

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

ESTUDIO CINETICO DE LA DEGRADACION DEL
METAMIDOFOS (TAMARON) POR CROMATOGRFIA
DE GASES

T E S I S

PRESENTADA POR

ENRIQUE BERNARDO FLORES MORALES

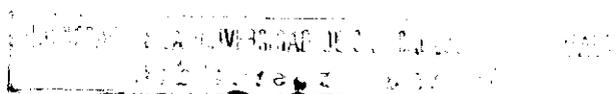
BIBLIOTECA DE LA USAC

PROHIBIDA LA REPRODUCCION EXTERNO

PARA OPTAR AL TITULO DE:

QUIMICO

GUATEMALA, NOVIEMBRE 1994.



DL
06
T(1203)

JUNTA DIRECTIVA

Decano	Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar
Secretaria	Licda. Eleonora Gaitán Izaguirre
Vocal Primero	Lic. Miguel Angel Herrera Gálvez
Vocal Segundo	Lic. Gerardo Leonel Arroyo Catalán
Vocal Tercero	Lic. Miguel O. Garza Sagastume
Vocal Cuarto	Br. Jorge Luis Galindo Arévalo
Vocal Quinto	Br. Edgar Antonio García Del Pozo

ACTO QUE DEDICO

A DIOS

ORIGEN Y CAUSA DE TODAS LAS COSAS

A MIS PADRES

FRANCISCO FLORES SANDOVAL

ESTHER ELIZABETH MORALES TOLEDO DE FLORES
POR SUS PRINCIPIOS ORIENTADORES

A MI HERMANO

ROBERTO GUILLERMO, POR ENSEÑARME EL CAMINO (qepd)

A MI ESPOSA

BLANCA RANGEL LEMUS DE FLORES,
POR SU COMPAÑIA INCONDICIONAL

A MIS HIJOS

CHRISTIAN FRANCISCO

LINA JAZMIN Y

VARIAN ENRIQUE,

POR SU PUREZA ALENTADORA

A LA FACULTAD DE CIENCIAS

QUIMICAS Y FARMACIA

POR DARME LA OPORTUNIDAD DE REALIZARME

A MI PATRIA GUATEMALA

PARA QUE LOGRE APORTAR MUCHO A SU DESARROLLO
Y PROGRESO

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a:

Agroquímicas de Guatemala por la formación brindada en el conocimiento de pesticidas.

La Empresa Quilubrisa y en especial a la Licda. Lucrecia Estrada por su ayuda y el aporte de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al Lic. Carlos Klee y Lic. Miguel Angel Herrera por su apoyo y orientación.

A todo el Departamento de Fisicoquímica de la Escuela de Química por su apoyo y comprensión.

Al señor Carlos Pérez Salvadó, por su gran espíritu de colaboración.

I N D I C E

1.- Resumen	Pág. 0
2.- Introducción	Pág. 1
3.- Antecedentes	Pág. 3
4.- Justificaciones	Pág. 10
5.- Objetivos	Pág. 13
6.- Hipótesis	Pág. 14
7.- Diseño de Investigación	Pág. 15
8.- Aspectos Metodológicos	Pág. 16
9.- Resultados	Pág. 24
10.- Discusión de Resultados	Pág. 25
11.- Conclusiones	Pág. 27
12.- Recomendaciones	Pág. 30
13.- Referencia Bibliográfica	Pág. 32
14.- Anexos	Pág. 35

R E S U M E N

Bajo la premisa de demostrar de manera inequívoca la degradación del Metamidofós, se hizo un seguimiento de la concentración cada dos días, a dos temperaturas diferentes para tres diferentes fuentes del producto, ésto es: dos proveedores y una sintetizada en el laboratorio, todas y cada una de ellas se formularon en tres disolventes distintos (de acuerdo a tres presentaciones comerciales), con lo cual se determina con certeza si la degradación es propia del compuesto o es dependiente de una condición especial. Al graficar la concentración con el transcurso del tiempo y comparar entre las diferentes presentaciones del Metamidofós se encuentra que éste sí se descompone y que es el mismo comportamiento para todos, independientemente del orden, de la temperatura o de la forma en que se presente. En principio, con ayuda del análisis gráfico, se establece que la degradación tiene un comportamiento irregular por lo cual se hace un análisis comparativo por sectores, lo cual es congruente para el análisis de reacciones - que ocurren por autocatálisis, en estos casos los productos de la degradación reaccionan con el resto de la materia prima, aquí se reconocen dos etapas claves: una rápida y otra lenta tal es el caso en cuestión.

El mecanismo cinético de descomposición del Metamidofós tiene un orden complejo pero factible de asimilar cuando observamos que tiene etapas periódicas durante las cuales una de ellas es el limitante, de un orden distinto a las etapas aceleradas.

Para llegar al mecanismo de la descomposición sería necesario conocer los intermediarios y productos secundarios que es probable lo provoquen a través de adiciones y eliminaciones sucesivas sobre la materia prima original que queda restante en cada etapa: ésto podría elucidarse con certeza, cuando en la consecución de este trabajo se usara un aparato de RMN que identifique los constituyentes que toman parte en cada etapa.

1. I N T R O D U C C I O N

El éxito de nuestra sociedad actual está marcado con el descubrimiento y desarrollo de la agricultura, esta producción de satisfactores alimentarios básicos en forma programada se traducen en el progreso del grupo humano. En este sentido el aporte de la química es incalculable, se han logrado obtener cosechas más abundantes y de mejor calidad con el descubrimiento de los abonos y pesticidas.

Este trabajo está dedicado al estudio de un insecticida en particular: El Metamidofós (Tamarón, Monitor, Ortho 9006 o Pilla rón) sustancia de amplio espectro para el control de plagas y ácaros en una gran variedad de cultivos.

Comprobada es su eficiencia, testimonio que puede dar cualquier agricultor y el 98% de los artículos escritos sobre el compuesto y/o sus derivados análogos, pocos o ningún reporte existe sobre su descomposición exceptuando quizás al mismo agricultor-consumidor- que eventualmente observa marcadas diferencias de efectividad entre varios lotes del mismo producto al aplicarlo a un mismo cultivo.

Debe entonces hacerse una mirada retrospectiva de "estos salvadores de la humanidad", pero ajeno al que presente desde su punto de vista el distribuidor-fabricante, verificando si el producto que salió de la fábrica es el mismo que se aplica al cultivo un tiempo posterior.

El análisis del MTD posterior a su fabricación trata de en-

2.

contrar la relación directa entre los cambios observados al exponerlo al ambiente y expresarlo de manera definitiva bajo una ley de su degradación intrínseca, con las consecuencias implícitas que puedan deducirse al confirmar su descomposición.

2. ANTECEDENTES

Estudios sobre la hidrólisis alcalina del MTD utilizando técnicas de Resonancia Protónica (RMP) han demostrado la ruptura en dos productos monoaniónicos, provenientes de la ruptura del enlace P-S y del P-O.

Los productos provenientes de la hidrólisis alcalina del O-metilfosforoamidotioato y sus N-metil y N,N-dimetilderivados fueron determinados por el análisis de espectro RMP y por Cromatografía Gas Líquido (Ctg. Gl). En solución acuosa de hidróxido de potasio se hidroliza por ruptura del enlace P-O para dar el S-metil fosforoamidotioato de potasio como el producto mayoritario mientras que en solventes menos polares, metanol y acetona, ocurre la ruptura del enlace P-S para dar principalmente O-metil fosforoamido de potasio. En solución etanólica o propanólica de hidróxido de potasio los productos principales fueron el O-etil y O-propil fosforoamido de potasio, respectivamente y dimetilsulfuro. El análisis cinético mostró que en agua las constantes de velocidad de la ruptura de los enlaces P-O y P-S son de $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Ambas constantes de velocidad y las velocidades relativas de la ruptura de enlace P/S decrece marcadamente con la sustitución secuencial de los protones amido con grupos metilo, y los N,N-dimetilfosforoamidotioato ocurre por una reacción normal concertada $\text{S}_{\text{N}}2$ en la cual el mejor grupo saliente se aparta. En los fosforoamidotioatos conteniendo al menos un protón amido los resultados se razonan en términos de dos reacciones en competencia: una

reacción adición-eliminación sobre el fósforo que dirige la ruptura del enlace P-O y, una reacción de eliminación que involucra al protón amido que provoca la ruptura del enlace P-S. (1)

Puede observarse la facilidad con que todos los enlaces P-O P-S y P-N se rompen bajo condiciones suaves. La reacción preponderante depende de manera crítica de las condiciones empleadas.

El comportamiento del insecticida en plantas de tomate se investigó usando carbono-14 y fósforo-32. El insecticida mostró una vida media efectiva de seis semanas en frutos. Mostró muy poco movimiento del sitio de aplicación. La principal pérdida de insecticida de las hojas en la planta ocurre por un fenómeno asociado con la transpiración. La degradación en suelos básicos produce fosforotioatos, fosforo amidas y fosfatos. (2).

Nuevamente, esta vez usando átomos trazadores dentro de la planta se descubre la facilidad con la cual utilizando únicamente condiciones polares asociadas al fenómeno de transpiración de la planta la molécula de Metamidofos (MTD) se logra romper.

Los fungi del suelo (*Aspergillus* y *Penicillium*) resistentes a las sustancias organofosforadas degradaron el tamarón. (3).

Por ello concluyen los microbiólogos, disminuye su poder eficiente en el suelo.

Estudios de la reactividad de los pesticidas dimetilfosforoamidotioatos fueron analizados como fuentes de radicales metilo en sistemas de solvólisis e hidrólisis. (4).

La facilidad de romper sus enlaces señala al compuesto como una fuente potencial de obtener radicales metilo muy apreciados

en la síntesis orgánica.

En manuales químicos de agricultura se enfatiza que la aplicación del insecticida en los cultivos debe ser renovada cada 7 días. (5).

En un intento de facilitar el estudio que relacione las propiedades químicas y las biológicas de los fosforoamidotioatos, el MTD y sus derivados O,S-dialquilo fueron usados en el estudio de la inversión de configuración de carbonos quirales usando un medio alcohólico catalizado por ácidos y bases, encontrando que existe inversión a temperatura ambiente con etanol/HCL (tanto más mientras más altas sean las concentraciones del ácido) pero sin detectarse la inversión cuando se usa alcohol isobutílico concluyendo que la velocidad de alcoholisis decrece en el orden:

$(R=R_1=Me) \gg (R=Me, R_1=MeH)$; las velocidades de las alcoholisis básicas decrecen en el orden: $(R=R_1=H) \gg (R=Me, R_1=H) \gg (R=R_1=Me)$.

La técnica incluye el tratamiento de los fosforoamidotioatos con un exceso de una solución de cloruro de hidrógeno anhidro (4.5M) en etanol o isopropanol a temperatura ambiente y almacenado hasta que no hubo fosforoamidotioato remanente. De la basificación siguiente de esta mezcla de reacción con carbonato de sodio acuoso se aislaron los di-O-alquilamidotioatos con rendimientos del 75-90%, cuantificando su pureza enantiomérica por RMP. (6).

La vida media de la reacción de alcoholisis ácida del MTD fue de 2-3 días.

En el manual de pesticidas un compendio mundial, entre las

notas características del MTD aparece la degradación hasta en un 50% en un tiempo de 140 horas/40C/pH2 y en 120 horas/37C/pH 9; mencionando además que: el producto grado técnico es corrosivo e incompatible con pesticidas alcalinos. (7).

De los métodos cromatográficos reportados para las especificaciones del compuesto se hace indispensable deshidratarlos antes del análisis y después, durante el análisis debe inyectarse en forma alterna el patrón de referencia entre muestra y muestra. (8,9,10).

Se han encontrado reportes a nivel teórico sobre el mecanismo de la hidrólisis básica que produciría finalmente ácido fosfórico, ésto fue demostrado personalmente al confirmar el análisis del MTD por retrovaloración respecto al resultado por análisis cromatográfico. (11).

Los límites de acidéz son un criterio adecuado para el cálculo de ingredientes activos en pesticidas, los cuales forman productos de descomposición en medio ácido. (12).

Razonando sobre el mecanismo de interacción del MTD con la colinesterasa al tratar de dilucidar el origen de la intoxicación se proponen dos pasos fundamentales:

- a) Fosforilación de la enzima a través del grupo hidroxilo de la serina; y
- b) Sustitución de un alcoxi por un metilo; con esta introducción del insecticida se inhibe la enzima. (13).

A través de la sustitución del hidroxilo del aminoácido por el fósforo queda clara la descomposición del insecticida por gru

pos ligeramente polares.

El fósforo se ha asociado con la pronta maduración de los cultivos, y su carencia es acompañada por una marcada reducción del crecimiento de la planta, se le considera esencial en la formación de semillas y frutos donde se le encuentra en grandes cantidades. La forma soluble la cual absorbe la planta usualmente ocurre en concentraciones de 0.01-0.1 ppm. Mucho de este fósforo agregado a los fertilizantes reacciona rápidamente con el hierro, aluminio, materia orgánica y carbonatos, viene a ser no disponible para la planta. Como regla general: -la máxima disponibilidad del fósforo para la mayor parte de los cultivos ocurre para un pH del suelo que fluctúe de 5.5 a 7; los fosfatos insolubles de hierro y aluminio serán precipitados en suelos ácidos, los fosfatos insolubles de carbono y magnesio a valores de pH mayores de 7.

En Australia, investigadores dedicados a revisar los complejos orgánicos de fósforo, hicieron énfasis que a diferencia del carbono o nitrógeno, todo el fósforo orgánico puede ser total y fácilmente eliminado del suelo mediante extracción con reactivos alcalinos.

La evidencia de mineralización del fósforo orgánico no es tan definida como la del NH_3 ó el NO_3^- . Se ha observado que el cultivo de suelos vírgenes disminuye la materia orgánica, dándose un aumento del contenido del fósforo soluble en ácido cítrico, una medida del fosfato inorgánico en los suelos. Trabajos experimentales en Iowa, revelan que la mineralización del fósforo or

gánico aumenta con el incremento del pH del suelo. Relacionando el carbono con el fósforo en la proporción de 200:1 o menor ocurrirá la mineralización, y que si la proporción es de 300:1 ocurrirá la inmovilización.

La proporción de N:P está estrechamente ligada a la mineralización o inmovilización del fósforo, de tal manera que la disminución del suministro de uno de ellos tiene como consecuencia la mineralización aumentada del otro. Así si el Nitrógeno fuere el limitante, el fosfato inorgánico podría acumularse en el suelo y la formación de materia orgánica sería inhibida; la adición del N, bajo tales condiciones daría por resultado la inmovilización no solo de parte del fósforo inorgánico acumulado, sino también de parte del N. añadido en el fertilizante. (14).

Puede darse por seguro que la producción continuada de cosechas de los suelos sin adición del N,P, y S, (balanceados) suplementario dará como resultado la mineralización de estos elementos y subsiguiente agotamiento de tales suelos.

A nivel de análisis de laboratorio el metamidofós se manifiesta muy reactivo; pues ya sea en forma pura o diluída la respuesta del detector en un cromatógrafo de gases es irregular haciendo indispensable la aplicación del patrón de referencia a intervalos regulares entre muestra y muestra para regenerar la señal, es interesante observar que la sustancia puede obtenerse en grado purísimo con una apariencia cristalina e inodora a través de filtraciones sucesivas -clean up- (método establecido en el análisis de trazas en comestibles) (12) pero tan sólo se expone

al aire éste se transforma en cristales hidratados de apariencia untuosa de color ambarino con un fuerte olor azufrado dulzón, y se hace más fuerte mientras más dure su exposición.

Ensayos de reactividad del MTD en medio básico se presentan como métodos alternos de cuantificación, tal el caso de su tratamiento por hidrólisis alcalina en caliente, que permite retrovalorarlo, titulando el hidróxido de exceso con HCl, conociendo los equivalentes de ácido fosfórico producidos (12).

3. JUSTIFICACIONES

3.1 La ciencia agrícola dentro de la historia de la humanidad representa un logro reciente. A partir del siglo XIX se empezó a comprender las relaciones planta-suelo, lográndose una mayor productividad al satisfacer la necesidad de nutrientes de los cultivos aplicándoselos directamente al suelo que carecía de los mismos. El nivel óptimo de productividad se ha logrado realmente con el descubrimiento de los insecticidas para el control de plagas. Sin embargo, al analizar su incipiente historia podemos ver que año con año el uso de los mismos se prohíbe legalmente al descubrir su efecto residual tóxico en los mismos alimentos (actualmente deben de circular cuando mucho un 40% de los innovadores). El entusiasmo y deslumbramiento del primer momento en el control de plagas por métodos artificiales ha dado lugar a la segunda etapa:

La apreciación objetiva de un compuesto químico artificial usado para aumentar la productividad de alimento.

3.2 El compromiso profesional de contribuir al desarrollo tecnológico garantizando la fabricación y el suministro de productos de calidad que sean de alto beneficio, tomando conciencia que la degradación de los compuestos químicos determinan un potencial residual como fuente de contaminación.

3.3 El MTD (tamarón) es una sustancia química artificial de amplio espectro insecticida sobre una variedad de plagas y cultivos,

por ello de mucha demanda, sin embargo presenta el inconveniente, según observaciones de los mismos agricultores, -- cuando utiliza lotes diferentes del mismo compuesto la efectividad ente ellos es diferente.-

- 3.4 La incertidumbre y a la vez la especialidad del análisis por cromatografía de gases sumado a la delicadeza en la síntesis de MTD hace inevitable dentro de la curiosidad científica el demostrar la alta reactividad del compuesto.
- 3.5 La ausencia total de reportes públicos que adviertan al consumidor sobre: "La efectividad de los compuestos fosforoamidiotioatos" dentro de un tiempo límite después de su fabricación.
- 3.6 Ensayos con el producto en cuestión se presentan como métodos alternos de cuantificación tal el caso del tratamiento de hidrólisis alcalina en caliente que puede cuantificar la concentración del MTD original balanceando por retrovaloración los equivalentes a ácido fosfórico que se producen como producto final, puede deducirse fácilmente que los efectos esperados del insecticida serán diferentes para cultivos y suelos alcalinos que en el peor de los casos puede transformarse en un desequilibrio iónico del suelo por exceso de fosfatos, lo cual tendría como consecuencia el tratamiento especial de ese suelo para regenerar las condiciones normales de cultivo.

- 3.7 El análisis de los pesticidas debe hacerse bajo las condiciones críticas de los suelos y los cultivos, de modo que para el análisis del efecto del ingrediente activo es necesario revisar o mejor aún identificar los subproductos que pueden generarse en esas condiciones dadas.
- 3.8 Darle al fabricante y al distribuidor los fundamentos teóricos mínimos que garanticen el suministro de un insecticida fosforoamidotioato con una alta efectividad.

4. OBJETIVOS

- 4.1 Determinar la degradación química del MTD (tamarón)
- 4.2 Hacer un estudio matemático para encontrar las ecuaciones que definan el comportamiento degradativo del MTD.
- 4.3 Establecer la cinética degradativa del MTD.
- 4.4 Establecer las concentraciones iniciales del MTD al salir de la formuladora de modo que el consumidor lo reciba a la concentración esperada según las especificaciones de su etiqueta, tomando en cuenta la velocidad degradativa del compuesto.

5. HIPOTESIS

El seguimiento de la concentración del Metamidofós (MTD) con el transcurso del tiempo sigue una trayectoria de su decaimiento.

- "Gott W'urfelt nicht"

"Dios no juega a los dados"

Albert Einstein (1879-1955).

6. DISEÑO DE INVESTIGACION

6.1 Pasos determinantes:

- A. Objetivo central: demostrar la degradación química del metamidofós.
- B. Recurso de análisis: seguimiento de la concentración del metamidofós con el transcurso del tiempo.
- C. Plantear la ley del decaimiento de concentración del metamidofós.

6.2 Secuencia de trabajo:

6.2.1 Análisis de metamidofós grado técnico

6.2.1.1 Producto de origen industrial.

6.2.1.2 Productos sintetizados a nivel de laboratorio.

6.2.2 Análisis de metamidofós formulado (MTD- 600 g/lt.)

6.2.2.1 Formulados comerciales de producto técnico.

6.2.2.1 Formulados del producto de laboratorio.

6.2.3 Análisis matemático de resultados: graficar concentración vrs. tiempo; en función del comportamiento mani-festo de la curva obtenida se aplica la ecuación matemática que describe la correlación.

6.2.4 Planteamiento de la ley de velocidad en la degradación del metamidofós, utilizando la correlación matemática de los datos encontrados.

7. ASPECTOS METODOLÓGICOS

7.1 Universo de trabajo

-Metamidofós (MTD), O-metil Smetil fosforoamidotiotato-pattrón purificado-

MTD-600, (formulación comercial: 600 g/lt.; en tres presentaciones de solventes).

MTD sintetizado y después formulado como MTD 600.

7.2 Medios

7.2.1 Recursos Humanos

-Enrique Bernardo Flores Morales (autor)

-Lic. Carlos Humberto Klee Mendoza (asesor)

-Personal docente de la Escuela de Química.

7.2.2 Recursos Físicos

-Departamento de Fisicoquímica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

-Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

-Biblioteca del Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial (ICAITI).

-Biblioteca de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

-Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala.

7.2.3 Recursos Materiales

-Cromatógrafo de gases Varian 4,400

- Equipo propio del análisis cromatográfico
- Balanza analítica eléctrica Sauter modelo 424, con precisión de 0.0001 gr.
- Bureta para titulación de 50 ml.
- Horno hermético con ajuste de temperatura constante (50°C.)
- Agitador magnético Sybron con Thermolyne
- Termómetro
- Columnas cortas para filtración de clean-up
- Campana de extracción de vapores
- Guantes desechables
- Cristalería de uso común en el laboratorio
- Rotavapor Buchi
- Computador Departamento de Mecánica Industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos
- Departamento de Cómputo, Facultad de Agronomía USAC
- Departamento de Cómputo-IIME USAC.

7.2.4 Reactivos:

Sulfato de sodio	Diclorometano
Acetato de etilo	S-metilfosforodi-
Sílica gel	Clorotioato
Eter etílico	Amidotioato
Acetona	Metilmesilato
Metoxietanol	Metilnitrito
Hexano	Cellosolve
Metiletilcetona (MEK)	Alcohol Isopropílico

Acetonitrilo	Dietilenglicol
Carbonato de sodio	NaOH 1 N
Silicagel 60F-254	HCl 0.1 N
Metanol	Azul de bromotimol

Empaque para columnas cromatográficas: en su excepción columnas capilares, según especificaciones del proveedor. Todos son reactivos marca Merck grado analítico.

7.3 Procedimientos

7.3.1 Purificación del MTD -clean up-

7.3.1.1 Para análisis de trazos y purificación de patrones:

Preparación de la muestra:

Por cada 50g. de muestra agregar 100 g. de sulfato de sodio, agregar 100g. de acetato de etilo, filtrar el sulfato. Lave el filtro con 50 ml. de acetato de etilo, evapore los extractos combinados a sequedad, usando un baño a 60°C. (Rotavapor Büchi).

-clean up-

-Preparar la sílica gel como sigue:

En una columna de 2X30 cms. agregar 50ml. de éter y 15g. de sílica gel. Lavar los lados de la columna con éter y agregar una capa de 15g. de sulfato de sodio. Lavar otra vez la columna y deje que drene al fondo.

Usando porciones de éter transferir cuantita-

tivamente el residuo de la etapa 1 a la columna. Lavar la columna con 100ml. de éter, seguido por 50ml. de acetona.

Eluya el monitor con 150ml. de acetona colectando el eluato en un Erlenmeyer de 250 ml. con tapón.

Evapórelo a sequedad, disuelva el residuo en exactamente 5.0ml. de metoxietanol.

7.3.1.2 Realizar el -clean up- con acetato de etilo.

7.3.1.3 Sistema general de purificación de organofosforados.

Los organofosforados son separados del agua con hexano o benceno, acetonitrilo, dimetilformamida o etilmetilcetona (MEK).

Como fase estacionaria en columnas para el mecanismo de partición puede usarse: florisil magnesio, alúmina o celite-carbón.

La fase móvil (eluyente) puede constituirse por hexano-acetonitrilo, dimetilformamida o nitrometano.

7.3.1.4 Pretratamiento Cromatográfico.

Las muestras se tratan con carbonato de sodio y se maceran con acetona. El filtrado es agitado con hexano, fase que se descarta. La fase de acetona remanente es saturada con cloruro de sodio y disuelta en clorofórmio, des-

pués que se evapore la acetona, se inyecta en el cromatógrafo. El límite es de 0.01 - 0.10 ppm. y el recuperado es de 75-96%.

7.3.1.5 Purificación por cromatografía de capa fina (TLC)

FE: Silicagel 60F-254

FM: Acetato de etilo: metanol::9:1 (v/v)

o Diclorometano: acetona::1:1 (v/v).

7.3.2 Síntesis de MTD

7.3.2.1 Microsíntesis

Mezclar durante 30 minutos con agitación constante 2.32 mg. de metanol con una solución de 15ml. de diclorometano + 0.22 mg. de S-metilfosforodiclorotioato, saturar con amoníaco seco y filtrar. Purificar por TLC.

7.3.2.2 Isomerización

Se destila el amidotioato a una temperatura máxima de 60°C. de exceder la temperatura arriba de los 80°C el amidotioato (AT) se polimeriza con un crecimiento incontrolado de la temperatura con PELIGRO DE EXPLOSTON. Hasta tener una densidad =1.25-. Dosificar el metilmesilato (MMS); (cuidado es mutagené tico); la relación es de 3AT/2MMS, refluja r en presencia de metilnitri lo durante 1.5 ho- ras. La lectura de densidad es = 1.31 a 1.32 (pureza del 99%).

7.3.2.3 Aminación

Se isomeriza el 0-metilfosforodichlorotioato refluendo a 100°C, 85g. con 300ml. de benceno, el isómero obtenido (65g) se trata con agitación con 30ml. de metanol en presencia de amoníaco, filtrar, lavar el producto resultante con benceno.

Nota: a menos que el producto se necesite como patrón cromatográfico (después de purificarlo (clean-up) por supuesto); en el mismo reactor del MTD será rebajado utilizando cellosolve hasta una concentración de 72% para evitar su descomposición; el mismo constituirá el material concentrado para las formulaciones de 600gms/Lt.

7.3.3 Formulación de MTD obtenido, en las presentaciones comerciales ver anexo.

7.3.4 Confirmación de especificaciones por métodos volumétricos.

Tomar 0.196g. de MTD 72% y agregar 8 ml. de cellosolve, 6ml. de NaOH 1N; reflujo 1/2 hora a 70°C, esperar que enfríe y titular con HCl 0.4N. (utilizar azul de bromotimol como indicador). -la técnica funciona igualmente para MTD formulado.

7.3.5 Determinación de especificaciones por cromatografía de gases.

7.3.5.1 Programa Cromatográfico

Cromatógrafo Varian 4400

Columna empacada 2' x 1/8" de diám. int.

Versamid 900 , 2% Crom-T mesh 50

Detector: TSD

Programa

Flujos:

Temp. columna : 160°C N₂= 20ml/min.Temp. detector: 200°C H₂= 15ml/min.

Temp. Inyector: 200°C Aire= 170ml/min.

Metamidofós Patrón Chevron Co.

7.3.6 Seguimiento de las concentraciones por cromatografía de gases.

Se toman lecturas del compuesto cada 2 días durante un mes, tiempo en el cual puede observarse el fenómeno degradativo, con una cantidad suficiente de datos para un análisis estadístico.

7.3.7 Análisis matemático-cinético de los resultados obtenidos.

La correlación de los datos de concentración vrs. tiempo obedece a una función matemática que se ajusta a una ecuación de velocidad. La correlación se lleva a cabo ensayando las diferentes funciones (Lineal, logarítmica, polinomial, etc.) hasta obtener una confiabilidad del 100% para una de ellas. En este caso es una función polinomial.

7.3.8 Planteamiento de la ley cinética de la degradación del MTD.

El valor de la constante en la ecuación matemática que

define la homogeneidad en la pareja de los puntos encontrados corresponde al orden cinético que plasma el fenómeno degradativo, con la cual se encuentra la concentración del MTD a un tiempo cualquiera.

R E S U L T A D O S

- 1.- Del análisis cromatográfico, se hace indispensable la técnica de lecturas alternadas entre patrón-muestra, también tienen que haber períodos de reposo y lavados con metanol para la columna ya que pierde sensibilidad muy rápidamente.
- 2.- Las muestras de MTD caracterizadas por cromatografía de gases pueden verificarse sin dificultad por el método de la titulación, encontrándose que el resultado es fielmente re producido, ya sea como producto técnico o como formulado. (v. anexo).
- 3.- El análisis gráfico, que trata de la comparación de las tres etapas características de la curva (inicial -Ka-, intermedia -K ϕ - y final -Kb) y su interpretación cinética, se lleva a cabo estableciendo las relaciones entre sus respectivas pendientes (v. anexo).

DISCUSION DE RESULTADOS

Según la hipótesis planteada y la metodología empleada se demuestra el decaimiento del principio activo en las formulaciones del Metamidofós, como una función de tiempo.

- 1.- De acuerdo a las gráficas obtenidas puede observarse que el MTD se degrada hacia otros compuestos.
- 2.- Las ecuaciones matemáticas que corresponden a las curvas obtenidas, se hacen más prácticas desde el punto de vista del análisis cinético, fraccionándola en segmentos.
- 3.- Utilizando la ecuación polinomial (de cuarto grado) que describe la curva, podemos encontrar interpolando para un momento dado la concentración de ingrediente activo que buscamos.
- 4.- Comparando las gráficas se observa que la degradación del contenido de ingrediente activo se hace independiente de variables como: temperatura, concentración y disolventes, dado que dichas curvas son semejantes.
- 5.- Entre el solvente II al III a 50°C en la etapa inicial la velocidad es muy semejante (83%).
a 24°C la diferencia de velocidad es el doble para el solvente II.
- 6.- a) A diferente temperatura, en los mismos disolventes la velocidad de la etapa inicial es el doble a 50°C que a 24°C.

b) En la etapa final la velocidad a 50°C y 24°C es muy semejante: un 25% más rápida a 50°C).

7.- La velocidad de la etapa intermedia respecto a la velocidad de la etapa inicial representa un 20% de la velocidad a 50°C y un 15% de la velocidad a 24°C.

Mientras que respecto a la segunda etapa

a 50°C la K_0 es 60% K_b

a 24°C la K_0 es solo 25% de K_b .

C O N C L U S I O N E S

1.-Si existe descomposición del MTD independiente:

- a) de la concentración.
- b) del disolvente,
- c) o de la temperatura.

Experimentos realizados en forma independiente (v.resultados) demuestran que el comportamiento en la descomposición es ajeno a cualquiera de estas variables. Un caso especial lo presenta la variable "disolventes" al observar una diferencia en las velocidades de descomposición, lo cual puede razonarse fácilmente tomando en cuenta que la lectura de la concentración es una función del mismo vehículo disolvente, así aparece más retardada (más lenta) cuando el solvente es más volátil. Sin embargo, esta "descomposición provocada" debido al tipo de vehículo disolvente es aparente pues las curvas de seguimiento aunque retardadas una de la otra, son líneas paralelas (ver gráficas), entonces la diferencia en concentración no es por descomposición sino por dilución en relación al solvente que se ha volatilizado.

2.-Los altibajos en la velocidad de descomposición (v.g. comportamiento de las curvas), dado que se repiten en cualquiera de los sistemas analizados, demuestran que ésta es la tendencia normal del compuesto.

3.-Es muy probable que cada uno de estos valles de sosiego sean puntos de partida para una nueva aceleración, etapas que al parecer están determinadas por un equilibrio con los mismos productos, y éste se desplazará cuando los productos alcancen una

composición determinada que reacciona con la materia restante. Teniendo así una reacción interna cada vez más lenta, pues existe menos materia prima en un medio cada vez más saturado. Podemos resumirlo diciendo que es semejante a un "comportamiento autocatalítico".

- 4.-Sobre el análisis de la velocidad intermedia K_0 se observa que esta etapa determina el paso limitante y que se halla favorecida a temperatura alta acelerando la descomposición.
- 5.-La etapa final de la descomposición se alcanza para 50°C a los 22 días (con. 550 g/L) y para 24°C se alcanza a los 34 días (conc. 565 g/L).
- 6.-El mecanismo a través del cual se realiza la descomposición es ajeno a la temperatura y al tipo de disolvente.
- 7.-El mecanismo cinético individual de cada etapa es de orden complejo y es característico de ellas.
- 8.-En cada nueva etapa se manifiesta una tendencia, cada vez más pronunciada, hacia el estancamiento de lo cual se infiere que los productos de la descomposición son nuevos reactivos sobre el sustrato original restante.
- 9.-Dado que el compuesto tiene cuatro átomos electronegativos sobre el único átomo de fósforo que posee, siendo uno de ellos un grupo amino, éste es fácilmente hidrolizable con lo cual provoca la ruptura en compuestos más pequeños, los que a su vez pueden ser reactivos sobre otras moléculas originales provocando una reacción en cadena, tal que la degra

dación total del compuesto se lleva a cabo a través de una serie de mecanismos de orden complejo.

10.-Este experimento es el primero de una serie para demostrar el mecanismo por el cual transcurre la descomposición del MTD, será necesario utilizar instrumentos que identifiquen los subproductos y/o compuestos intermediarios, con ello - puede demostrarse la ruta común por lo cual transcurre la descomposición del Metamidofós.

11.-Como corolario final puede establecerse que el Metamidofós debe de utilizarse en condiciones neutras é inmediatamente después de su fabricación, de tal modo que pueda garantizar se una efectividad del cien por ciento.

R E C O M E N D A C I O N E S

- 1.- De acuerdo a estos resultados se establece la necesidad indispensable de reportar todas y cada una de las características que un producto (especialmente aquellos que tengan relación con la cadena alimenticia) pueda tener; con la responsabilidad de hacerlos públicos, pues con ello se hará un uso racional de los compuestos, a veces insustituibles, que en realidad tienen dentro de las especificaciones de fabricación un tiempo corto de efectividad.

- 2.- Ejercitar la observación analítica de todas las reacciones que un producto manifiesta en las condiciones más variadas; tal como los inconvenientes y dificultades que se observan al analizar el Metamidofós por cromatografía de gases; por evidencias tan simples como la aparición casi instantánea de olor y color minutos después de ser purificada, se hace evidente en todo momento su alta reactividad.

- 3.- En el presente caso quedó clara la utilidad de la técnica de titulación ácido-base en comparación con la técnica cromatográfica.

Deben buscarse métodos alternos de cuantificación para aquellos compuestos que manifiestan una alta reactividad, evitando con ello la incertidumbre de resultados al disponer de una técnica paralela confirmatoria.

- 4.- Es necesario asumir un papel ético como profesionales pues somos los responsables directos de la fabricación, distribución y uso adecuado de productos químicos, que si bien marcan

un índice en la tecnología, debemos estar conscientes de los efectos colaterales o residuales inherentes a los compuestos sintéticos; estamos obligados a la reevaluación de todos los compuestos en las condiciones precisas en que han de usarse. Por ejemplo si se sabe con certeza que un compuesto es muy reactivo, está demás preguntarse ¿qué le sucederá en un medio ácido o básico, al ponerse en contacto con el agua o el suelo?. Y entonces...? si podemos prevenirlo, debemos hacerlo.

- 5.-Deben continuarse los estudios de cinética sobre la degradación del MTD por el método analítico que utiliza diferentes concentraciones iniciales, método muy confiable en la determinación de constantes de velocidad, para confirmar si la degradación tiene su origen como una autocatálisis en un ambiente de subproductos.

10. REFERENCIAS

- 1.- Fahmy, M.H; Dhasawinah, A.; Fukuto, T.R.
(Depto. Entomology... Univ. of Calif., Riverside,
Calif. 929502) J.Org. Chem. 1972, 37(4), p.(817-
625). (Eng).
- 2.- Lubkowitz, J.A.; Horler, D.F.;
Revilla, A.P.; Baruel, J.; (Cent. PetQuim.; Inst.
Venez. Invest. Cient., Caracas, Venez.)
Proc. Rep. 2 Res. Co. -Ord. Meet. 1973-1974 (pub.
1975). p. (157-163). (Eng). IAEA: Viena, Austria.
- 3.- Zidam, Z.H.; Ramadam, E.M.
(Fac. Agric... Ainshama Univ.. Cairo, Egypt.).
Egypt. J. Microbiol. 1976 (publ. 1977).
- 4.- Schneider, Peter, Fisher, Gerhard W.
J. Prak. Chem. 1982 324(6), p.(1063-1068). (Ger.).
- 5.- Agricultural Chemicals Book I.
By W.T. Thomson Publ.
Copyright 1985
Lybrary of Congress Catalog No. 64-24795
Printed in U.S.A.
- 6.- Hall, C. Richard; Inch, Thomas D.
(Chem. Def. Establ., Salisbury, Engl.). Tetrahedron
Lett. 1977. (42). p. (3765-3768). (Eng).
- 7.- The Pesticide Manual A World Compendium
The British Crop Protection Council
7a. Edic. (632-95) (W 932) 1983, p. (359 y 8090)

Great Britain, By Lavenham Press Lim.

Lavenham, Suffolk.

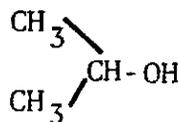
- 8.- Moellhoff, E. (pflanzenschutz Anwendungstech.
Biol. Forsh)
Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen, Ger.
Pflanzenschutz-Nachr. (Amer. Edic.)
1971, 24(2), p.(252-258). (Eng).
- 9.- Association of Analytical Chemistry, Analysis.
Methods of Analysis. 12 ed. U.S.A. 1 75, 1371p.
- 10.- Littlewood A.B. Gas Chromatography: Principles.
Techniques and Applications. 1 ed. New York:
Academic Press. 1970. 328p.
- 11.- J.B. Leary, Analytical Methods for Pesticides.
N.Y.; Academic Press. 1973, p.341.
- 12.- Zweig, G., Analytical Methods for Pesticides
and Plant Growth Regulators.
N.Y. Academic Press. 1972. Vol. IV p.(191-196)
- 13.- Hall, C. Richard; Inch, Thomas D.
(Chemical Defense Establishment, Wiltshire, Engl.)
Tetrahedron Letters, 1977, (42), p. (3761-3764
Engl.)
- 14.- S.L. Tisdale; W.L. Nelson. Fertilidad de los
suelos y fertilizantes. Ed. Montaner Montaner y
Simon, S.A. España; 1970, p(218-220)-(319-325).
- 15.- Sergueiev, G. y otros. Métodos experimentales
de la cinética química. U.R.S.S.: Editorial Mir. 1975.

- 16.- Laidler, Keith. Cinética de reacciones. Vol. I
España: Editorial Alhambra, S.A. 1977.
- 17.- Murphy, Thomas D. Design and Analysis of
Industrial Experiments. Chem. Eng., Jun (6) 1977.
p.(168-182).
- 18.- Caneda, Rodolfo V., Cinética química. Serie de
química monografía. No. 18
Publ. O.E.A. Washington, D.C. 1978.
- 19.- Atallah, Sami Tufts University, Medford, Mass.
Better Equations to Fit Experimental Data.
Chemical Engineer Calculation and Shortcut (07-2
Publ. by Chemical Engineering. McGraw-Hill Inc.
New York, 100036; 1970, p. 101.
- 20.- Godfarb, Alan S. Continental Oil Co. Baltimore
Md. Simple Formula Determines Amounts of Various
Reactants. Chemicals Engineers Calculation and
Shortcut Desbook 07-4 Publ. by MacGraw-Hill Inc.
N.Y. 10036, p.(113-114). 1971.
- 21.- Oltmann, Harold D. Chemplex Co. Clinton, Iowa
Practical Formula For Exact Batch Dilutions.
Chemical Engineering Calculation and Shortcut
Desbook 07-4 Publ. by MacGraw-Hill Inc. N.Y. 10036
p.(36-37). 1971.
22. V.V. Nalinov. The applications of mathematical Sta-
tistics to Chemicals Analysis. England. Edit. Addison-
Wesley Co. 1963.

A N E X O

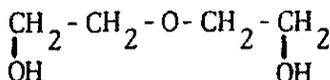
CARACTERISTICAS DE LOS DISOLVENTES:

I. Alcohol Isopropílico



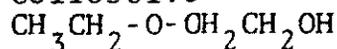
PM= 60.1
Dens.= 0.78
p.eb.= 82°C

II. Dietilenglicol



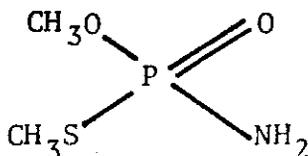
PM= 106.1
Dens.= 1.1175
p.eb.=224°C, higroscópico

III. Cellosolve



PM= 90.08
Dens.= .935
p.eb.= 135°C

Monitor Metamidofós, MTD:



PM= 141.13
Dens.= 1.175/1.196
p.f.= 41°C

Veneno
inhibidor de la Colinesterasa
-antídoto: 2mg atropina intravenosa

Programa Cromatógrafo de gases
Modelo Varian 440
Detector: TSD

Temperatura columna: 160°C flujo de N₂ = 20 ml/min.

Temperatura detector: 200°C flujo de H₂ = 15 ml/min.

Temperatura inyector: 200°C flujo de Aire = 170ml/min.

empaquete de la columna: Versamid 900, 2% Crom-T, largo 2 pies,
diámetro interno 1/8 de pulg. mesh 50.

Cálculo de Porcentaje de muestra con las áreas en el Cromatograma
% (P/P) "activo" = (área patrón * peso muestra) / (área muestra * peso patrón * pureza * 100)

Ej. % = (95.62*0.0409) / (0.9987*.0402*.995*100) = 97.80%

TITULACION DEL MTD:

Peso de muestra	NaOH (0.98N) para hidrolizar	HCl (0.46N) valoración del exceso OH ⁻	% real	% encontrado
0.5770 gms.	4.5 ml	1.2 ml	94	94
0.5200 gms.	5.61 ml	1.41 ml	92	84
0.6204 gms.	5.0 ml	1.74 ml	76	78
0.4985 gms.	4.1 ml	1.04 ml	70	69

CALCULOS:

NaOH (0.98 N)

$$\frac{(4.5 \text{ ml}) \left(\frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ ml}} \right) (0.98 \text{ moles})}{1 \text{ lt}} = 4.4 \text{ E}^{-3} \text{ moles de OH}^{-}$$

HCl (0.46 n)

$$\frac{(1.2 \text{ ml}) \left(\frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ ml}} \right) (0.46 \text{ mol})}{1 \text{ lt.}} = 0.55 \text{ E}^{-3} \text{ moles de H}^{+}$$

$$\circ \circ \text{ } 3,848 \text{ E}^{-3} \text{ moles de OH}^{-} \text{ neutralizados} \underline{\underline{=}} \text{ moles de MTD}$$

$$\frac{(3,848 \text{ E}^{-3} \text{ moles}) \left(\frac{141.13 \text{ gms}}{\text{mole MTD}} \right)}{0.5770 \text{ g}} = 0.5431 \text{ h MTD}$$

$$\frac{(0.5431 \text{ g}}{0.5770 \text{ g}} * 100) = 94 \%$$

TABULACION DE RESULTADOS

Nomenclatura: CII 50

↑ ↑
 | |
 temperatura (50°C)

disolución de MTD-600 g/L en el solvente II

I : alcohol isopropílico

II : Dietilenglicol (2,2¹-oxibis-etanol)

III: Cellosolve (2-etoxietanol)

De la correlación lineal

CI 24 31,39 intervalo analizado (días)

Ka pendiente de la etapa inicial

Kb pendiente de la etapa final

K ϕ pendiente de la etapa intermedia $\frac{K\phi}{Ka}$ desviación de K ϕ respecto de KaC72 datos para el metamidofós grado técnico
(720 g/L)

LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

No.	día	real	CII 50 corregida
01	01	608.50	607.8886
02	03	593.74	595.0975
03	05	587.50	586.5960
04	07	580.26	581.1168
05	09	578.30	577.5845
06	11	575.00	575.1154
07	13	574.67	573.0180
08	15	569.50	570.7925
09	17	567.30	568.1310
10	19	564.86	564.9174
11	21	561.50	561.2278
12	23	558.00	557.3298
13	25	553.50	553.6831
14	27	550.78	550.9392

CORRELACION LINEAL DE LOS SEGMENTOS

$$\begin{array}{l} \text{concentración} \\ y=a+bx \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{pendiente} \\ = a+kx \end{array}$$

$$\underline{\text{CII 50}} \quad 1,5 \quad r=-0,5933 \text{ (corregida)}$$

$$y= 612.4968167 - 5.32315*X$$

$$11.15 \quad r=-0.99990$$

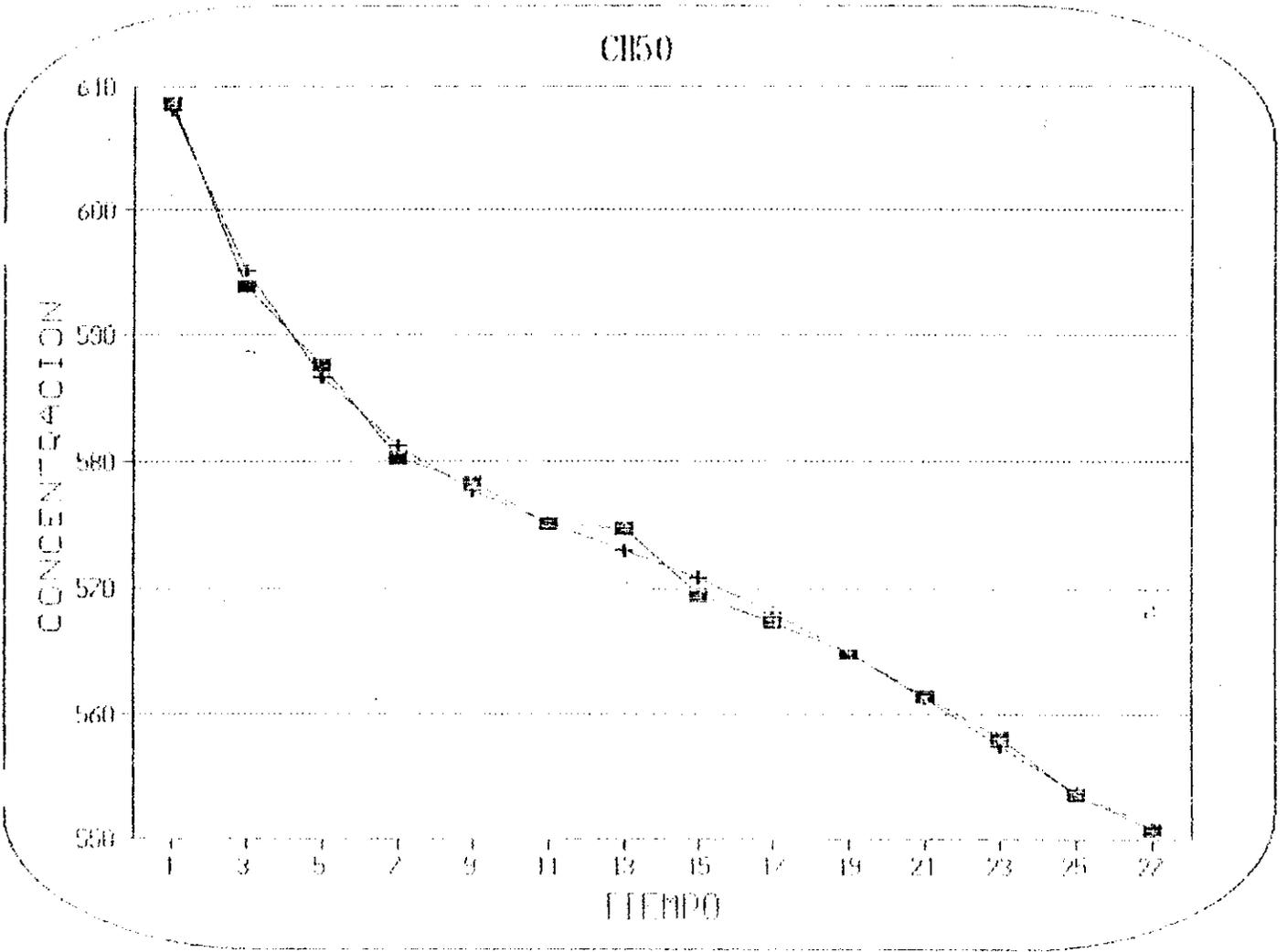
$$y= 587,024725 - 1,080725*X$$

$$19.23 \quad r=-0.99990$$

$$y= 600.9932 - 1.90*X$$

$$\underline{\text{CII 50 (real)}}$$

$$y=616.34-9.23553X+0.8178X^2-.0344X^3+4.997E^{-4}X^4 \quad r=.9970$$



LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

No.	días	CII 24	
		real	corregida
01	01	603.20	602.5103
02	03	595.80	596.7293
03	05	591.64	592.2909
04	07	588.90	588.96
05	09	587.00	586.5186
06	11	585.40	584.7675
07	13	584.20	583.5249
08	15	583.10	582.6269
09	17	582.00	581.9273
10	19	581.00	581.2979
11	21	580.00	580.6285
12	23	579.00	579.8265
13	25	578.00	578.8173
14	27	576.90	577.5441
15	29	575.68	575.968
16	31	574.56	574.068
17	33	572.80	571.841
18	35	570.94	569.30
19	37	568.04	566.481
20	39	563.54	563.431
21	41	558.24	560.220
22	43	555.10	556.934

CORRELACION LINEAL DE LOS SEGMENTOS

41.

Concentración pendiente

$$y=a+bx \qquad \qquad \qquad *a + kx$$

CII 24 1,7 r= -0,9927 (corregida)

$$y= 604,140485 - 2,254465 * X$$

$$15,21 \quad r= -0,9998$$

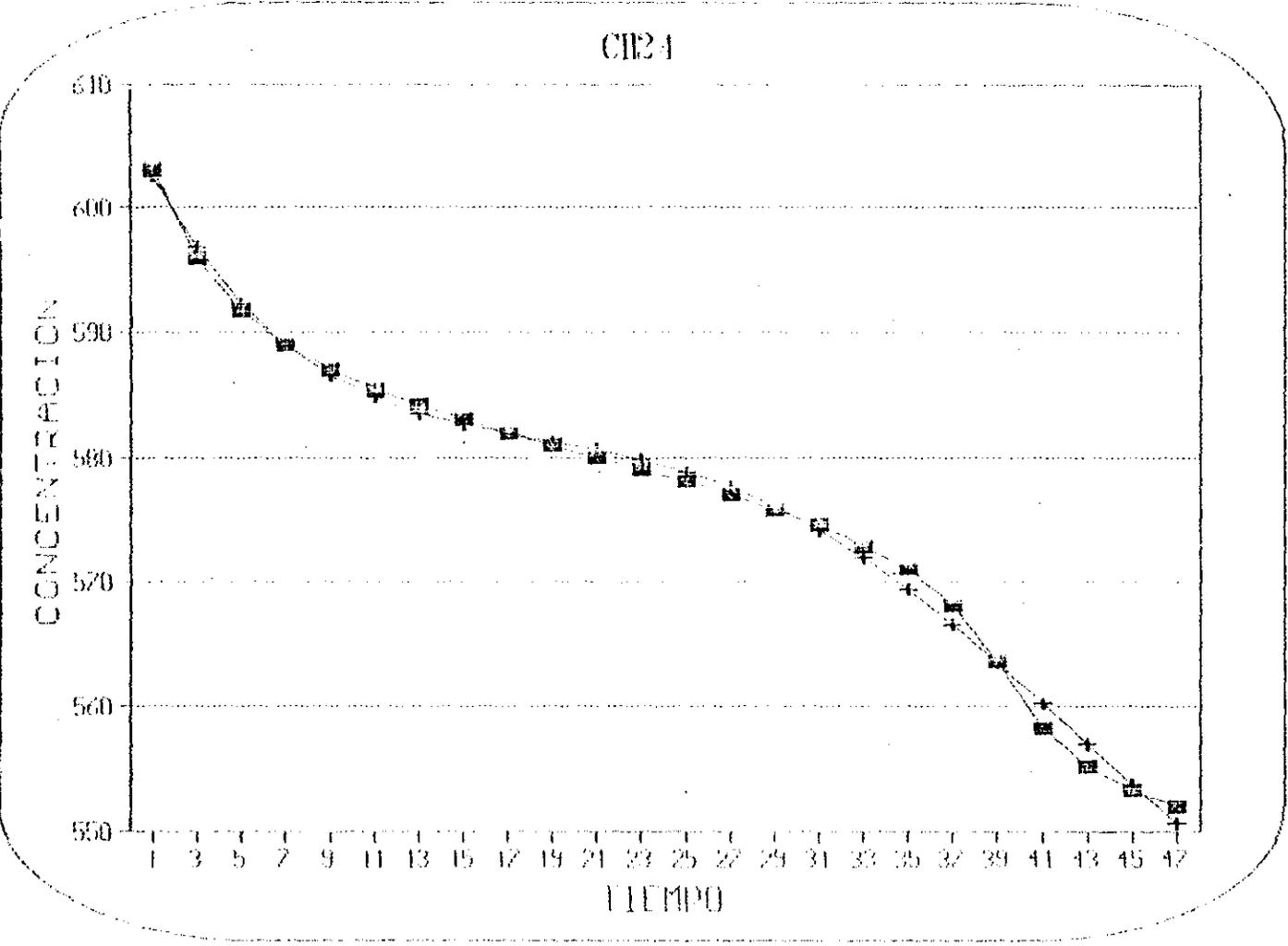
$$y= 587,5823 - 0.33123 * X$$

$$37,41 \quad r= -1.00$$

$$y= 624,41835 - 1,56515 * X$$

CII24 (real)

$$y=605.9828-3.683X+.21596X^2-5.65E-3*X^3+4.65E-5*X^4 \qquad r=.9948$$



LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

No.	días	CIII 24	
		real	corregida
01	01	608.00	606.4082
02	03	596.40	598.2086
03	05	591.00	592.2169
04	07	588.00	587.9652
05	09	585.80	585.0304
06	11	584.00	583.0335
07	13	582.30	581.6416
08	15	580.76	580.5643
09	17	579.20	579.5572
10	19	577.80	578.4203
11	21	576.26	576.998
12	23	574.60	575.1794
13	25	572.80	572.8983
14	27	570.80	570.1331
15	29	568.26	566.907
16	31	564.40	563.287
17	33	559.00	559.386
18	35	553.80	555.361
19	37	550.20	551.4123
20	39	547.50	547.787
21	41	545.40	544.776
22	43	544.00	542.714

CORRELACION LINEAL DE LOS SEGMENTOS

$$\begin{array}{ll} \text{concentración} & \text{pendiente} \\ y=a+bx & = a+kx \end{array}$$

CIII 24 (corregida)

$$1,5 \quad r= -0,996$$

$$y= 609.588417 - 3,547825 * X$$

$$1,19 \quad r= -0.998$$

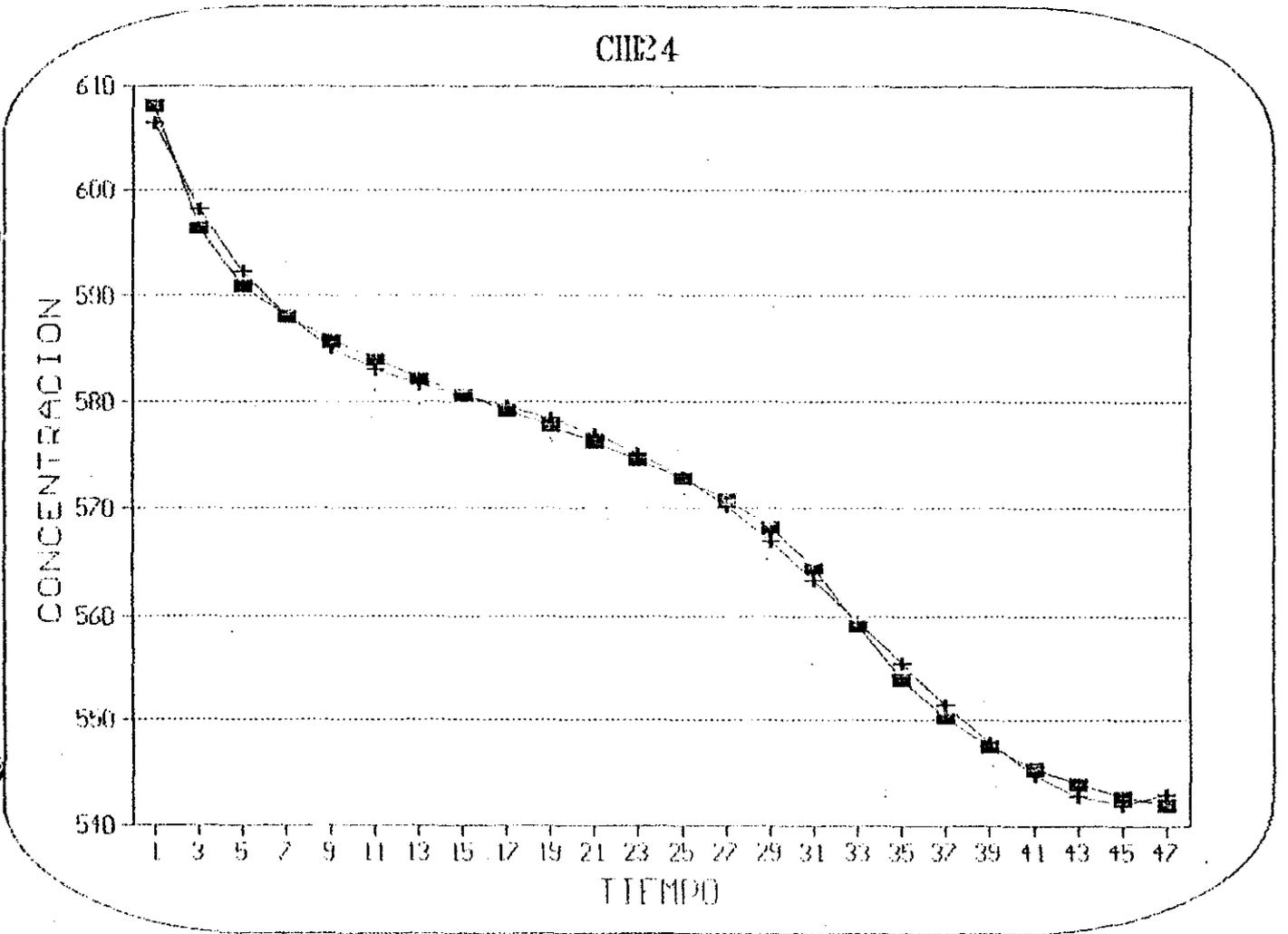
$$y= 589,12648 - 0.56554 * X$$

$$31.39 \quad r= 0.9998$$

$$y= 623,650595 - 1,948685 * X$$

CIII 24 (real)

$$y= 611.4944 - 5.448387 X + .3737X^2 - .01160X^3 + 1.162E^{-4}*X^4 \quad r=.9972$$



LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

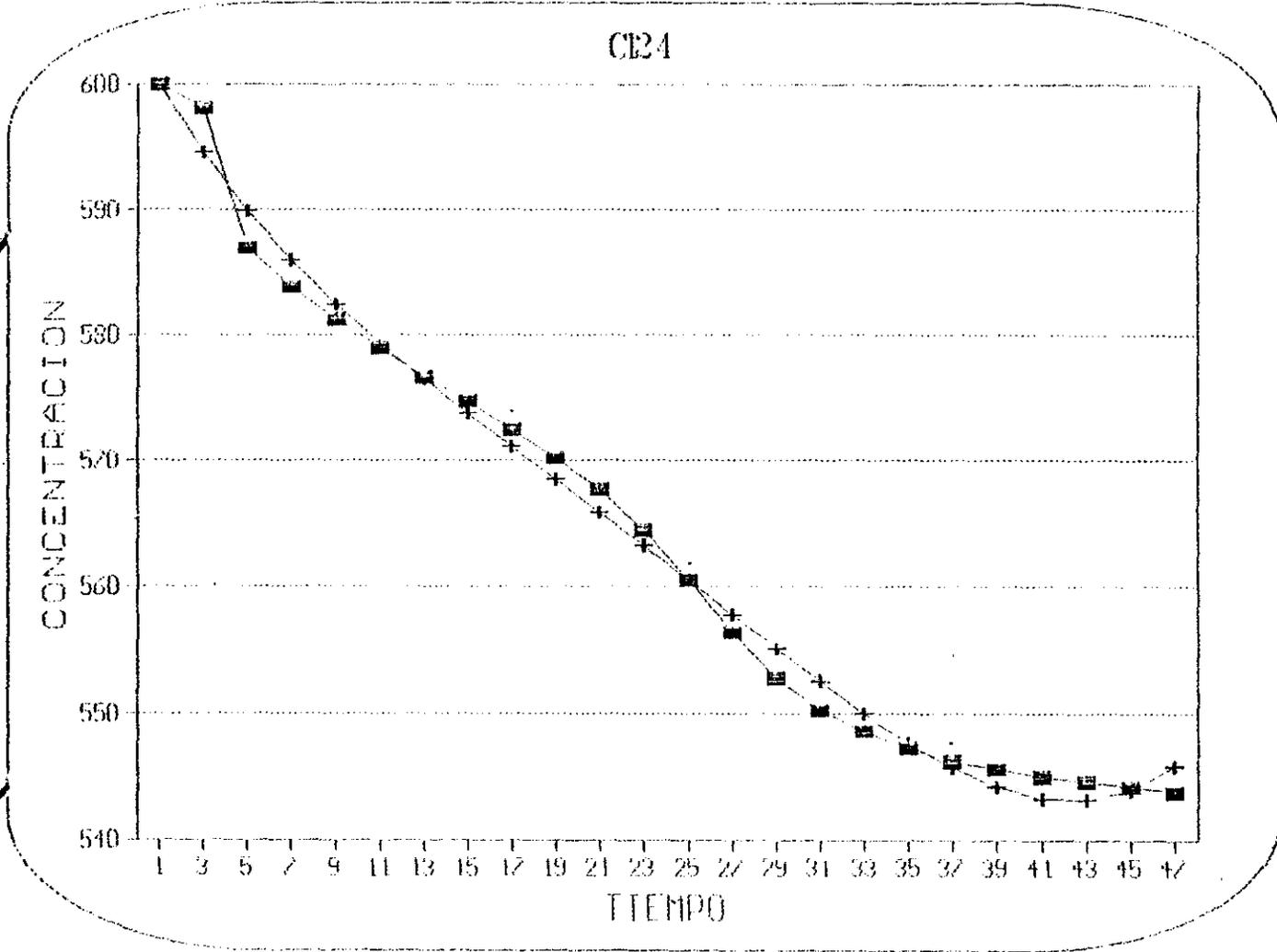
No.	días	real	CI 24	corregida
01	01	600.00		599.8922
02	03	598.00		594.4820
03	05	586.44		589.8706
04	07	583.80		585.8936
05	09	581.20		582.4052
06	11	578.90		579.277
07	13	576.60		576.3988
08	15	574.60		573.6783
09	17	572.40		571.0412
10	19	570.12		568.43
11	21	567.58		565.809
12	23	564.40		563.1548
13	25	560.48		560.4657
14	27	556.40		557.7571
15	29	552.82		555.062
16	31	550.30		552.432
17	33	548.50		549.935
18	35	547.20		547.6594
19	37	546.24		545.7095
20	39	545.60		544.208
21	41	545.00		543.296
22	43	544.60		543.133

CORRELACION LINEAL DE LOS SEGMENTOS

	concentración		pendiente
	$y=a+bx$		$=a + kx$
* <u>CI 24</u> 1,7	$r= -0.9976$		(corregida)
$y= 601,856035 - 2,330365 * X$			
27,31	$r= - 1,00$		
$y= 593,69344 - 1,3314 * X$			

CI 24 (real)

$$y= 602.9529-3.1912X+.1346X^2-.004165X^3+4.67E^{-5}*X^4 \quad r=.9916$$

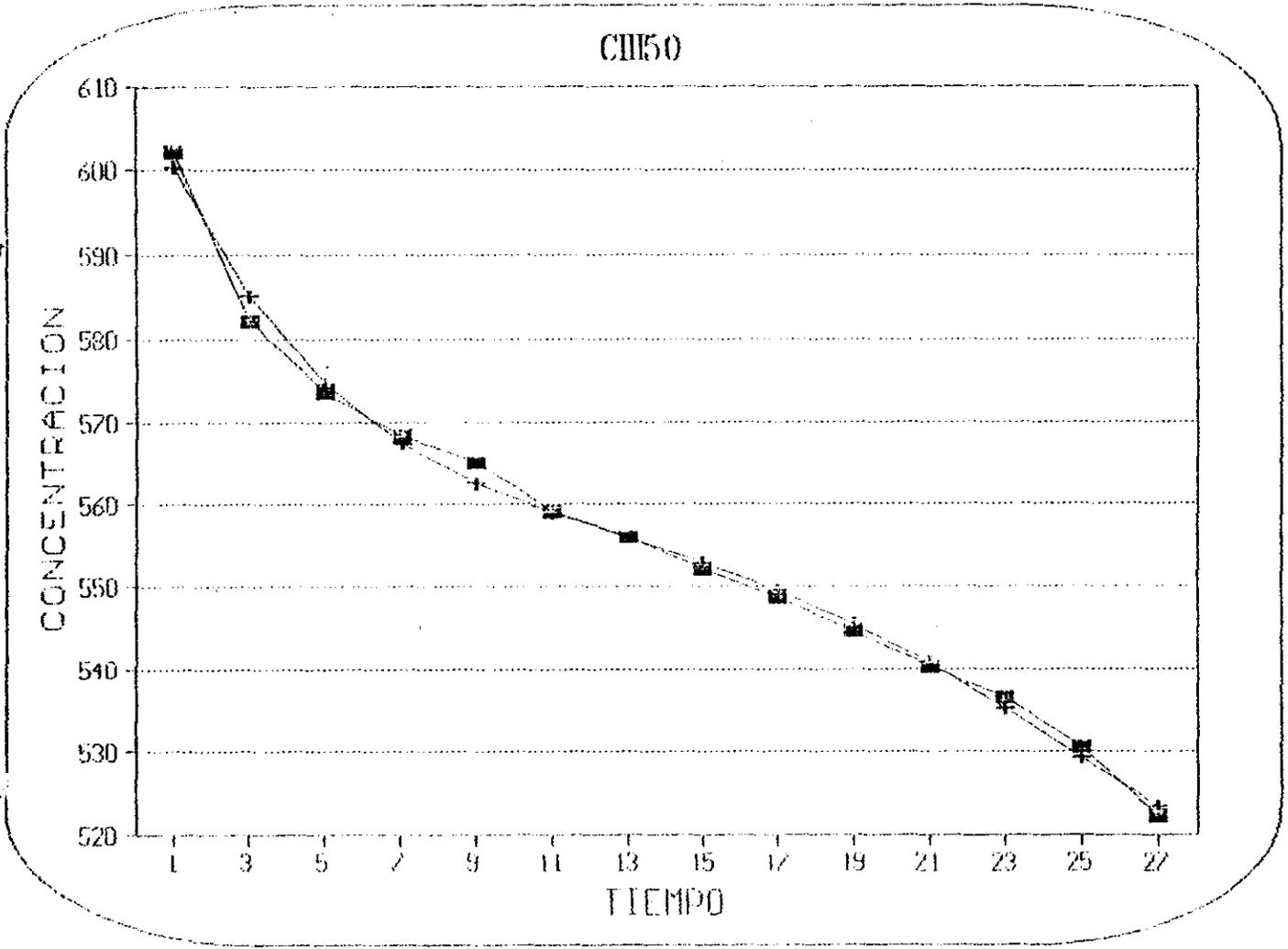


LECTURA DE CONCENTRACION /gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

No.	días	CIII 50	
		real	corregida
01	01	602.00	600.1857
02	03	582.25	585.1216
03	05	573.50	574.6096
04	07	568.22	567.4157
05	09	565.05	562.4696
06	11	559.00	558.8642
07	13	556.00	555.8560
08	15	552.00	552.8646
09	17	548.63	549.4732
10	19	544.48	545.4285
11	21	540.23	540.6403
12	23	536.65	535.1820
13	25	530.51	529.2902
14	27	522.25	523.3652

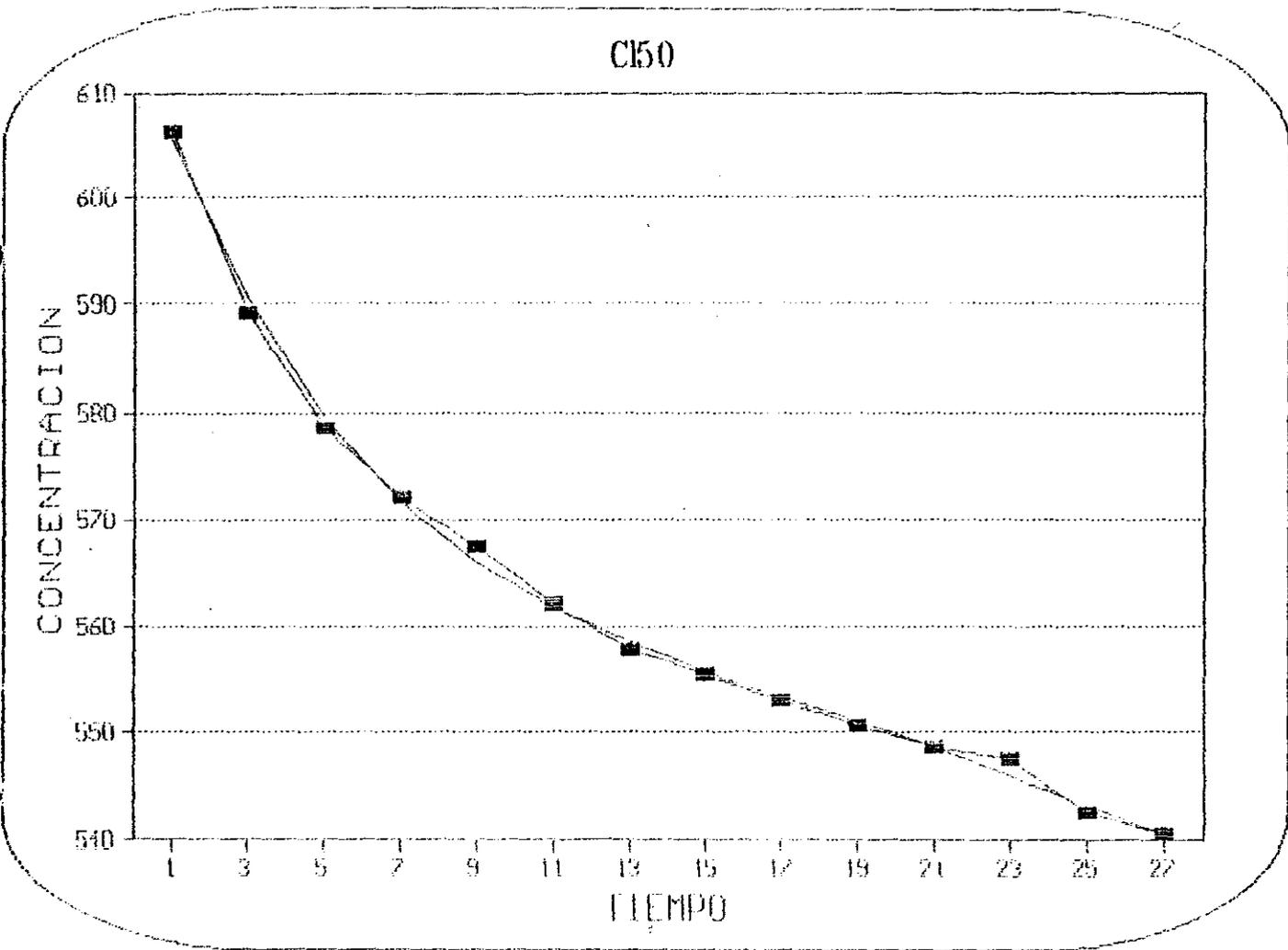
CORRELACION LINEAL DE LOS SEGMENTOS

	concentración	pendiente
	$y=a+bx$	$= a + kx$
<u>CIII 50</u>	1.5	$r=-0.9948$ (corregida)
		$y= 605.8210417 - 6.394025*X$
	11.15	$r= -1.00$
		$y= 575,3603 - 1.50*X$
	21.25	$r=-0.9993$
		$y= 599.33431 - 2.561625*X$
<u>CIII 50</u>	(real)	
		$y=609.8549-10.4741X+.83693X^2-.03251X^3+4.25E^{-4}*X^4$
		$r=.9954$



LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

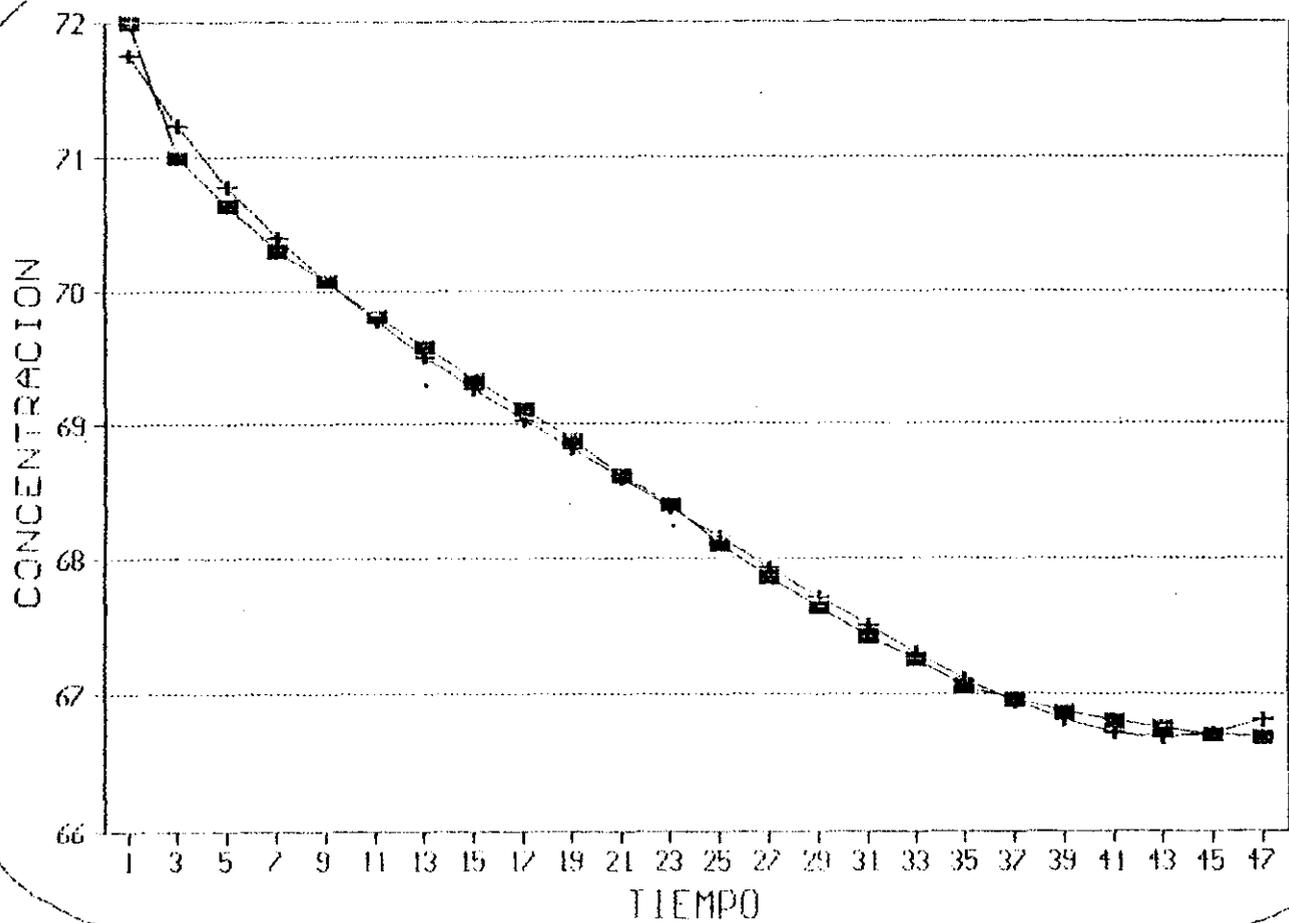
No.	día	CI 50	
		real	corregida
01	01	606.00	605.1769
02	03	589.25	590.4598
03	05	578.75	579.5411
04	07	572.00	571.5709
05	09	567.25	565.8025
06	11	562.00	561.5916
07	13	557.75	558.3965
08	15	555.50	555.7786
09	17	553.00	553.4018
10	19	550.50	551.0326
11	21	548.50	548.5405
12	23	547.50	545.8976
13	25	542.50	543.1785
14	27	540.50	540.5609



LECTURA DE CONCENTRACION (gms/L) CON EL TIEMPO (DIAS)

No.	días	real	C 72	corregida
01	01	720.00		717.489
02	03	710.0		712.269
03	05	706.70		707.814
04	07	703.00		703.984
05	09	700.70		700.651
06	11	698.00		697.704
07	13	695.80		695.046
08	15	693.30		692.591
09	17	691.10		690.273
10	19	688.70		688.034
11	21	686.00		685.834
12	23	683.90		683.648
13	25	681.00		681.461
14	27	678.50		679.277
15	29	676.30		677.111
16	31	674.20		674.994
17	33	672.50		672.971
18	35	670.50		671.100
19	37	669.50		669.454
20	39	668.70		668.121
21	41	668.00		667.202
22	43	667.50		666.814

C72



Comparación por desvío (en porcentaje) de las pendientes de cada etapa por solvente

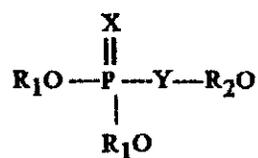
Comparación	CII 50	CIII 50	CII 24	CIII 24
Kb/Ka	36%	40%	69%	55%
K ϕ /Ka	20%	23%	14%	16%
K ϕ /Kb	57%	58%	21%	29%

Comparación por desvío de las pendientes por etapas a 50°C y 24°C.

Comparación	II 50°/24°	III 50°/24°	II/III (50°)	II/III (24°)
Ka/Ka	2.36	1.80	83%	63%
Kb/Kb	1.21	1.31	74%	80%
K ϕ /K ϕ	3.26	2.65	72%	59%

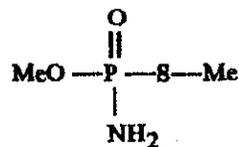
Insecticidas Organofosforados

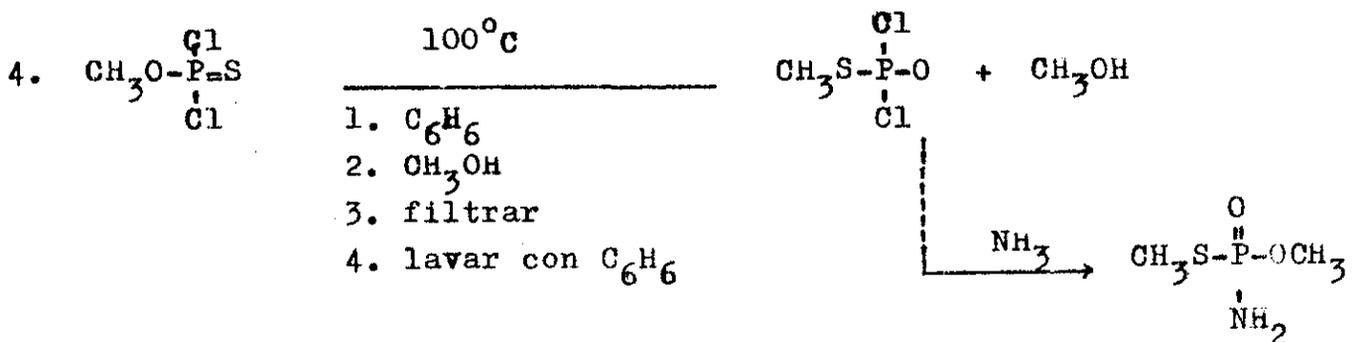
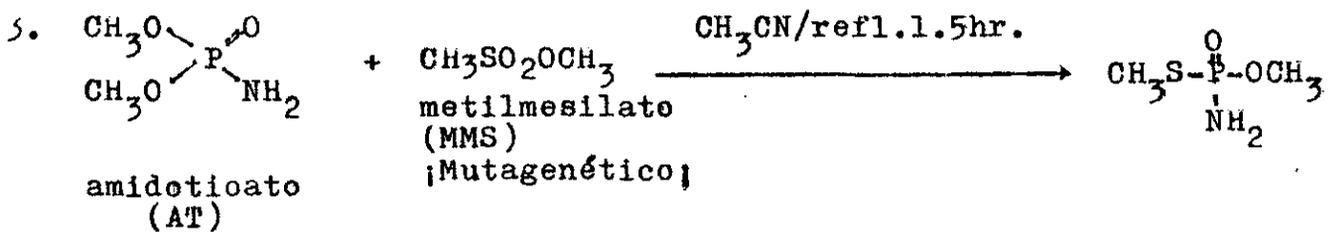
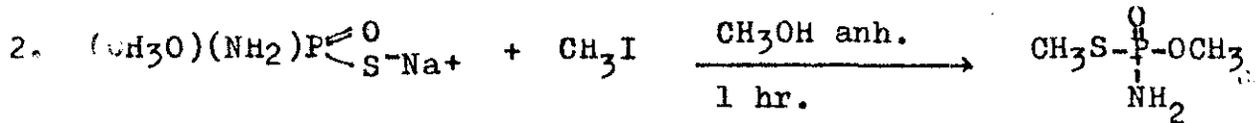
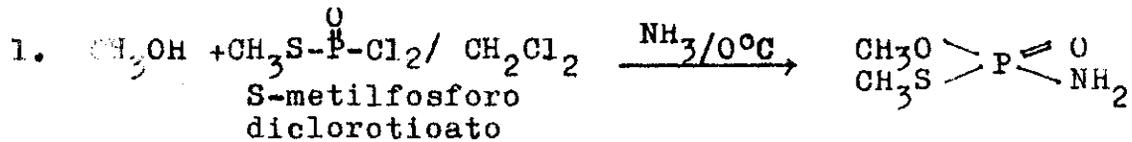
Fórmula General De los Esteres Fosfóricos



INSECTICIDA	X	Y	R ₁	R ₂
Paratión	S	O	etil	-Ø-NO ₂
Metilparatión	S	O	metil	-Ø-NO ₂
Malatión	S	S	metil	$\begin{array}{l} \text{-CH-COOEt} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOEt} \end{array}$

Metamidofos (MTD, Tamarón, Monitor)

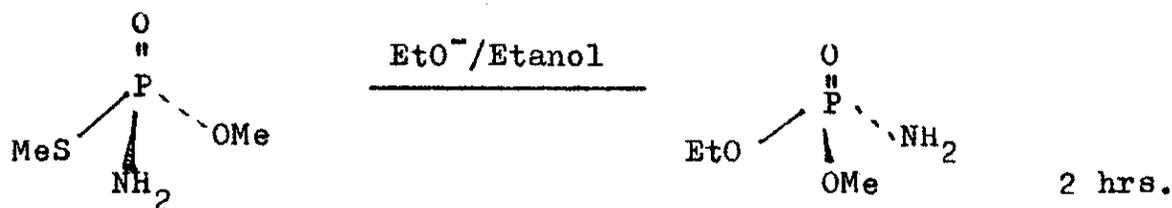


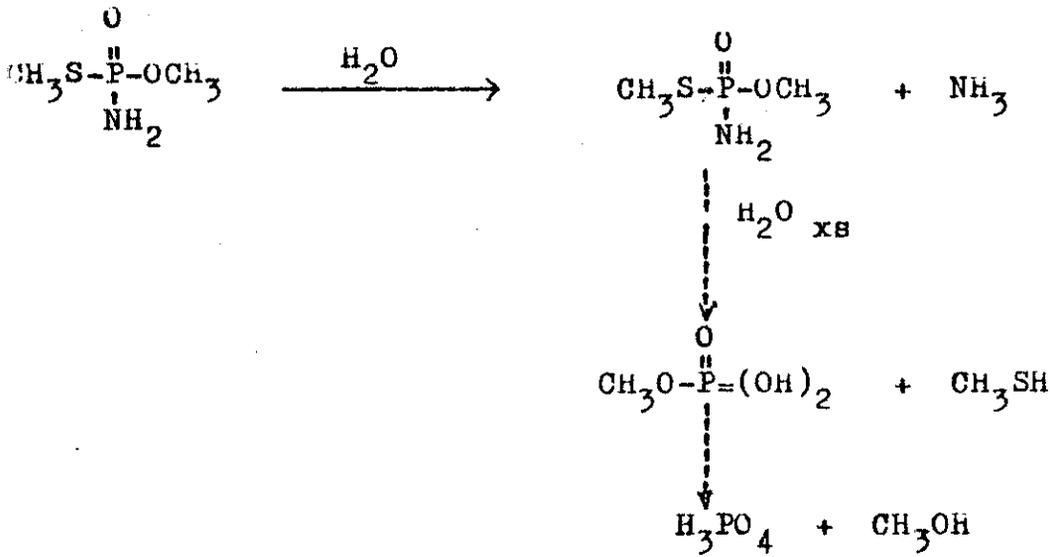
Síntesis del MTD

INHIBICION DE LA ACETILCOLINESTERASA POR EL METAMIDOFOS (MTD)

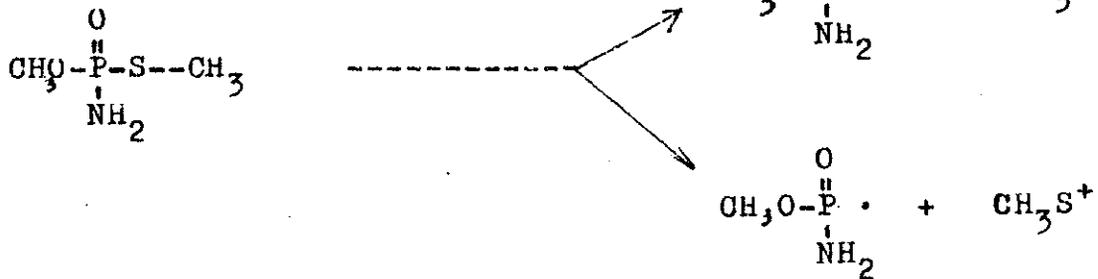


ALCOHOLISIS BASICA (inversión quiral) Hall, Richard



HIDROLISIS Zweig.DESCOMPOSICION IONICA Leary

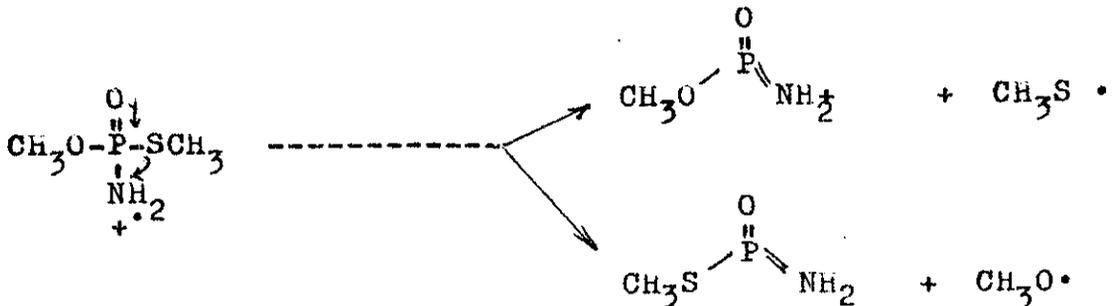
a)



b)



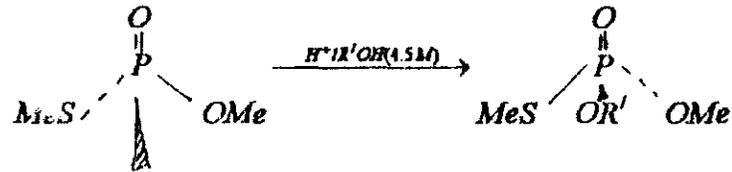
c)



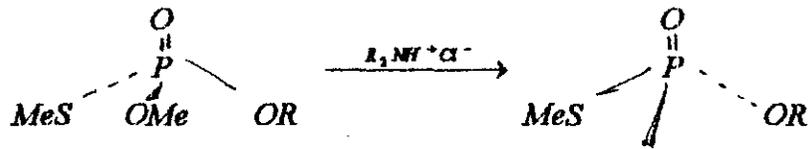
Inversión en Moléculas Quirales

Hall Richard

a)

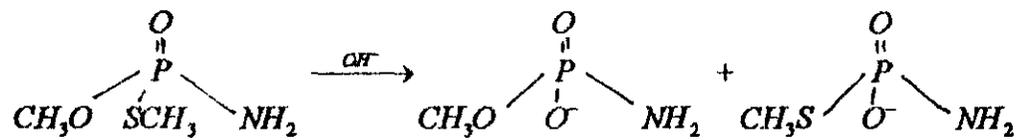


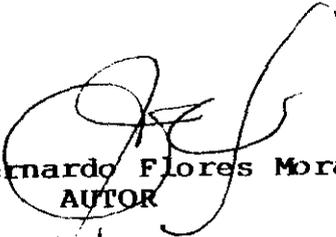
b)



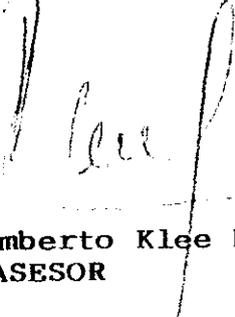
Hidrólisis Alcalina de Fósforoamidotioato

Fukuto

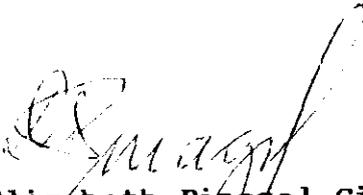




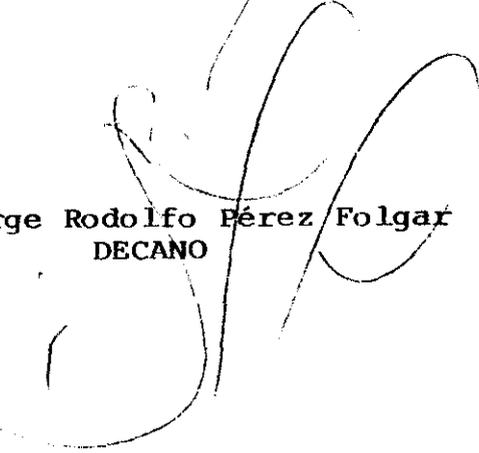
Enrique Bernardo Flores Morales
AUTOR



Lic. Carlos Humberto Klee Mendoza
ASESOR



Licda. Diana Elizabeth Pinagel Cifuentes
DIRECTORA, ESCUELA DE QUIMICA



Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar
DECANO

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central