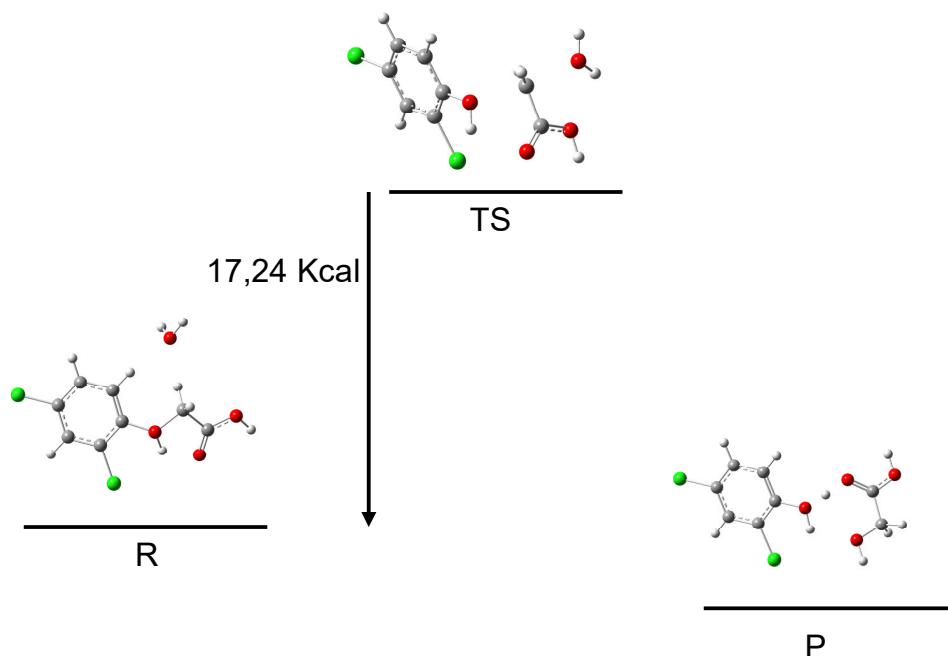


Figura 4.9. Perfil de reacción de la etapa determinante de la reacción.

En la **Figura 4.9**. Se muestran el perfil de la reacción y las estructuras de la etapa determinante de la reacción de degradación química.

El mecanismo propuesto da dos de los productos de degradación encontrados en la parte experimental, el 2,4Diclorofenol y 1-hidroxiacético, la barrera de energía potencial es de $17,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$, semejante al valor experimental promedio obtenido ($17,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) y la reacción es exotérmica y desprende $19,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

El mecanismo teórico corrobora lo encontrado experimentalmente, que el solvente efectivamente interviene en el mecanismo de reacción.

4.4. INDICES DE REACTIVIDAD.

Con el objetivo de identificar las interacciones específicas que caracterizan los mecanismos de reacción, en derivados del 2,4D (2,4-Dicloro-6-metilfenoxiacético (2,4D_ME) y 2,4-Dicloro-C-metilfenoxiacético (2,4D_MES)), se aplica junto con los índices de reactividad global, los descriptores de reactividad local.

Los cálculos se realizaron sobre las estructuras optimizadas en el vacío. Los diferentes índices evaluados son los siguientes:

a. Índices de reactividades globales. Estos parámetros, que dan información sobre la reactividad del sistema molecular como un todo, incluyen el μ potencial

químico, dando una medida de la electrofilia de los reactivos; dureza absoluta η , que puede ser visto como la resistencia de transferencia de carga, y el índice de electrofilia ω , que puede considerarse como una medida del poder electrófilo del sistema molecular. Desde el punto de vista computacional, estos son evaluados usando las energías de los orbitales moleculares más alto ocupado y más bajo no ocupado (HOMO, LUMO), junto con expresiones basadas en aproximaciones en diferencias finitas y el teorema de Janak.

b. Índices de reactividades locales. Con el fin de abordar las diferencias en la reactividad dentro de un sistema, se trató de explorar las características locales. La primera son las cargas atómicas netas, en particular sobre el O metoxi en el que se une el H del medio y se rompe su unión con el C del grupo metilénico y dar una medida de la reactividad bajo control electrostático. Otros tres índices locales evaluados proporcionan información sobre la reactividad bajo el control de transferencia de electrones.

Estos incluyen el índice local de electrofilicidad $\omega^+(r)$ que es el producto del índice de electrofilia global y la función de Fukui $f^+(r)$; la electrofilia en exceso $\Delta\omega(r)$ incluyendo el descriptor dual y el índice de electrofilia global (cuando más positivo es el exceso de electrofilia más favorecido está el sitio para someterse a un ataque nucleofílico, mientras que un número grande negativo indica una fuerte tendencia a sufrir un ataque electrofílico).

4.4.1. Uso del descriptor $f^{(2)}(\vec{r})$ para predecir el camino de reacción.

En la **Tabla 4.8** se muestran las energías de los orbitales de frontera (HOMO y LUMO) para los tres pesticidas (2,4D, 2,4D_ME y 2,4D_MES), así como los índices de reactividad globales evaluados utilizando estos valores de energías. De acuerdo con la teoría molecular de orbitales de frontera, en las reacciones nucleofílicas bajo el control de los orbitales de frontera un reactivo electrofílico reacciona con el LUMO y el nucleofílico con su HOMO. Cuanto más cerca se encuentren los dos en energía, más fácil será la reacción. La metilación del 2,4D no tiene ningún efecto importante sobre las energías de los orbitales de frontera cuando el metilo está en la cadena lateral. Cuando está sobre el anillo, si hay efecto ya que se desestabiliza el LUMO y se estabiliza el HOMO ocasionando una diferencia de energía mayor entre ambos.

En cuanto a los índices globales el potencial químico, dureza absoluta, y electrofilia, se observa que, el potencial químico se hace menos negativo cuando está metilado en la cadena lateral, y el valor de la dureza es más alto cuando está metilado en el anillo. El mismo comportamiento tiene el índice de electrofilia. Esto último es consecuencia del alargamiento de la diferencia de

energía (HOMO-LUMO) entre estos sistemas. Cuanto mayor sea la dureza absoluta, mayor será la resistencia a la transferencia de carga.

En la misma tabla se dan los índices locales de reactividad sobre el Ometoxi para los mismos compuestos. Se observa que la electrofilicidad local es más alta en el 2,4D y en el 2,4D_ME y más baja en el 2,4D_MES, con lo cual este último sería más nucleofílico y tendería a reaccionar con mayor probabilidad.

$$\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$$

El gran descriptor local dual canónico $\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$ se muestra en la **Figura 4.10** para los tres pesticidas. Las áreas verdes indican que el dual descriptor es negativo, y que el sitio es más nucleofílico que electrofílico, mientras que lo contrario es válido para las zonas rojas. Tomamos nota de que para todos los sistemas, Ometoxi están a favor de la adición nucleofílica (verde), siendo mayor para el 2,4D_MES.

Tabla 4.8. Energía de los orbitales de frontera Kohn-Sham (ϵ_{LUMO} y ϵ_{HOMO}), potenciales químicos (μ), dureza absoluta (η) índices globales electrofílico (ω), electrofilicidad local (ω_o^+), electrofilicidad en exceso ($\Delta\omega_o$) y gran descriptor

$$\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$$

dual canónico ($\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$, en $10^{-2} \cdot \text{eV}^{-2}$) condensado en el Ometoxi en el vacío. Todos los valores están en eV.

Estructura	ϵ_{LUMO}	ϵ_{HOMO}	M	η	ω	ω_o^+	$\Delta\omega_o$	$\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$
2,4D	-1,18	-6,60	-3,89	5,42	1,40	0,12	-0,39	-2,60
2,4D_ME	-0,94	-6,71	-3,83	5,76	2,54	0,10	-0,09	-0,31
2,4D_MES	-1,03	-6,49	-3,76	5,46	1,30	0,02	-0,08	-0,60

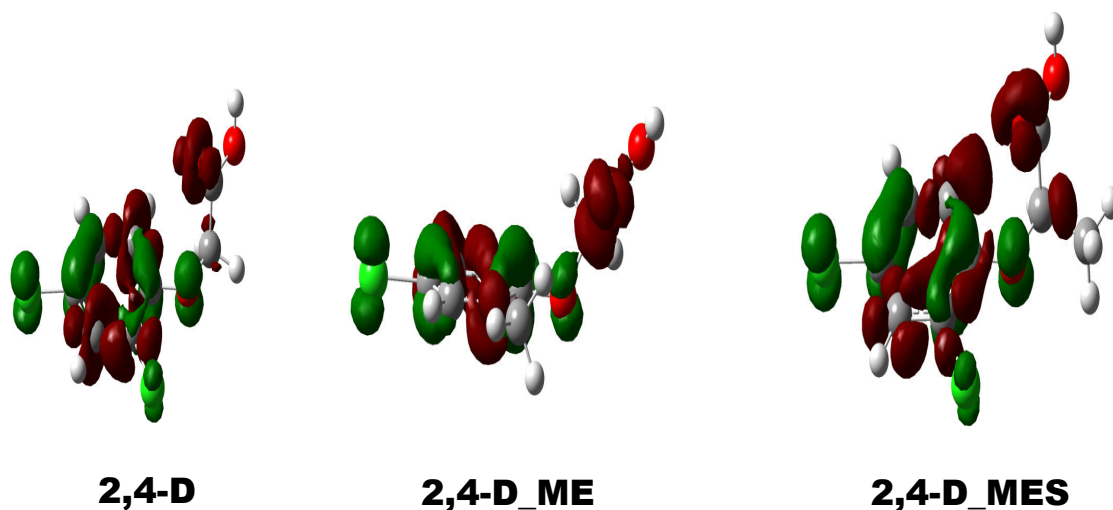


Figura 4.10. Representación del gran descriptor dual canónico $\frac{\Delta f_o}{\eta^2}$ para el herbicida 2,4D, el 2,4D_ME y el 2,4D_MES.

A través del estudio teórico de la degradación química del 2,4D se verifica la existencia de un intermediario de reacción que se forma por el ataque de los protones del medio sobre el centro nucleofílico que conforman los pares libres del oxígeno del grupo fenóxido, para así propiciar la formación de un centro nucleofílico que permita el ataque de la molécula de agua y así evolucionar a productos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2010.
- [2] G. Smith, C. H. L. Kennard, A. H. White. 1976. Herbicides Part I. Crystal Structure of 2,4D (2,4Dichlorophenoxyacetic acid). J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 7, 791-792.
- [3] Tesis
- [4] H. M. Badawi. 2010. Molecular Structure and vibrational assignments of 2,4D. Spectrochimica Acta Part A. 77 (1), 24-27.

CONCLUSIONES

A través de los resultados obtenidos se ha demostrado que la hidrólisis del n-butil cyhalofop (CB) es una reacción de sustitución nucleofílica donde los protones del medio actúan como catalizador. El grupo éster presenta solo dos estructuras resonantes correspondientes al grupo carbonilo, permitiendo que los pares libres del oxígeno se encuentren más localizados para ser atacados por el H^+ y facilitar así la adición nucleofílica del H_2O .

El mecanismo se inicia con la protonación del oxígeno carbonílico, y posteriormente se produce el ataque nucleofílico del agua para formar el intermediario tetraédrico, siendo ésta última la etapa determinante de la velocidad de reacción.

El H^+ aumenta la velocidad de formación del intermediario tetraédrico al protonar el oxígeno del carbonilo, porque un grupo carbonilo protonado es más susceptible de ser atacado por un nucleófilo que un grupo carbonilo no protonado.

La relativamente alta velocidad de reacción que presenta la descomposición del grupo éster del CB se debe a que la estabilización por resonancia es baja ya que el grupo éster presenta solo dos estructuras resonantes correspondientes al grupo carbonilo, permitiendo que los pares libres del oxígeno se encuentren más localizados para ser atacados por el H^+ y facilitar así la adición nucleofílica del H_2O .

Al analizar la influencia del pH en la reacción de hidrólisis se observa que, las constantes de velocidad de reacción del herbicida éster de n-butil cyhalofop decaen con el aumento del pH hasta llegar a un mínimo para luego aumentar. Este comportamiento y los productos de reacción obtenidos indican que hay una reacción de hidrólisis propiamente dicha con influencia del pH. No hay una descomposición del producto de hidrólisis el CyA, hasta el tiempo final estudiado. Esto se corrobora con los bajos valores en los parámetros cinéticos obtenidos. Esta es una importante conclusión ya que si se utiliza este compuesto como un herbicida postemergente, quedaría en el medio ambiente en forma de ácido, que para dar productos más perjudiciales para el medio ambiente deberá descomponer en una etapa posterior.

Experimentalmente se demostró que, tanto para el ácido cyhalofop como para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, el grupo éter en medio ácido se convierte en iones oxonio por protonación del átomo de oxígeno, y así formar el intermediario que interviene en la siguiente etapa. Esta última consiste en un proceso concertado, en el que hay un estado de transición donde el enlace del carbono con el nucleófilo está parcialmente formado, y el enlace con el grupo saliente está parcialmente destruido. Una vez superada la barrera energética la reacción evoluciona a productos restituyendo el protón del medio.

Tanto para el ácido cyhalofop como para el 2,4D, su baja reactividad se debe a que el ión fenóxido (ArO^-) está mucho más estabilizado por resonancia con el

anillo aromático, el cual deslocaliza los pares de electrones y por lo tanto éstos se encuentran menos disponibles para la protonación.

La estabilidad de los compuestos fenólicos se ve incrementada por la presencia en el anillo de sustituyentes halógenos, como en el caso del ácido 2,4D, donde el cloro tiene efectos inductivos atractores de electrones. De esta forma los pares libres del oxígeno del grupo fenólico se encontrarán aún más deslocalizados para ser protonados.

Los iones H^+ del medio de reacción permiten activar los sitios nucleofílicos y así aumentar la fuerza de atracción entre las moléculas de reactivo y el agua, facilitando así la adición nucleofílica de esta última. Este efecto se ve reflejado en el comportamiento de los parámetros de activación cuando se varía el pH del medio en las reacciones estudiadas. Por lo tanto podemos decir que los H^+ tienen un efecto catalítico sobre la reacción, este proceso se denomina catálisis homogénea ácido-base del tipo específica.

En líneas generales el estudio de degradación proporciona resultados relevantes que ayudan a comprender mejor el mecanismo de la degradación de los herbicidas estudiados: la cinética de reacción y constantes de velocidad, influencia de parámetros fisicoquímicos de agua, influencia del pH y productos de degradación.

A partir de los valores de constante de velocidad obtenidos, observamos que los tiempo de vida media para un pH= 4,7 y una temperatura de 42°C para el CB es de 4,6 días, para el 2,4 D es de 11,03 días y para el CyA es de 72,96 días respectivamente, lo que nos indica que los tiempos de vida media van aumentando para los fenoxiacidos sustituidos. Estos valores de tiempo de vida media decaen con el aumento de la temperatura, en cambio respecto al pH aumentan para luego disminuir nuevamente.

En cuanto a los cálculos DFT que se realizaron sobre la estructura, espectro electrónico y vibracional del 2,4 D se puede decir que la comparación con los parámetros estructurales calculados y experimentales indica que los resultados B3LYP se encuentran en un acuerdo satisfactorio lo suficiente con los datos experimentales. El Espectro electrónico y frecuencias vibratorias, las intensidades de infrarrojos calculada a través de B3LYP/6-311 + + G (d, p) concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Este estudio demuestra que los cálculos a nivel del DFT/B3LYP son un enfoque poderoso para la comprensión de los espectros de vibración de los compuestos orgánicos.

Para el dímero del 2,4D si bien ha sido considerada una única estructura por razones energéticas, los resultados teóricos de las bandas espectrales más importantes están asignados a sus correspondientes modos de vibración. La ampliación de algunas bandas vibracionales sugiere fuertemente la existencia de contactos intermoleculares entre las moléculas adyacentes en el cristal, como bien se observa en fase sólida. Por lo tanto, podría ser posible que el dímero forme cluster en fase gaseosa.

En el estudio teórico de la degradación química del 2,4D se encontró un mecanismo en etapas, dos de ellas sin energía de activación. Se inicia con la adición de un protón del medio, luego se adiciona una molécula de agua y el complejo formado en esta etapa reacciona dando como productos de reacción 2,4-Diclorofenol y 1-hidroxiacético, restituyendo el protón del medio

En la etapa determinante de la reacción la molécula de agua por un lado cede un protón al medio y el OH⁻ al grupo metilénico del 2,4D (adición nucleofílica), produciéndose la ruptura del enlace Ometoxi-C metilénico. Esto coincide con lo observado en la parte experimental. Los productos de la reacción también son coincidentes.

Los índices de reactividad se han calculado para el 2,4D y dos derivados metilados con el fin de observar si se puede predecir el mecanismo de reacción, analizando los índices globales se puede decir que: el potencial químico, dureza absoluta, y electrofilia, no permiten predecir la reactividad de los compuestos analizados.

Analizando los índices locales de reactividad sobre el Ometoxi para los mismos compuestos, sólo el gran descriptor local dual canónico nos permite predecir para los tres pesticidas que el sitio es susceptible para una adición nucleofílica. Además se observa que este último índice es mayor para el fenóxido sustituido en el anillo, luego el sustituido en la cadena lateral y por último el 2,4 D. Podemos entonces predecir que derivado reaccionaría con una tasa mayor.

Desde el punto de vista del medio ambiente, el impacto del uso de los compuestos que han sido analizados en esta tesis dependerá de los parámetros fisicoquímicos del agua de riego utilizada en el cultivo de arroz y del tiempo de permanencia en las parcelas antes de ser liberados a ríos o arroyos. Habrá que analizar además si para el medio biótico son más perjudiciales estos compuestos cuando se encuentran presentes como originalmente son aplicados o si son más perjudiciales sus productos de degradación. En este último caso el impacto podrá ser de alcance regional ya que se verá reflejado en lugares distintos a donde fueron aplicados originalmente.