



179  
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

SISTEMAS DE LIBERACION CONTROLADA  
DE HERBICIDAS



T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

RUBEN GARCIA MARTINEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química

Tesis 1977  
No. ~~11-100~~ 16B  
FECHA \_\_\_\_\_  
PASC \_\_\_\_\_  
s \_\_\_\_\_

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS  
DE LA UNAM



INGENIERÍA QUÍMICA  
T. H. S. I. S.

-Dedico a quien amo.

Ante la adversidad; ante nuestra  
ineptitud o bien frente en ambas,  
tenemos una oportunidad de superarnos. Si lo deseamos.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE	JULIO TERAN ZAVALA.
VOCAL	FERNANDO ITURBE HERMANN.
SECRETARIO	JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
1er. SUPLENTE	ROLANDO A. BARON RUIZ.
2o. SUPLENTE	MARGARITA GONZALEZ TERAN.

Sitio en que se desarrolló el tema: DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES  
FACULTAD DE QUIMICA.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: RUBEN GARCIA MARTINEZ.

NOMBRE DEL ASESOR: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.

## I N D I C E

	Pag.
Introducción	1
I. Antecedentes	3
II. Generalidades	7
II. 1. Microencapsulado	12
II. 2. Polimerización en Emulsión	16
II. 3. Esterificación	19
III. Parte Experimental	21
III. 1. Microencapsulado	21
a) Material empleado	21
b) Reactivos	22
c) Desarrollo de la Técnica	23
d) Técnica	27
e) Caracterización	28
III. 2. Esterificación	36
a) Material empleado	36
b) Reactivos	36
c) Desarrollo de la Técnica	37
IV. Conclusiones	43
Apéndice 1	45
Apéndice 2	53
Apéndice 3	64
Bibliografía	71

## INTRODUCCION.

Esta tesis constituye, por así decirlo, una introducción al campo de los sistemas de liberación controlada, aplicados a los herbicidas; de manera que a nivel de licenciatura se despierte el interés por este tema, ya que los sistemas de liberación controlada están abriendo grandes perspectivas de desarrollo de nuevos productos, así como de reaplicación de otros que ya son obsoletos, no solo en el campo de los herbicidas, sino para cualquier sustancia biológicamente activa.

Dentro de esta obra se incluyen inicialmente, los antecedentes de los sistemas de liberación controlada y las ventajas que ofrecen respecto a los métodos convencionales de aplicación.

Se puede encontrar también, los conocimientos básicos de microencapsulado, así como de polimerización en emulsión y la reacción de esterificación; éstas dos últimas se presentan porque cada una constituye un medio para la obtención de sistemas de liberación controlada.

En la parte experimental se reseña el procedimiento seguido en el laboratorio, para obtener un sistema de liberación controlada de tipo físico (microencapsulado) y uno de tipo químico, además de los resultados y características del producto.

Este trabajo forma parte de un programa de desarrollo de sistemas de liberación controlada, dentro del cual se están realizando pruebas de campo para determinar el tiempo de vida media del polímero que se utiliza como vehículo del herbicida, así como la efectividad de los sistemas de liberación controlada.

Es necesario darle la debida valoración a los sistemas de liberación controlada, ya que constituyen un medio para lograr un - mejor aprovechamiento de la sustancia biológicamente activa que se desee, aumentando su efectividad y disminuyendo los daños al eco-sistema.

## I. ANTECEDENTES.

El empleo indiscriminado de los pesticidas puede acarrear consigo una gran alteración ecológica; sin embargo, es necesario controlar los efectos nocivos de más de 100 000 especies (1) diferentes de hongos, nemátodos, hierbas e insectos que disminuyen la calidad y el rendimiento de las cosechas, por lo que no se puede discontinuar abruptamente el empleo de los pesticidas, de donde surge la necesidad de desarrollar técnicas o sistemas que provean un control efectivo de la plaga con la mínima cantidad de material activa y que al mismo tiempo protejan dicho material cuando éste sea fácilmente degradable en el medio ambiente.

A partir de 1964 se desarrolló la formación de sistemas de liberación controlada de pesticidas (2)(3), en los que se emplea un polímero como medio de transporte, en el cual se encuentra contenido el pesticida de manera que se tienen sistemas pesticida - polímero de los que se va liberando lentamente el pesticida manteniendo un nivel o concentración constante del mismo, logrando que se tenga una concentración tanto inicial como residual óptimas del material biológicamente activo.

Debido a que existe una gran variedad de pesticidas, el presente trabajo está enfocado hacia los herbicidas, en particular el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), que es uno de los más ampliamente usados en agricultura, del cual se deriva toda una familia de distintos herbicidas (4).

Experimentalmente se ha comprobado que los sistemas de liberación controlada disminuyen la cantidad de sustancia activa ne-

cesaria para destruir la hierba que se desea eliminar (5); por ejemplo, se ha demostrado que empleando una dosis de 0.001 p.p.m./ día del butoxietanol éster del 2,4-D durante un lapso de 35 días, se obtenía el mismo resultado que si se emplearan de 2 a 4 p.p.m. por métodos convencionales.

Los pesticidas poco persistentes tienden a ser poco efectivos por ésta misma característica, debido a lo cual es necesario aplicar dosis excesivas para compensar la cantidad que se degrada, además de la que se pierde por otros medios, por ejemplo por evaporación, o por lixiviación; además, para mantener un nivel efectivo del pesticida, se requiere de frecuentes reaplicaciones en las cuales se tienen de nuevo grandes pérdidas. Se ha demostrado que empleando métodos convencionales de aplicación no se aprovecha todo el material empleado, por ejemplo cuando se aplica por aspersión se desperdicia entre un 60 y 90% del material activo (1), debido a que dicha cantidad no llega al organismo que se desea eliminar. Todo lo anterior va provocando la contaminación y la consiguiente alteración del ecosistema.

En la figura 1 es fácil observar como se desperdician los pesticidas, en la misma se tienen dos curvas: la curva A representa la duración de la efectividad de tres niveles de aplicación diferentes de un pesticida no persistente con una vida media de 15 días. En la curva B se representa la cantidad necesaria de sustancia activa para mantener el nivel mínimo efectivo; el área entre ambas curvas representa logarítmicamente la cantidad de material desperdiciado en tratamientos convencionales (1)(6).

De la gráfica se deduce que si el biocida fuera continuamente restaurado empleando un mecanismo de liberación controlada, únicamente se requerirían niveles del orden de 3.6 y 8 mg. para un buen control de la plaga durante 50, 100 y 150 días respectivamente, en lugar de los niveles comúnmente usados por métodos convencionales.

En la Fig. 2 se puede ver la comparación entre dos sistemas herbicida-polímero diferentes y el herbicida libre (1), se puede apreciar que para los mismos niveles de aplicación, los sistemas proveen un período mayor de control; por otra parte, para el mismo período de control se necesitan niveles menores de aplicación. De aquí se concluye que los peligros asociados con el uso de pesticidas se reducen al emplear menos material tóxico y requerir un menor número de reaplicaciones, disminuyéndose así la contaminación y los perjuicios del medio ambiente.

Muchos pesticidas con frecuencia no son empleados debido a que son fácilmente degradables y/o altamente tóxicos; por ejemplo, los organofosfatados y los carbamatos; empleando sistemas de liberación controlada se le puede dar un gran impulso a la aplicabilidad de éstas sustancias, debido a que se disminuye su toxicidad al estar aislados dentro del micromedio ambiente del sistema pesticida-polímero, el cual también las protege de su descomposición prolongando su vida media.

Cabe aclarar que cualquier sustancia biológicamente activa puede ser aplicada a través de un sistema de liberación controlada.

FIGURA 1.

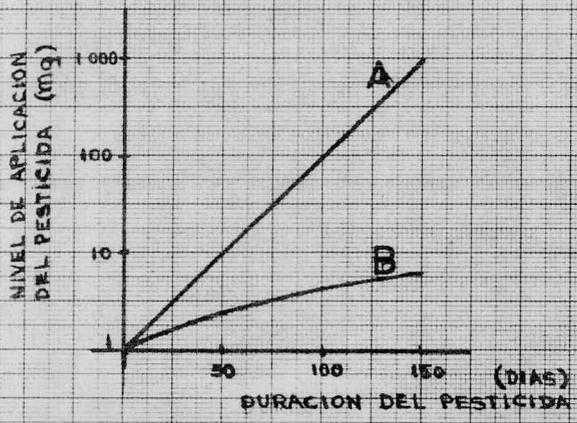
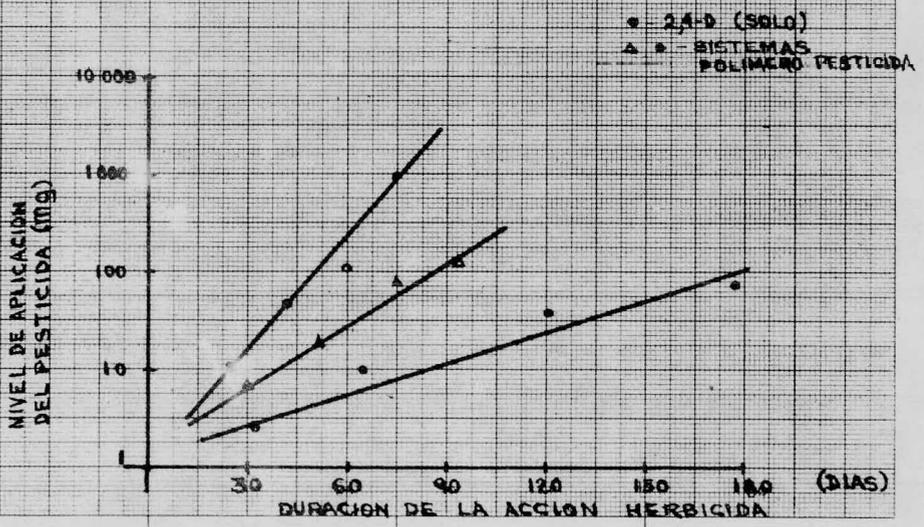


FIGURA 2



## II. GENERALIDADES.

Como ya se mencionó, los sistemas de liberación controlada están formados por un polímero y un herbicida entre los cuales puede o no existir unión química; dichos sistemas se pueden clasificar en dos grupos dependiendo de la interacción que existe entre los materiales que lo forman. Se clasifican en:

- 1) Sistemas físicos
- 2) Sistemas químicos

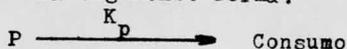
Se denominan sistemas físicos aquellos en los cuales el herbicida únicamente está contenido o mezclado en el material polimérico que le sirve como medio de transporte sin que existan uniones químicas entre los dos.

Los sistemas químicos a diferencia de los físicos, se obtienen de una reacción entre el herbicida y el polímero, de manera que existen uniones químicas que es necesario romper para aprovechar el herbicida.

En la aplicación por métodos convencionales de herbicidas, se requieren grandes dosis del mismo para que con un corto tiempo de exposición se eliminen las hierbas por intoxicación aguda, en contraste con los sistemas de liberación controlada, con los cuales se logra el mismo resultado (aunque con períodos de tiempo mayores), con concentraciones muy bajas de la sustancia activa, del orden de 0.001 p.p.m. (2). La continua exposición a concentraciones muy bajas provoca una intoxicación crónica y además, esto resulta benéfico, puesto que al emplearse menos material se reduce la contaminación del medio ambiente.

En los últimos años se han propuesto una gran cantidad de métodos de obtención de sistemas de liberación controlada, tanto físicos como químicos, sin embargo, todos los sistemas pueden relacionarse por una misma base termodinámica (1)(6).

Si el pesticida libre, representado por P, es colocado en la tierra e inmediatamente es agotado a una cierta velocidad característica del mismo, así como del medio ambiente, podemos representar dicho consumo de la siguiente forma:

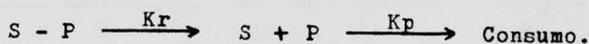


Entonces se deduce que existe una velocidad de desaparición, la cual podemos representar por:

$$\frac{dP}{dt} = K_p [\text{Pesticida}]$$

Donde  $K_p$  es la constante de velocidad, la cual no podemos variar, por lo que la velocidad de desaparición solamente puede ser modificada manipulando la concentración del material en la tierra.

Una de las formas mas primitivas de representar un sistema de liberación controlada, sería por medio de la adsorción del pesticida en un sustrato inerte S (1); podemos considerar éste modelo como un sistema químico de baja energía, o bien como un sistema físico. Como resultado de la adsorción, tenemos ahora una estructura cuasi-química S - P, la cual se puede considerar como un microambiente que protege al herbicida de su degradación, prolongando su vida media útil; para que dicha estructura sea biológicamente activa, se debe descomponer liberando el pesticida original, de acuerdo con la siguiente secuencia:



Para obtener la máxima eficiencia y rendimiento del herbicida, el nivel de P puede ser el mínimo necesario para controlar la plaga; dicho nivel es usualmente más pequeño que los niveles comunmente usados por técnicas convencionales.

La separación de S-P, requiere de la adición de energía, aunque muy pequeña, dado que en la adsorción se tienen fuerzas de baja energía, como son las atracciones intramoleculares de Van der Waals. De acuerdo con lo anterior, la constante de velocidad de la ruptura del sistema ( $K_r$ ), se puede calcular de la teoría de velocidades absolutas (7), de donde:

$$K_r = \frac{RT}{N \cdot h} e^{-\Delta F/RT}$$

Como se puede apreciar, la constante depende inversamente de la energía de formación del sistema S - P, de manera que cuando se tienen grandes energías de formación del sistema, se refleja en un aumento del período de liberación y viceversa.

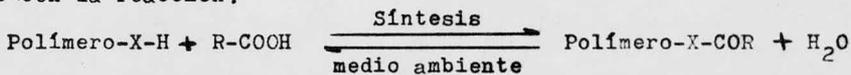
Las anteriores consideraciones son válidas para cualquiera de los dos tipos de sistemas propuestos, teniendo en cuenta que la velocidad de ruptura del sistema, dependerá de la energía de ruptura de la unión, cuyo equivalente en los sistemas físicos, serían las fuerzas de difusión necesarias para la liberación, mientras que en los sistemas químicos corresponde a la energía necesaria para la ruptura de la unión.

En los sistemas físicos, el herbicida puede estar contenido de dos maneras: formando una mezcla física o disolución sólida entre el polímero que tiene la función de sustrato y el herbicida, ó bien, formando el núcleo de una pequeña cápsula (microcápsula), cuya pared o membrana se forma con algún material polimérico. En -

ambos casos la liberación del herbicida es a través de un mecanismo de difusión, o bien, dependiendo del polímero usado, se puede tener un mecanismo de dilución-difusión.

En los sistemas químicos, el herbicida está fuertemente fijado al sustrato por una unión de alta energía, de manera que el biocida se encuentra fijado como sustituyente en la cadena de un polímero que puede ser soluble o insoluble en agua. En éste caso, para liberar el herbicida es necesario romper la unión química existente.

Para preparar los sistemas químicos, se aprovechan los grupos funcionales o átomos reactivos de los herbicidas, así como de los polímeros, para hacerlos reaccionar por los métodos convencionales de la química orgánica; por ejemplo, la sustitución se puede efectuar en un polímero que tenga hidrógenos fácilmente desplazables en la cadena principal o en las ramificaciones de la misma de acuerdo con la reacción:



Donde X puede ser N, O ó S (1).

En ésta reacción se empleó el grupo carboxilo que es una de las posibles alternativas de grupos funcionales de un herbicida (4).

En ocasiones no es posible unir el herbicida directamente al sustrato, por lo que se puede emplear un intermediario (1) para formar un puente de unión; por ejemplo, se puede unir algún pesticida con la función OH, a un sustrato del tipo de los polisacáridos, empleando como puente un fosfato.

Los polímeros como se mencionó, pueden ser solubles en agua como el alcohol polivinílico, o bien insolubles, y en éste último ca

so, se pueden emplear polímeros como la lignina y la celulosa que son macromoléculas de tipo vegetal, lo que nos daría la oportunidad de aprovechar los desperdicios de tipo vegetal como bagazo, aserrín, olotes y todos los materiales lignocelulosicos que se desechan de productos agrícolas.

Tanto la lignina como la celulosa presentan la ventaja de ser biodegradables (1) además de ser abundantes, por otra parte dado - que tienen hidrógenos sustituibles se pueden preparar fácilmente - sistemas químicos de liberación controlada.

Por último, otra alternativa de sistemas de liberación controlada de tipo químico, consiste en polimerizar directamente al herbicida (3) y cuando ésto no sea posible, se puede preparar un derivado polimerizable del mismo para obtener homopolímeros o copolímeros que se degraden en períodos de tiempo que los hagan atractivos para los fines de liberación controlada.

## II.1. MICROENCAPSULADO.

El microencapsulado es uno de los sistemas físicos de liberación controlada que tiene una gran aplicación en distintos campos de trabajo, por ejemplo en fármacos, alimentos, agentes químicos, etc. (8).

El microencapsulado se concibió originalmente por los años 30's (9), cuando se desarrollaron las primeras microcápsulas a base de gelatina bajo la dirección de Barrett Green; posteriormente empezó a tener gran aplicación a nivel comercial para la preparación de papel copia, el cual sustituyó al papel carbón. Actualmente las microcápsulas tienen una gran variedad de usos y en los diversos campos de aplicación que tienen, han permitido resolver una gran variedad de problemas técnicos (8)(9); por ejemplo, las microcápsulas se usan en: la fabricación de remaches especiales (9) para evitar la corrosión en uniones metálicas de aeroplanos, en éste caso se disminuye el costo de remachado al requerir equipo menos complicado, pues los remaches transportan el sellador u antioxidante en microcápsulas y al mismo tiempo se emplean menores cantidades del sellador. Se elaboran también marcadores para salvamentos acuáticos (8) con los cuales se obtienen áreas marcadas mayores, al mismo tiempo que de mayor persistencia.

Se obtienen también analgésicos cuya actividad se prolonga al estar encapsulados; éstos analgésicos han permitido una vida más tranquila, por ejemplo, a enfermos que padecen artritis (8).

También se aplica el microencapsulado para preparar saborizantes, preservadores, rociadores o aerosoles, etc. (8). Entre los -

problemas biomédicos que se han resuelto mediante el uso de microcápsulas se puede mencionar el desarrollo de un riñón artificial - de dimensiones más pequeñas en comparación con los que comunmente se empleaban, además de que presenta una mayor área de contacto para el tratamiento de la sangre, requiere de un menor tiempo de tratamiento del paciente con los mismos resultados que se obtenían con los anteriores riñones que se usaban (8).

El nombre de microencapsulado se debe a que las cápsulas obtenidas tienen un diámetro que varía entre 1 y 400 micras, dichas cápsulas consisten en pequeños paquetes de líquidos o sólidos, los cuales tienen las siguientes características (10):

- a) Proveen protección a los materiales cuando éstos son muy reactivos o de fácil descomposición en el medio ambiente.
- b) Permiten un control del material encapsulado de manera que es liberado lentamente.
- c) Proveen de protección en el manejo de materiales tóxicos.

La gran variedad de técnicas de microencapsulado desarrolladas desde fines de la década pasada hasta la fecha, ha permitido tener una gran variedad de alternativas, tanto del material que se emplea para formar la coraza, como del material a encapsular y del mecanismo de liberación. Los mecanismos de liberación de la sustancia activa, pueden ser clasificados en cuatro clases (10) :

- a). Liberación por ruptura mecánica de la cápsula
- b). Por difusión o permeación a través de la pared
- c). Por dilución de la coraza o biodegradación
- d). Por descomposición térmica

Todas las técnicas reportadas para producir microcápsulas, se

desarrollaron para un problema particular, por ejemplo para el encapsulado de disoluciones acuosas de proteínas o de enzimas (11) - para evitar la pérdida de éstas y poder aprovechar sus sustratos y productos; sin embargo todas las técnicas de microencapsulado se - pueden clasificar en cualquiera de los tres siguientes tipos (9):

- a) Por coacervación.
- b) Por polimerización interfacial.
- c) Por métodos mecánicos.

El microencapsulado realizado por coacervación se basa en la separación de fases que tiene lugar cuando el arreglo de solvata - ción de la gelatina en una disolución acuosa de la misma, se ve interferido por la presencia de moléculas competidoras como por ejemplo, alcohol, dodecil sulfato de sodio y polisacáridos como la go - ma arábica y heparin; al modificarse dicho arreglo, se obtienen dos fases líquidas, una de las cuales es rica en gelatina y en la otra fase dicho material está prácticamente agotado (9).

En la polimerización interfacial, que es el caso empleado en la parte experimental de éste trabajo, se reporta en todos los ca - sos el uso de la polimerización en emulsión sobre la cual se ampliará mas adelante.

Los métodos físicos de producción de microcápsulas, han sufrido una gran cantidad de modificaciones en lo que a forma y tipo de molde se refiere (10); sin embargo, los métodos en sí no han sufrido cambios y consisten en métodos por:

- a) Gravedad. Se usan máquinas centrífugas para aumentar la - velocidad de producción.
- b) Extrusión.

c) En algunos casos se combinan ambos.

En los métodos físicos no se efectúa ninguna polimerización, sino que se emplea algún polímero termoplástico en estado fluido. Después de la formación de la cápsula, la coraza de ésta se endurece por enfriamiento, por reacción química, por extracción de disolventes o por evaporación, dependiendo de la formulación (10).

Actualmente, una gran cantidad de compañías y centros de investigación se encuentran desarrollando y perfeccionando técnicas de microencapsulado de pesticidas (12)(13)(14)(15), siendo la Pennwalt Corp. una de las primeras en obtener permiso del departamento de Agricultura de los Estados Unidos, para producir un insecticida microencapsulado (16), denominado Pencap-M, el cual consiste en metil paration encapsulado en una coraza de Nylon con un diámetro promedio de 50 micras por cápsula.

## II. 2. POLIMERIZACION EN EMULSION.

Los sistemas de polimerización se clasifican en homogéneos y heterogéneos (17); dentro de los sistemas homogéneos tenemos la polimerización en masa y la polimerización en disolución. Los sistemas heterogéneos pueden ser: en suspensión, en emulsión, y polimerización con precipitación del polímero.

La polimerización en emulsión alcanzó una gran importancia por los años cuarentas, cuando éste sistema se empleó para la producción en gran escala de hule sintético y suplir la escasez de hule natural provocada por la situación política en esos tiempos (Segunda Guerra Mundial).

Los sistemas de polimerización por emulsión y por suspensión se diferencian básicamente en que en la polimerización en emulsión, el iniciador está situado en la fase acuosa y también en que el tamaño de partícula obtenida es unas 10 veces menor (17) respecto al sistema en suspensión. Por otra parte, las ventajas que presenta el sistema en emulsión son: permite una rápida polimerización a un elevado peso molecular, el calor de polimerización es fácilmente controlable, además la emulsión obtenida puede emplearse directamente para producir pinturas, pulidores de piso, adhesivos, etc. (18), o bien puede romperse la emulsión y obtener el polímero en estado sólido, de manera que se pueda emplear como polvo de moldeo.

Los elementos básicos de un sistema de polimerización en emulsión son (18) :

Monómero (s).

Medio dispersante.

Agente emulsificante.

Iniciador soluble en agua.

El medio dispersante es el líquido en el cual los componentes de la emulsión son diseminados, generalmente se emplea agua, la que no debe tener sales o iones.

El agente emulsificante consiste en un surfactante que tiene por objeto abatir la tensión superficial entre los líquidos (19), ésta función es característica de los materiales que tienen en su estructura molecular una parte hidrófila y otra hidrófoba.

Los monómeros más comunmente usados son el butadieno, el isopreno, cloruro y acetato de vinilo, acrilatos y, en general moléculas insaturadas. Los iniciadores empleados son los peróxidos de tipo inorgánico como por ejemplo el persulfato de potasio.

Además de los elementos ya mencionados, se pueden agregar otros más específicos, dependiendo de las necesidades de cada caso, por ejemplo se pueden agregar agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular.

El agente emulsificante juega un papel muy importante ya que éste material forma agregados moleculares denominados micelas, donde tiene lugar la polimerización, las micelas actúan como centro de reunión del monómero con el iniciador (18) y una vez iniciada la polimerización, las micelas representan un entorno favorable para los radicales libres debido a la elevada relación superficie/volumen de las micelas (17).

Al iniciarse la polimerización, se tienen en la emulsión tres tipos de partículas:

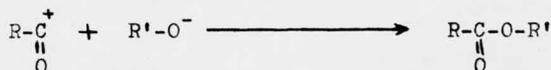
- a) Gotas de monómero dispersas por la acción de la agitación.
- b) Las micelas.
- c) Las moléculas de emulsificante que quedan dispersas.

Después de que ha comenzado la polimerización se tienen gotas que contienen monómero y polímero simultáneamente (18), las partículas de polímero crecen rápidamente a un tamaño mayor que las micelas originales. La velocidad de polimerización es constante a lo largo de la mayor parte de la reacción, hasta llegar a una conversión del 60 a 80%, y a continuación disminuye al irse agotando el monómero (17).

La polimerización en emulsión sigue más o menos el mismo patrón de producción, aunque con ligeras variaciones dependiendo de cada caso, la técnica se efectúa de la siguiente manera: el (los) monómero(s) se dispersan en el agua por medio de una enérgica agitación y se agregan el agente tensoactivo y el iniciador; al cabo de un tiempo se forma una emulsión, la cual tiene un aspecto lechoso debido al estado coloidal de las micelas. La emulsión se calienta a reflujo a una temperatura de 80°C sin interrumpir la agitación y al final de la reacción se tiene el polímero en la emulsión, la cual se puede usar como tal ó se puede separar el polímero según las necesidades de cada caso (19).

### II. 3. ESTERIFICACION.

Los sistemas químicos de liberación controlada se obtienen de una reacción entre el polímero y el herbicida, aprovechando los grupos funcionales que ambos pueden tener, un ejemplo sería la reacción de esterificación que se efectúa entre un grupo acilo del ácido ( $R-C^+$ ) y uno alcoxi ( $R-O^-$ ) de los alcoholes (20), de acuerdo con la siguiente reacción:

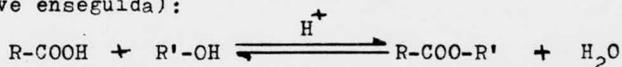


Los métodos más usuales para efectuar la esterificación son - (21)(22):

- a) La reacción de un ácido carboxílico con un alcohol, obteniéndose agua como subproducto.
- b) La reacción de un halogenuro de acilo y un alcohol.

Existen otros métodos menos usuales en los cuales se usan diversos reactivos entre los cuales se tienen ésteres, anhídridos, aldehídos, y cetonas entre otros (21).

En el primero de los métodos, al hacer reaccionar un ácido con un alcohol, se puede emplear como catalizador algún ácido de tipo mineral como por ejemplo el ácido muriático, el sulfúrico, fosfórico, perclórico y otros (20); ésta reacción es de tipo reversible (como se ve enseguida):

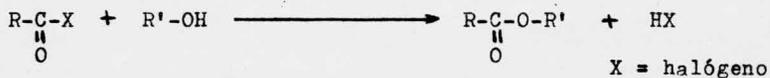


Debido a esa característica de equilibrio reversible, es necesario desplazar dicho equilibrio para obtener un buen rendimiento de la reacción, tal desplazamiento se puede lograr por diversos mé

todos (21):

- a) La adición de un exceso de uno de los reactivos.
- b) La extracción del agua o bien del éster por destilación.
- c) La eliminación del agua con algún agente deshidratante.

Como se ve, los métodos de desplazamiento se basan en la variación de la constante de equilibrio, sin embargo cuando no se tienen buenos resultados, es preferible usar la reacción entre un halogenuro y un alcohol, la cual da mucho mejor resultado debido a que no es reversible:



Frecuentemente se agrega una base para que se combine con el halogenuro de hidrógeno que se forma en la reacción. Una variación de éste método, es la reacción de Schotten-Bauman, en la cual se emplea una disolución alcalina como medio de reacción para el alcohol con el halogenuro (21).

El primero de los métodos es el que se usa industrialmente, ya que los halogenuros de ácidos alifáticos deben manejarse con cuidado, ya que reaccionan violentamente con agua.

### III. PARTE EXPERIMENTAL.

El presente trabajo se enfocó al desarrollo de dos técnicas - de producción de sistemas de liberación controlada: uno de tipo fisico y otro químico. En el primero de ellos, se preparó el microencapsulado del herbicida, polimerizando una capa del monómero alrededor de las partículas del herbicida. En el segundo caso, se efectuó la esterificación de un poli-alcohol con un herbicida de tipo ácido, de manera que el polímero actúa como medio de transporte y se libera el herbicida al romperse las uniones químicas.

#### III. 1. MICROENCAPSULADO.

##### III. 1. a. Material Empleado.

1. Matraces redondos, boca esmerilada 24/40.
2. Refrigerante de agua 24/40.
3. Magneto de teflón (cilíndrico).
4. Recipiente para baño maría.
5. Probeta de 100 ml.
6. Vasos de precipitados.
7. Parrilla de calentamiento y agitación simultánea.
8. Soporte con pinzas.
9. Charola de aluminio.
10. Matraz kitasato con accesorios.
11. Pipetas, espátulas, papel filtro, mangueras.

III. 1. b. Reactivos.

1. Monómero de estireno (Q.P.) con inhibidor de la casa Beaker; éste reactivo se empleó directamente para polimerizarlo y formar la coraza de las cápsulas (no se eliminó el inhibidor).
2. Persulfato de potasio, reactivo analítico de la casa Merck. Este reactivo se empleó como iniciador de la polimerización.
3. Almidón soluble, reactivo analítico de Merck; éste material se usó directamente en la emulsión, de manera que formara parte de la estructura de la coraza y fue ra eliminado por la humedad del medio, de manera que deje espacios libres que faciliten la difusión del herbicida.
4. Detergente. Este material se empleó como agente emulsificante; se usó un detergente comercial.
5. Agua destilada; para destilar el agua se preparó una solución acuosa de permanganato de potasio e hidróxido de potasio. Dicha disolución se destila usando una columna de rectificación, al mismo tiempo que se alimenta agua a la misma, de manera que no haya gran variación en la concentración de permanganato y de potasa. El agua obtenida está prácticamente libre de sales.
6. Acido 2,4-Diclorofenoxiacético; éste material es uno de los herbicidas de mayor uso, y el representante de toda una familia de herbicidas (21) que son los feno-

xicompuestos, por lo que se empleó como agente de pruebas para las técnicas desarrolladas. Este ácido se conoce comunmente como 2,4-D; se da mayor información del mismo en el Apéndice 1.

### III. 1. c. Desarrollo de la Técnica.

Como se mencionó al principio, el microencapsulado se obtiene polimerizando el monómero alrededor de un núcleo para formar una película o red polimérica que lo contenga. La técnica empleada fue la de polimerización en emulsión en la cual se tiene la posibilidad de formar pequeños agregados moleculares del herbicida que actuaran como núcleos sobre los cuales se puede efectuar la polimerización.

Inicialmente se estableció una formulación con la siguiente proporción de reactivos en porciento en peso (considerando el peso total de todos los reactivos).

	% PESO
Estireno	23.05
Almidón	5.80
Persulfato de Potasio	0.11
Detergente	1.90
Agua	69.15

Como se puede apreciar, en dicha formulación no se incluye al 2,4-D con objeto de establecer las condiciones de reacción; para ello se efectuaron tres pruebas con la formulación, entre las cuales unicamente se variaron la temperatura y el tiempo de reacción, manteniendo constantes la velocidad de agitación y la proporción de reactivos. En la Tabla 1 se pueden ver las condiciones de reacción,

así como el rendimiento de cada prueba.

TABLA 1

Polimerización	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Rendimiento (%)
R-1	50	360	14.3
R-2	70	330	46.8
R-3	70	360	90.2

El porcentaje de rendimiento se obtuvo en cada caso considerando que en el producto se incluyen todos los reactivos, con excepción del agua; dicho rendimiento se empleó como parámetro para escoger las condiciones de reacción que se habrían de emplear en la técnica final de microencapsulado. Como complemento al rendimiento, se empleó el análisis espectroscópico del producto en la zona de infrarrojo, así como de resonancia magnética nuclear.

En infrarrojo se consideraron tres picos característicos del almidón en 3150-3450, 960-1150 y 840  $\text{cm}^{-1}$  (ver Apéndice 2), para comprobar su presencia en el producto. Para verificar la formación del poliestireno; se consideraron los siguientes picos característicos: 3027, 1944, 1871, 1801, 1583, 1601, y 698-699  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de infrarrojo de la primera prueba (R-1) se aprecia una escasa formación de poliestireno, ya que sólo se distinguen ligeramente los picos en 698-699, 1601 y 1583  $\text{cm}^{-1}$  del mismo, sin embargo los picos son muy débiles, apenas definidos, predominando el espectro del almidón de donde se deduce la escasa polimerización.

En los espectros de R-2 y de R-3, ya se distinguen todos los

picos del poliestireno antes mencionados, así como una disminución en la concentración del almidón; los espectros de resonancia magnética nuclear confirman la formación de una mezcla física del almidón con poliestireno.

Aunque los espectros de las dos últimas pruebas (R-2 y R-3) resultaron prácticamente iguales, en la primera de ellas se tuvo un rendimiento más bajo debido a que hubo pérdidas del producto durante el secado del mismo; esto se debió a que originalmente la emulsión se rompía agregando alcohol metílico, se filtraba al vacío y se dejaba secar en el buchner, pero se tuvo un tiempo de secado muy grande por lo que en la prueba R-2, una parte del producto se secó al vacío y la otra parte se secó por evaporación en una charola de aluminio; durante el manejo del material en ésta operación, se perdió parte del mismo.

Después de secar completamente el producto, éste se molió en mortero hasta obtener un polvo fino, que es el aspecto final del microencapsulado, lo cual se confirmó al microscopio.

De los rendimientos reportados en la Tabla 1 y de los resultados espectroscópicos de cada prueba se deduce que existe una relación directa entre la temperatura y el rendimiento de la reacción, por lo que se escogieron las condiciones de reacción de la prueba R-3, para efectuar el microencapsulado del herbicida; para obtener éste, se efectuaron cuatro polimerizaciones entre las cuales hubo ligerísimas variaciones en la formulación, como se puede ver en la Tabla 2.

TABLA 2

Polimerización	% en peso de Reactivos					
	Estireno	Almidón	Detergente	Persulfato de Potasio	Agua	2,4-D
R-3-A	23.02	5.75	1.91	0.11	69.07	0.11
R-3-B	22.74	5.69	1.97	1.21	68.23	0.15
R-4-A	22.72	5.68	1.97	1.21	68.18	0.23
R-5-A	20.70	5.92	1.80	1.11	69.20	0.21

El principal cambio se tiene en la cantidad de iniciador usada y, en menor grado, la del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

En la Tabla 3 se reportan las condiciones de reacción de cada prueba; nuevamente se manejaron como variables la temperatura y el tiempo de reacción.

TABLA 3

Polimerización	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento
R-3-A	70	300	58.8
R-3-B	74	450	96.9
R-4-A	75	360	96.8
R-5-A	70	570	96.5

En la última columna de la tabla se reporta el rendimiento obtenido en cada caso; con excepción de la primera prueba, en todas se obtuvo el mismo resultado.

Los espectros de cada prueba son prácticamente idénticos, notándose todos los picos de poliestireno considerados, y también los tres

picos del almidón mencionados anteriormente, ó sea que se obtuvo el mismo resultado en todas las pruebas. Conviene aclarar que en la -- primera prueba hubo pérdidas durante el secado, por lo que el rendimiento no es muy representativo. En función de estos resultados se puede establecer una técnica de microencapsulado, que de hecho fué - la empleada en las cuatro últimas pruebas, con ligeras variaciones.

### III. l. d. Técnica.

Se prepara en un matraz de bola de 500 ml. una mezcla con la si guiente proporción de reactivos:

Agua	45.0 g.
Estireno	15.0 g.
Almidón	3.75 g.
Detergente	1.3 g.
Persulfato de Potasio	0.8 g.
2,4-D	0.15 g.

Por separado, se prepara un dispositivo para calentar a baño ma ría, empleando agua como medio de calentamiento. Cuando el agua se encuentra a 50°C aproximadamente, se coloca el matraz dentro del ba ño agitando constantemente, usando para ello el dispositivo de agita ción magnética y se eleva la temperatura del baño hasta llegar a 75°C, en donde se mantiene constante durante seis horas; el calentamiento se efectúa a reflujo para mantener la emulsión a temperatura constan te y agitando durante todo el tiempo la misma.

Al finalizar las seis horas de reacción, se retira el matraz del baño y se deja enfriar; el producto se separa de la emulsión rompien

do la misma por la adición de unos 3 ml. de alcohol metílico y se se ca por evaporación de la fase líquida en una charola metálica, la - cual se coloca sobre una superficie caliente (aproximadamente a 35°C) y bien ventilada; al cabo de un tiempo se obtiene un sólido, y cuando éste se encuentre bien seco, se muele en un mortero para obtener el microencapsulado, que tiene aspecto de un polvo fino.

### III. 1. e. Caracterización.

Para poder observar el mecanismo de liberación del herbicida se - empacó una columna con las microcápsulas preparadas; la columna se - llenó con alcohol metílico y se dejó fluir el alcohol recogiendo vo - lúmenes iguales (10 ml.) del efluente en tubos de ensayo para detec - tar posteriormente la concentración de 2,4-D por espectroscopía en - la región de luz ultravioleta.

El alcohol se mantuvo en un nivel constante, 5 cm. arriba del - empaque hasta el final de la operación, para lo cual se empleó un dis - positivo como el que se muestra en la Figura 3; manipulando las dos - llaves (A y B), se logra mantener el nivel constante, al mismo tiem - po que se tiene también un flujo constante de salida.

Para determinar la concentración de 2,4-D en cada muestra, se - preparó una curva patrón de concentración del herbicida contra absor - bancia (Fig. 4). Para obtener los puntos de la curva, se midió la - absorbancia de 4 disoluciones de 2,4-D en alcohol etílico, con las - siguientes concentraciones:

5 X 10 <sup>-4</sup>	g./ml.
8 X 10 <sup>-4</sup>	g./ml.
9 X 10 <sup>-4</sup>	g./ml.
16 X 10 <sup>-4</sup>	g./ml.

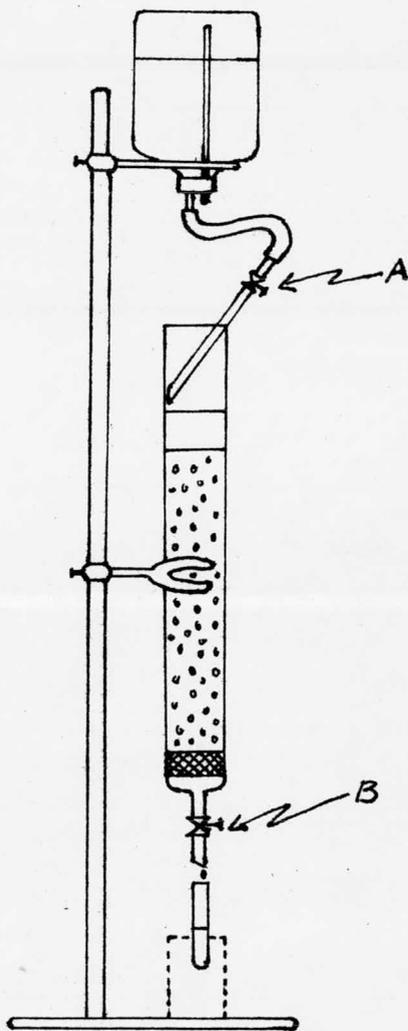


FIGURA 3

Los resultados se graficaron en la Figura 4, de la cual se puede obtener la concentración de una disolución cualquiera de 2,4-D, - con sólo medir su absorbancia.

Los resultados obtenidos de las muestras de la columna empacada, se reportan en la Tabla 4; en la primera columna de dicha tabla se - puede ver el tiempo en que se completó cada muestra, en tanto que en la segunda columna se tiene el porcentaje del herbicida que ha salido en el tiempo transcurrido.

TABLA 4

Tiempo (min)	% Acumulativo de 2,4-D
34	13.3
68	32.3
102	49.5
136	59.9
170	67.1
204	72.0
238	75.3
272	77.9
306	78.9
340	81.4
374	85.8
408	86.1
442	88.0
476	89.5
510	90.5
544	91.4

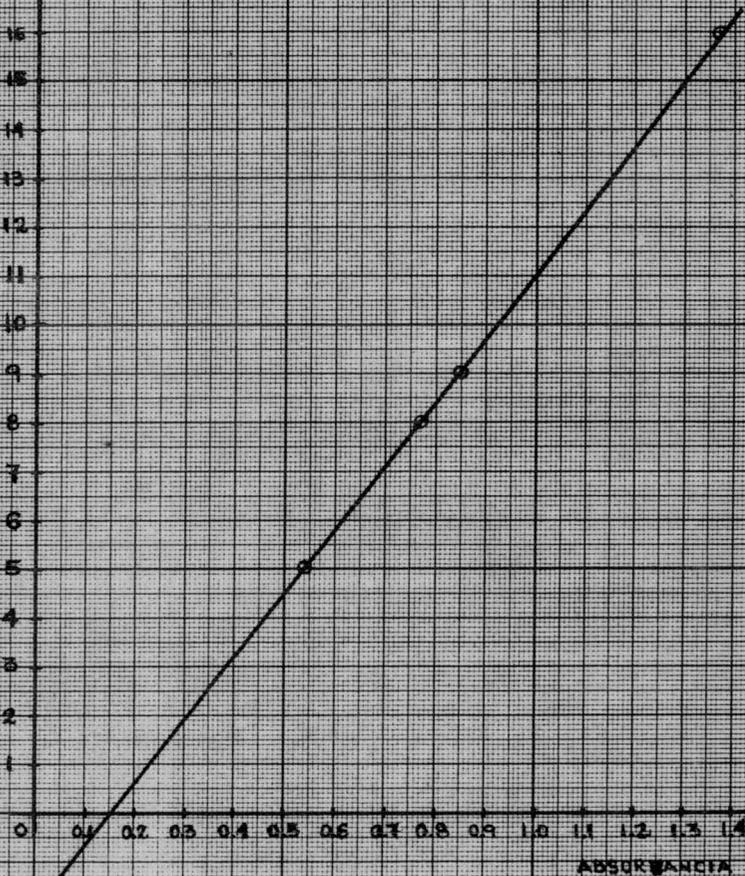
TABLA 4 (cont.)

Tiempo (min.)	% Acumulativo de 2,4-D
578	92.2
612	93.0
646	93.9
680	94.7
714	95.5
748	96.3
782	97.2
816	98.1
850	98.9
884	99.9

Para rastrear el 2,4-D, se usó el pico del espectro que aparece a 290.7 nanómetros (nm), empezando a correr la gráfica desde 380 nm hasta 200 nm. Los resultados de la Tabla 4 se graficaron obteniendo se una curva (Fig. 5) en la cual se puede ver claramente cómo sale inicialmente una gran cantidad del herbicida, y posteriormente el efluente tiene una baja concentración de éste, la cual va disminuyendo hasta que ha salido prácticamente todo el biocida. Es conveniente aclarar que no hubo cambio en el volumen del material polimérico empacado en la columna, durante el tiempo que duró la prueba.

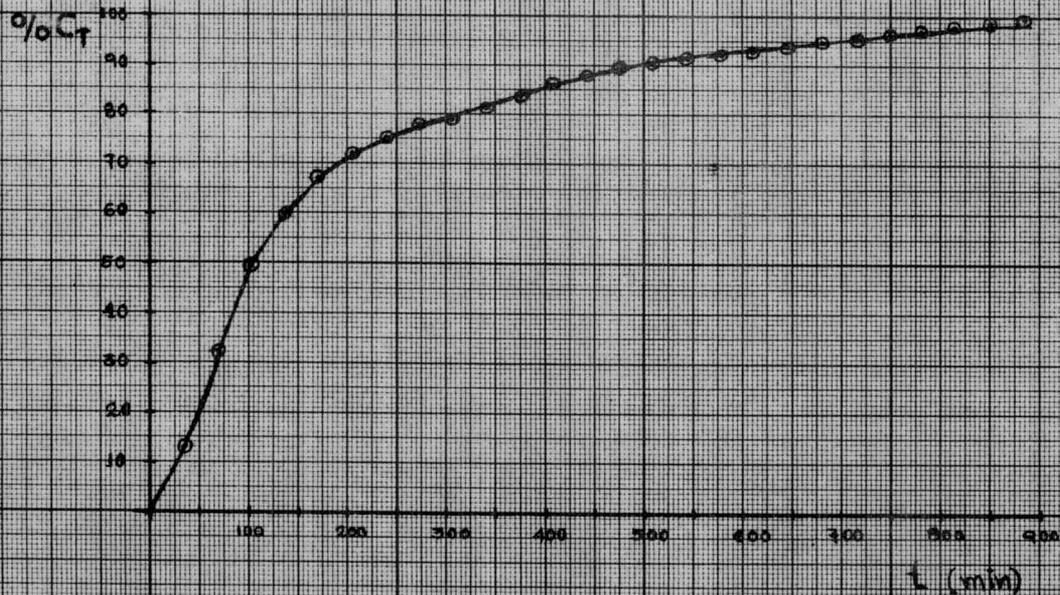
FIGURA 4

$C \times 10^4$   
(g/ml)



C: CONCENTRACION DE 2,4-D (EN g/ml.)

FIGURA 5



$\% C_t$ .- Porcentaje de la concentración inicial del herbicida,  
liberada con el tiempo.

Características Físicas del Producto.

Las microcápsulas se obtienen en forma de sólido el cual se puede moler en mortero para obtener un polvo de color blanco-azuloso, - que es el aspecto final de las microcápsulas.

El polvo se tamizó con objeto de ver el diámetro de partícula, - el cual se reporta en por ciento en peso de cada muestra:

MUESTRA

Tamiz Diámetro (mm)	R3A (%)	R3B (%)	R4A (%)	R5A (%)
3.327	3.10	0.0	29.3	1.6
1.60	19.60	19.2	11.7	15.4
0.84	6.00	9.1	21.9	13.3
0.59	14.70	20.20	5.8	15.8
0.50	5.60	8.1	5.3	11.4
0.417	8.20	6.0	11.7	8.7
0.208	17.00	16.0	4.4	12.6
0.150	9.10	7.0	2.5	6.2
0.124	6.20	3.5	2.4	6.5
0.074	10.40	10.10	4.9	8.4

El contenido de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético por gramo de microcápsulas, obtenido en la parte experimental, se reporta a continuación para cada prueba.

MUESTRA	CONTENIDO DE 2,4-D (g./g. de microcap.)
R-3-A	0.00372
R-3-B	0.00477
R-4-A	0.00714
R-5-A	0.00674

Normalmente se recomienda aplicar 1/4 de Lb/acre de 2,4-D como mínimo en aplicaciones convencionales (21), en base a lo cual se puede recomendar una cantidad de microencapsulado de 2,4-D considerando el contenido del mismo en las microcápsulas.

MUESTRA	CANTIDAD RECOMENDADA (g/m <sup>2</sup> )
R-3-A	7.54
R-3-B	5.88
R-4-A	3.93
R-5-A	4.16

Se efectuó una prueba de solubilidad con dos muestras, con objeto de determinar la cantidad de material que se disuelve en agua.

Se colocaron 0.4 g. de cada muestra en un tubo de ensayo y se agregaron 12 ml. de agua a cada uno. Los tubos se dejaron reposando sin agitarlos y al cabo de un tiempo determinado se filtró el contenido del tubo y se pesaron los sólidos después de secarlos perfectamente obteniéndose los siguientes resultados:

MUESTRA	% DE SÓLIDOS DISUELTOS	
	45 DIAS	60 DIAS
R-4-A	29.5	30.0
R-5-A	19.4	20.0

### III. 2. ESTERIFICACION.

#### III. 2. a. Material Empleado.

1. Matraces de bola, boca esmerilada 24/40.
2. Refrigerante de agua 24/40.
3. Soporte con pinzas.
4. Recipiente para baño María.
5. Parrilla de calentamiento y agitación simultáneos.
6. Magneto de Teflón cilíndrico.
7. Charola de aluminio.
8. Probetas.
9. Vasos de precipitados.

#### III. 2. b. Reactivos.

1. Alcohol polivinílico. Este material es de tipo comercial y proviene de Química Hoechst de México; nombre comercial: Vinarol D.T.

Este reactivo se empleó directamente como reactivo de la esterificación. En el Apéndice 3 se da mayor información respecto al Alcohol polivinílico.

2. Acido 2,4-Diclorofenoxiacético. Este material es el mismo descrito en la sección III. 1. b., y se empleó directamente en la reacción de esterificación, así como para preparar la sal sódica del mismo.
3. Acido Sulfúrico conc., reactivo analítico de la casa Reasol con una concentración de 98%; se empleó como ca

talizador en la reacción del alcohol polivinílico y -  
el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

4. Piridina, reactivo analítico (Merck), se empleó como disolvente en la esterificación alcohol-ácido.
5. Agua destilada, se usa como disolvente en la esterifi-  
cación; su destilación se describió en la sección -  
III. 1. b.
6. Dimetil formamida (DMF), reactivo analítico (Merck),  
se probó como disolvente en la esterificación entre -  
el alcohol polivinílico y el ácido 2,4-D.

### III. 2. c. Desarrollo de la Técnica.

El sistema aquí desarrollado es de tipo químico y se basa en la -  
esterificación del alcohol polivinílico con el ácido 2,4-Diclorofenoxi-  
acético, empleando un catalizador ácido.

Inicialmente se probó la esterificación en medio acuoso, con una  
formulación que constaba del alcohol polivinílico, el 2,4-D y agua des-  
tilada, empleando ácido sulfúrico como catalizador; bajo éstos linea-  
mientos se hicieron cuatro pruebas variando las cantidades de reacti-  
vos, para detectar si se desplazaba el equilibrio de acuerdo con lo -  
mencionado en la sección II. 3., y de ser así, determinar cuál sería -  
la proporción de los reactivos que daría los mejores resultados de la  
reacción.

Los productos obtenidos en las cuatro pruebas, se analizaron por  
espectroscopía en Infrarrojo, así como de resonancia magnética nuclear  
y no se pudo confirmar en ningún caso la formación del éster por ningu-  
no de los dos métodos de análisis.

Debido a los resultados negativos obtenidos, se trató de eliminar la influencia del agua empleando otros solventes y eliminando el agua generada, para desplazar así el equilibrio de la reacción hacia el éster, para lo cual se efectuaron tres pruebas, de las cuales se dan, en la Tabla 5 las condiciones de reacción, la proporción de reactivos y el producto terminado.

En la primera prueba (1P-AP) se empleó piridina como disolvente - para proveer de un medio básico a la reacción; en éste caso, únicamente es soluble el 2,4-D, por lo que se tiene un sistema de reacción heterogéneo, manteniendo el alcohol en suspensión por la acción de una - energética agitación; una vez preparada la suspensión, ésta se calienta a reflujo en baño maría. Al finalizar el tiempo de reacción persiste la suspensión, la cual después de enfriarse, se filtra para analizar - el producto en Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear. En éste caso, en infrarrojo aparece bien definido un pico en  $1740\text{ cm}^{-1}$  (ver Apéndice 2), además se aprecian trazas de aromático en  $1860\text{ cm}^{-1}$  y un do - blete debido a los cloros del ácido en  $700-750\text{ cm}^{-1}$ ; además hay una dis - minución de los picos debidos al -OH en  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$  y en 1100. En resonancia magnética nuclear se confirmó la presencia de aromáticos al - rededor de 7.3 p.p.m. y un abatimiento de los -OH en 4.6 p.p.m.

En las dos pruebas restantes, se preparó una mezcla de reacción - empleando Dimetil formamida como solvente, y en éste caso, son solubles tanto el 2,4-D como el alcohol polivinílico, aunque éste último requie - re de calentamiento para su completa solubilización.

La técnica seguida en éstas dos últimas pruebas fué la siguiente: en un matraz de bola de 250 ml. se colocan el alcohol polivinílico y - el 2,4-D sobre la dimetil formamida, agitando constantemente, emplean-

T A B L A 5

POLIMERIZACION	REACTIVOS Y CANTIDADES (gramos)	TEMPERATURA DE REACCION (° C)	TIEMPO DE REACCION (min)	PRODUCTO Y TERMINADO
IP - AP	Piridina 4.0 ml 2,4-D 0.1 Alcohol Poliv. 0.1	65	150	Se obtiene un solido y un liquido, se filtra y caracteriza.
DAP-1	Alcohol polivinílico 2.0 2,4-D 0.5 50.0 ml. 4.0 gotas	98	150	Se obtiene una solución viscosa amarilla, se elimina el solvente con una bomba de vacío y calentado a 60° C, hasta tener una solución de gran viscosidad, ambar.
DAP-2	Alcohol polivinílico 2.5 2,4-D 0.5 Dimetil formamida 50.0 ml. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.) 2.0 gotas	100	150	Solución amarilla, se coloca en un rotavapor durante 1.5 horas, calentando a 75° C y se aplica vacío. Finalmente se coloca en una bomba de vacío calentando a 75° C, hasta tener un solido.

do para ello un dispositivo magnético con un agitador de teflón - cilíndrico; se obtiene una suspensión, la cual va solubilizándose lentamente; dicha suspensión se calentó a reflujo a  $100^{\circ}\text{C}$  durante dos horas y media aproximadamente. Durante los primeros 30 minutos se completó la disolución del alcohol polivinílico, y al término de la primera hora de calentamiento, la disolución comenzó a adquirir un ligero color amarillo.

En ambos casos, se agregaron unas gotas de ácido sulfúrico como catalizador.

Al término del tiempo de reflujo, ambas muestras se dejaron enfriar, después de lo cual el producto de DAP-1 se colocó en un matraz y se conectó a una bomba de vacío (como se ve en la Fig. 6), comenzando a ebulir en cuanto se hace vacío; sin embargo, la ebullición cesó rápidamente y se calentó el matraz en un baño maría a  $60^{\circ}\text{C}$  con agitación hasta obtener una disolución viscosa de la cual se obtuvo una película sólida por evaporación en una superficie amplia y abierta.

En el caso de DAP-2, se obtuvo una disolución ligeramente amarilla, la que se colocó en un rotavapor para eliminar el agua. En el rotavapor se calentó a  $75^{\circ}\text{C}$  durante una hora y 30 minutos, después de lo cual se evaporó el disolvente con una bomba de vacío de la misma forma que en DAP-1; después de conectar el matraz y de controlar la ebullición inicial, se calentó a baño maría ( $74-76^{\circ}\text{C}$ ) con agitación constante hasta la evaporación total del disolvente, obteniéndose un sólido, el cual se redisolvió en agua para eliminar residuos de la dimetil formamida; de ésta última disolución se pre

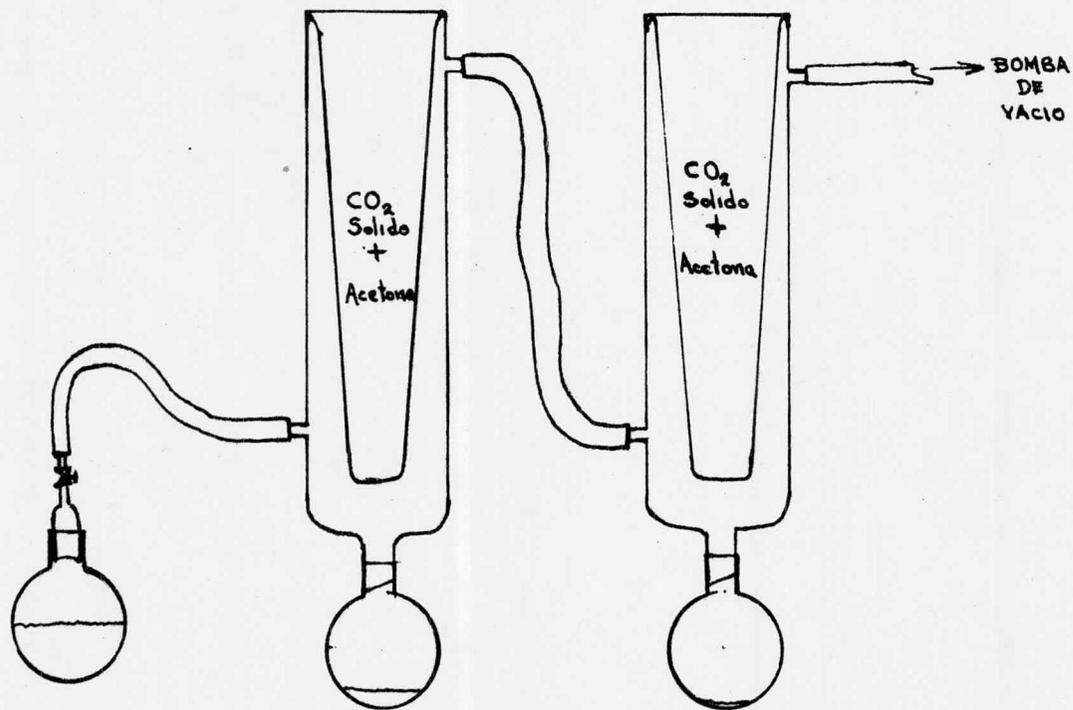


FIGURA 6

paró una película sólida por evaporación del agua con objeto de analizar el producto.

En los dos últimos casos, el producto obtenido se analizó por resonancia magnética nuclear y por espectroscopía en infrarrojo.

En los espectros de infrarrojo (ver Apéndice 2), tanto de DAP-1 como de DAP-2, se aprecia una disminución en los picos característicos de -OH en  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$  y en  $1100\text{ cm}^{-1}$ ; aparece un pico doble en  $720-750\text{ cm}^{-1}$  debido a la ligadura C-Cl del anillo aromático del 2,4-D; además, el pico característico del grupo carbonilo aparece en forma de una fuerte banda, pues abarca de  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo en resonancia magnética nuclear no se aprecia ni la banda de aromáticos por  $7.3\text{ p.p.m.}$ , ni tampoco la presencia de halógenos, aunque sí se distingue una clara disminución de grupos OH.

#### IV. CONCLUSIONES.

A pesar de lo indeseables que son los efectos secundarios de los pesticidas, no es posible discontinuar su uso; sin embargo se pueden emplear cantidades menores con mejor aprovechamiento usando sistemas de liberación controlada, lo cual disminuye la contaminación.

Los sistemas de liberación controlada están compuestos de una matriz polimérica que actúa como medio de transporte, y el herbicida; entre ambos pueden o no existir uniones químicas por lo que los sistemas se pueden clasificar en químicos o físicos.

Los sistemas de liberación controlada se pueden emplear para la aplicación de cualquier sustancia biológicamente activa, disminuyendo la cantidad de material activo y/o prolongando la acción del mismo.

De los sistemas físicos, el microencapsulado tiene una gran proyección en su uso, ya que por medio de él se están resolviendo problemas técnicos en muchos campos de trabajo y además están permitiendo el desarrollo de nuevos productos.

Entre los sistemas químicos existe la alternativa de polimerizar el pesticida de manera que no queda una estructura polimérica como residuo del sistema, ya que dichos pesticidas polimerizados se descomponen por hidrólisis, liberando lentamente las moléculas del mismo.

En la primera sección de la parte experimental se preparó el microencapsulado del herbicida, envolviendo éste en una coraza de

poliestireno mezclado con almidón; el microencapsulado tiene un mecanismo de liberación en el que inicialmente se libera una gran proporción del herbicida y después va disminuyendo, lo que concuerda con un mecanismo de difusión.

En la esterificación no se obtuvo buen resultado en la reacción en medio acuoso debido a que se desplaza la reacción hacia los reactivos por la presencia del agua, por lo que el rendimiento de la reacción se mejoró cuando se emplearon otros disolventes aunque los resultados más claros por espectroscopía se observaron en la prueba en que se usó piridina como disolvente.

En la esterificación en fase acuosa no se detectó la formación del éster, obteniéndose en realidad una mezcla física entre el alcohol polivinílico y el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

En resumen, la esterificación se obtuvo parcialmente empleando disolventes no acuosos.

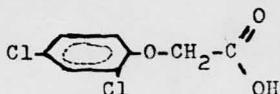
A P E N D I C E 1

ACIDO 2,4-DICLOROFENOXIACETICO (27).

Nombres.

2,4-D, Aqua-Kleen, DMA-4, Dacamina, Emulsamina E-3, Esteron-99, Wee-B-Gon, Weedone 638, Weedone LV-4.

Fórmula



Tipo.

Herbicida selectivo usado en aplicaciones post-emergentes.

Origen.

Amchem Products Inc. 1942. Hecho actualmente por diferentes compañías.

Toxicidad. D.L.50- 375 mg./kg.

Formulaciones.

1. Sales de amonio y de sodio. Usualmente son solubles en agua; las sales de amonio son raramente encontradas en el mercado, pero las de sodio son usadas para cultivos de espárragos caseros.
2. Sales de Amina. Las alquilaminas incluyen a monometilamina, dimetilamina, isopropilamina, trietilamina y otras. Las alkinolaminas incluyen las trietanolaminas, dietanolamina, y mezcladas como isopropanolaminas, etc.
3. Esteres altamente volátiles. Metil, etil, butil, isopropil, octilamil y pentil, contienen varios ácidos equivalentes - en lbs./galón.

4. Esteres de baja volatilidad. Contienen ésteres que suprimen la volatilidad. Estas formulaciones incluyen a los ésteres butoxietanol, propilenglicol, tetrahidrofurfuril, butílico y a los ésteres butoxipropil, etilhexil, e isooctil. Estos contienen varios ácidos equivalentes en lbs./galón.
5. Otras formulaciones. Existen varias formulaciones como la granulada al 10 y 20%, en emulsión concentrada de 3-6 lbs/galón, en concentrados solubles en aceite a 6 lbs./galón y - en polvo humectable al 95%. Se venden mezclas con soluciones aceitosas, fertilizantes y otros.

#### Usos.

Manzana, espárragos, cebada, zarzamora, maíz, arándano, lino, uva, avena, pastizales, nopales, papas, sobre tierras variables, - arroz, centeno, fresas, sorgo, frijol de soya, caña de azúcar y - trigo. Usado además sobre plantas acuáticas, para controlar zacates, y como un estimulador del crecimiento del césped.

#### Malezas Controlables.

Corregüela, pasto canadiense, alsine, vallico, hiedra, pasto Jimson, mostaza, cardos rusos, verdolaga, girasol, y muchas otras hierbas de hoja ancha.

#### Dosificación, métodos convencionales.

Aplicar de 1/4-4 lbs./acre en 2-100 galones de agua.

#### Aplicaciones.

1. Uso general post-emergente. Podrá matar a las hierbas con el follaje húmedo sobre todo en el punto de ramificación. Más efec

tivo sobre hierbas jóvenes creciendo rápidamente. La temperatura durante la aplicación deberá ser entre 50 y 90°F.

- a. Pequeñas gramíneas. Aplicar cuando el grano esté ya cortado, antes de venderlo.
- b. Espárragos. Aplicar con atomizador, como pre-emergente inmediatamente después de que se ha establecido el cultivo. Además, aplicar durante la cosecha haciendo dos aplicaciones con un mes de separación. Puede ser aplicado en forma post-emergente sobre semilleros jóvenes. Use la sal de sodio solamente.
- c. Manzanas y nopales. Aplicar al huerto cuando las hierbas estén creciendo activamente. El ácido 2,4-D y la formulación aminada soluble en aceite deberán usarse. No se rocíe las hojas, frutas o troncos de los árboles.
- d. Lino. Rocíese tan pronto como sea posible las hierbas, usualmente cuando el lino tiene de 4-5 pulgadas de alto. No se rocíe en la etapa de florecimiento y de retoño.
- e. Maíz. Rocíese cuando el maíz haya emergido hasta 5-8 pulgadas de alto. Cuando tenga 12 pulgadas de altura rocíese suavemente. No se trate cuando esté en bellota. Puede aplicarse además como pre-emergente.
- f. Sorgo. Aplicar cuando el sorgo tenga 4-12 pulgadas de alto. Use rocío suave para proteger las plantas de sorgo. Puede aplicarse además como pre-emergente.
- g. Arroz. Aplicar después de 7-10 semanas de sembrado, cuando el arroz aún no está bien enraizado. No se rocíe en la etapa antes de venderlo.

- h. Caña de azúcar. Aplicar cuando la caña esté de 1-2 pies de alto. Además puede ser usado por atomización como pre-emergente.
  - i. Fresa. Para controlar pequeñas hierbas emergidas, aplicar al final de 3 semanas después de haber sido transplantados los almácigos de 1 año. Sobre almácigos establecidos aplicar durante la estación de latencia, antes del florecimiento y después de cosechar. No se rocíe cuando las plantas estén floreciendo o fructificando.
  - j. Frambuesas. Aplicar por aspersion directa. Evítese rociar retoños creciendo, flores y frutos.
  - k. Arándano. Aplíquense esparciendo sobre los vástagos, excepto los que estén en estación blanca. No se aplique después de que la primera flor se ha abierto.
  - 1. Frijol de soya. Usese sobre 2-3 pulgadas encima del cultivo.
2. Pre-emergente. Aplicar de 3-4 días después de sembrado el maíz. No se aplique sobre suelos suaves o arenosos. Aplicar el tratamiento sobre cada surco. El maíz deberá ser sembrado a 2 pulgadas de profundidad. Requiere de la lluvia para ser efectivo, aproximadamente 1/2 pulgada.
3. Hierbas Acuáticas. En forma granulada puede ser usada primeramente, la cual será aplicada eventualmente a la superficie del agua. No se aplique a una parte del agua solamente. Los resultados serán visibles en 4-6 semanas, con control perdurable de 1-3 años. Puede ser aplicado en invierno con superficies congeladas justamente an-

tes de que la primavera lo deshiele. Aplicar cuando las hierbas es tán creciendo activamente, pero no tienen formada una mata densa - todavía. Otros productos han sido registrados para control de hierbas de esteros artificiales en Canadá.

#### 4. Zacates.

- a. Tratamiento basal. Rocíese la base de los árboles a una altura de 12 a 15 pulgadas del ras del suelo. Aplicar en cualquier época del año. Pueden esperarse lesiones. Los árboles tratados o zacates, no deberán ser cortados hasta después de 1-2 meses de aplicación.

#### Precauciones.

Evite aspersión. Algunos cultivos susceptibles incluyen a uvas, algodón, tomate, árboles frutales, y ornamentales. No se aplique cerca de las plantas deseadas. Los ésteres son poco volátiles pero pueden comenzar a volatilizarse alrededor de los 90°F. Excesivas sales de 2,4-D en el suelo pueden temporalmente inhibir la germinación de las semillas y el crecimiento de las plantas. El equipo de aplicación deberá ser limpiado completamente con materiales especiales antes de aplicar otros pesticidas a los cultivos de seados.

#### Información adicional.

El compuesto no se lixivia por lluvias fuertes fuera del suelo. Cuando se aplica pre-emergentemente ataca a las hierbas en su germinación. Pueden ocurrirle lesiones a los cultivos cuando la aplicación siguiente es prolongada. Las sales de aminas son menos peligrosas que las formulaciones ésteres. Usado más extensamente

sobre gramíneas pequeñas. La volatilidad del éster aumenta conforme la cadena carbonada se acorta. La vaporización de ésteres poco volátiles puede causar pequeños daños a cultivos susceptibles creciendo cercanamente, a temperaturas ordinarias. Los ésteres son usados sobre los mismos cultivos que las aminas pero a dosis más reducidas. Ocúrese a presiones más bajas que la aspersion. A dosis usuales los microorganismos del suelo no son afectados. No ocurre acumulación en el suelo de un año a otro. Las plantas absorben la formulación tipo sal más rápidamente que la de tipo ácido o éster. Los ésteres tienden a resistir el lavado de las plantas. Las plantas son más susceptibles cuando están creciendo rápidamente. - Las plantas susceptibles usualmente comienzan a malformarse antes de morir. Puede mezclarse con fertilizantes líquidos.

#### Mezclas Relacionadas.

Trex-San. Un herbicida para césped, desarrollado por Mallenckrodt Chemical Works, conteniendo 2,4-D MCPP y Dicamba.

A P E N D I C E 2

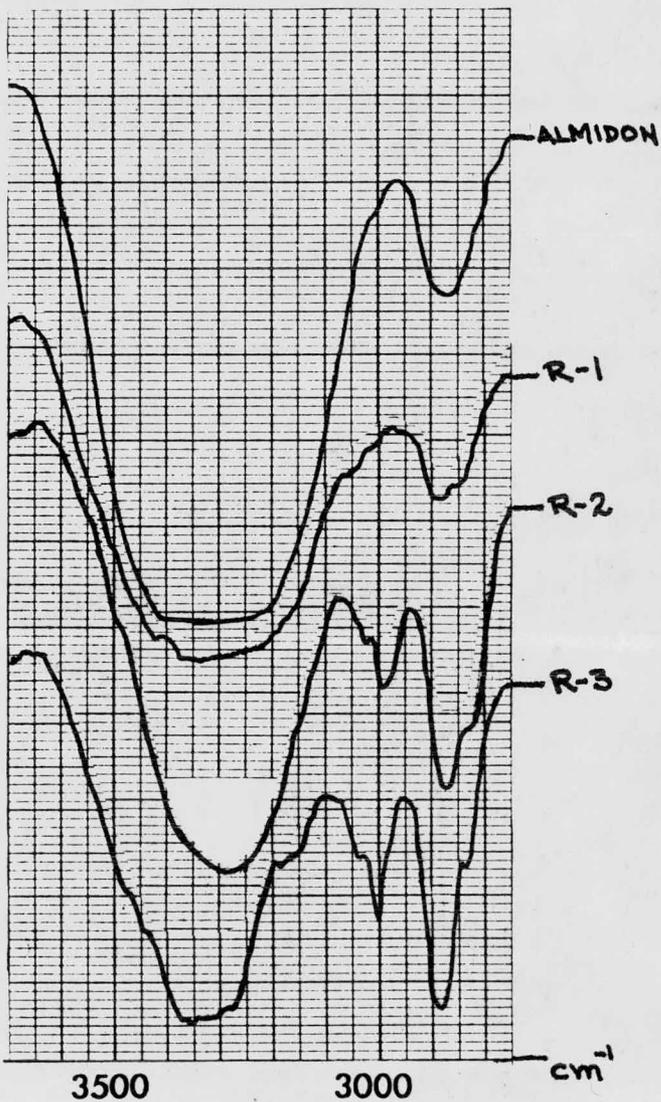
Picos de Infrarrojo considerados.

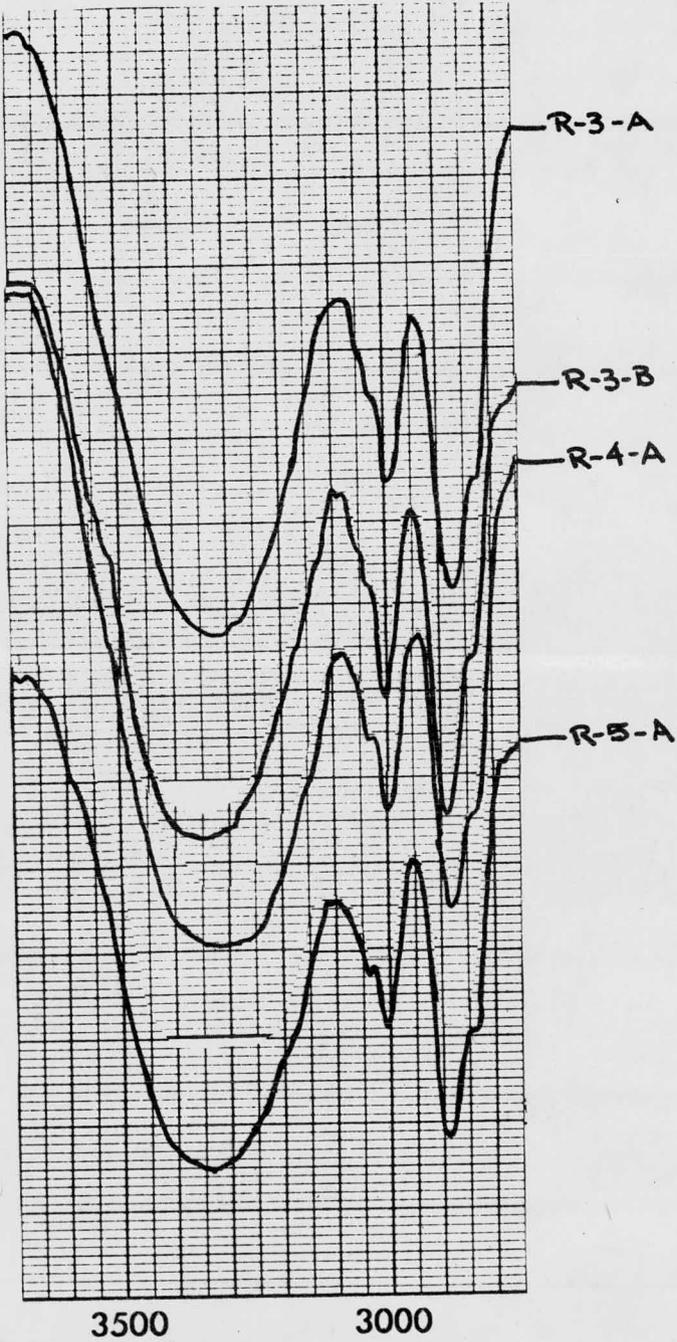
Microencapsulado.

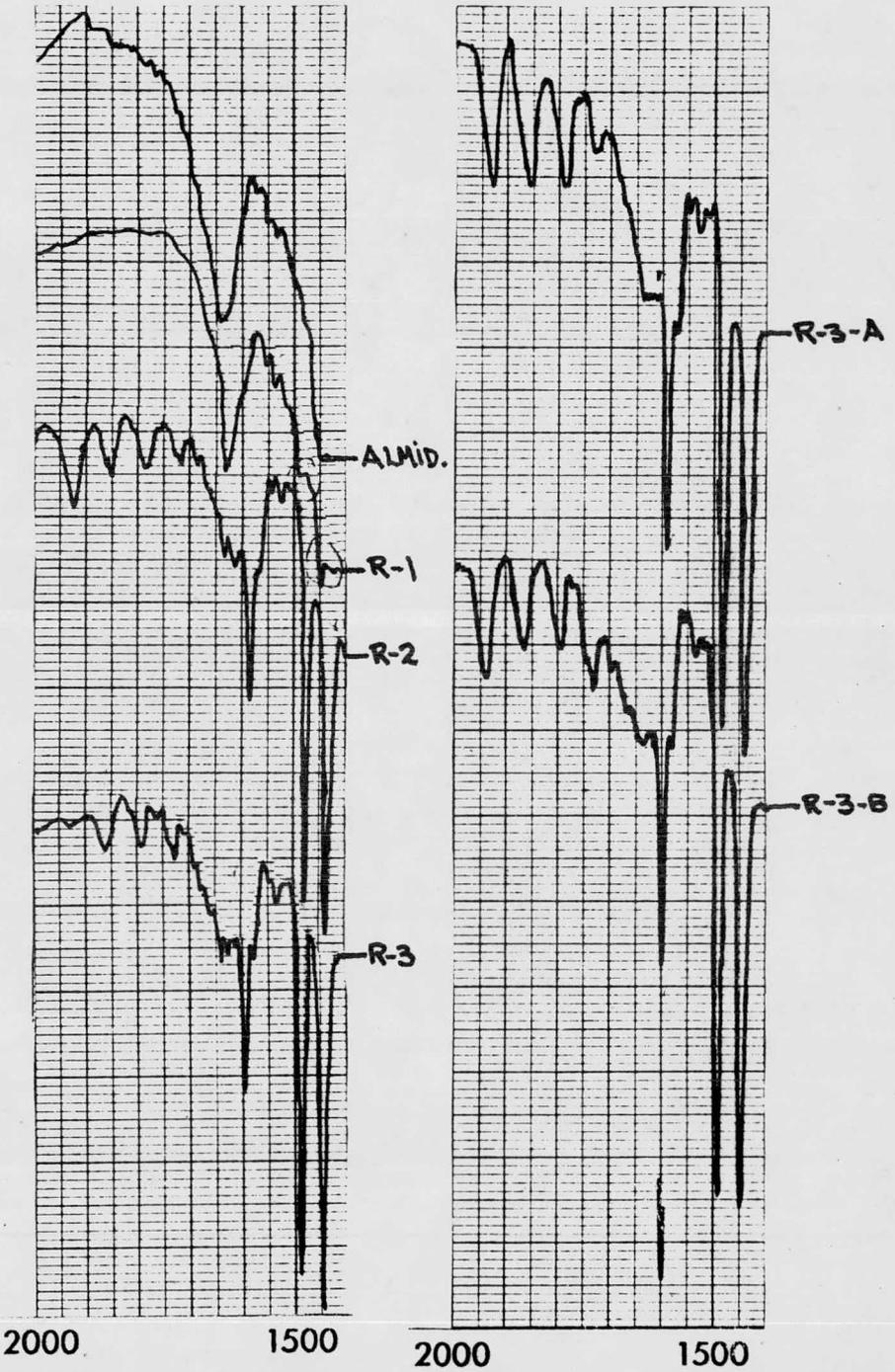
Almidón ( $\text{cm}^{-1}$ )		Poliestireno ( $\text{cm}^{-1}$ )
3150-3450		3027
960-1150		1944
840		1871
		1801
Todos los picos considerados	↔	1601
son característicos de los		1583
aromáticos.		698-699

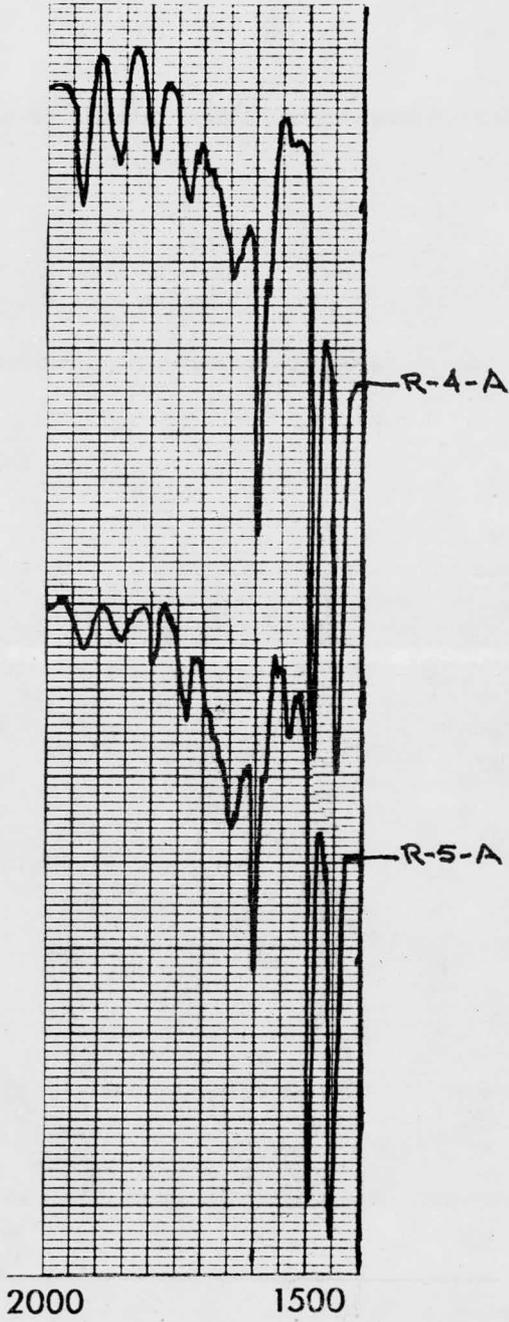
Esterificación

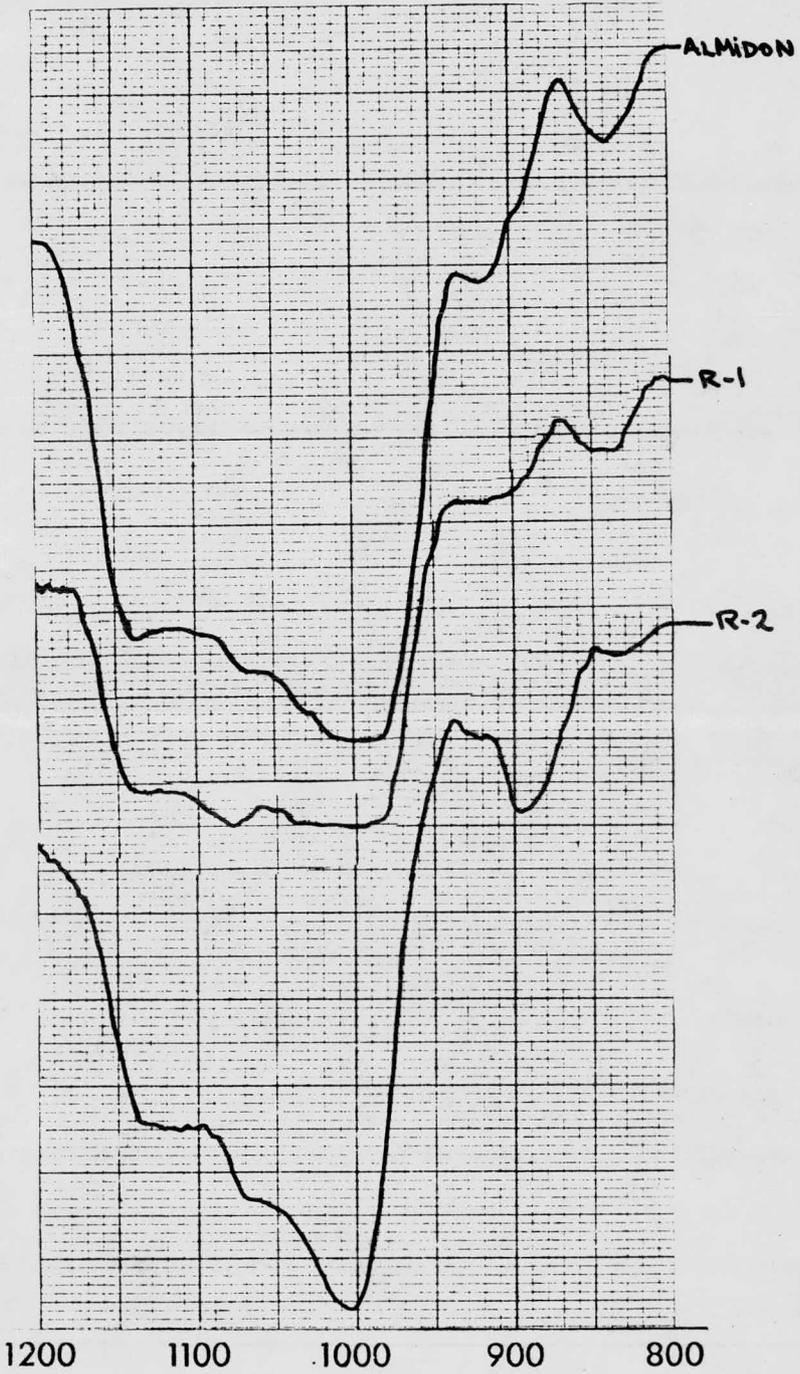
	Asignación (grupos)
3200-3400 $\text{cm}^{-1}$	OH
1860 "	Aromáticos
1740 "	-C=O
1100 "	-O-
700-750 "	-Cl arom.

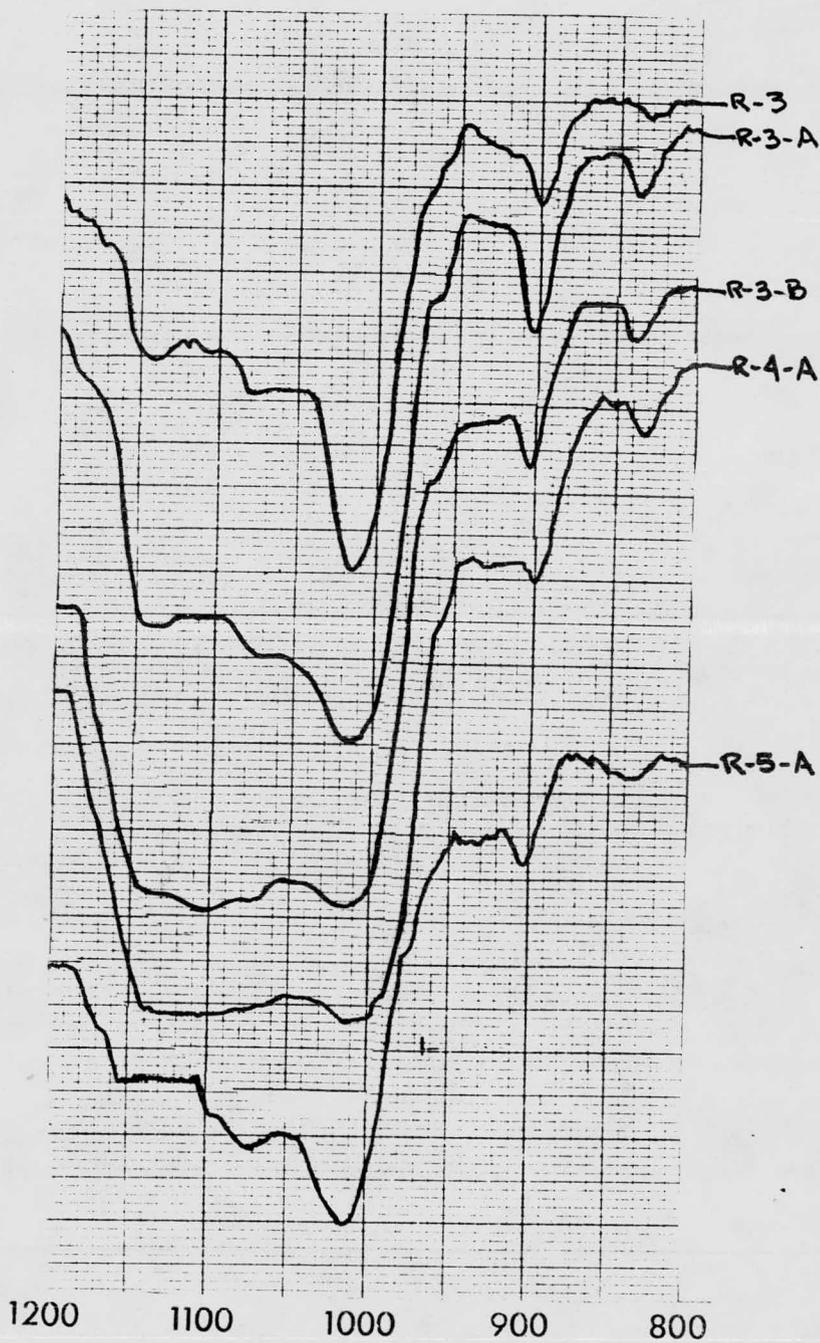


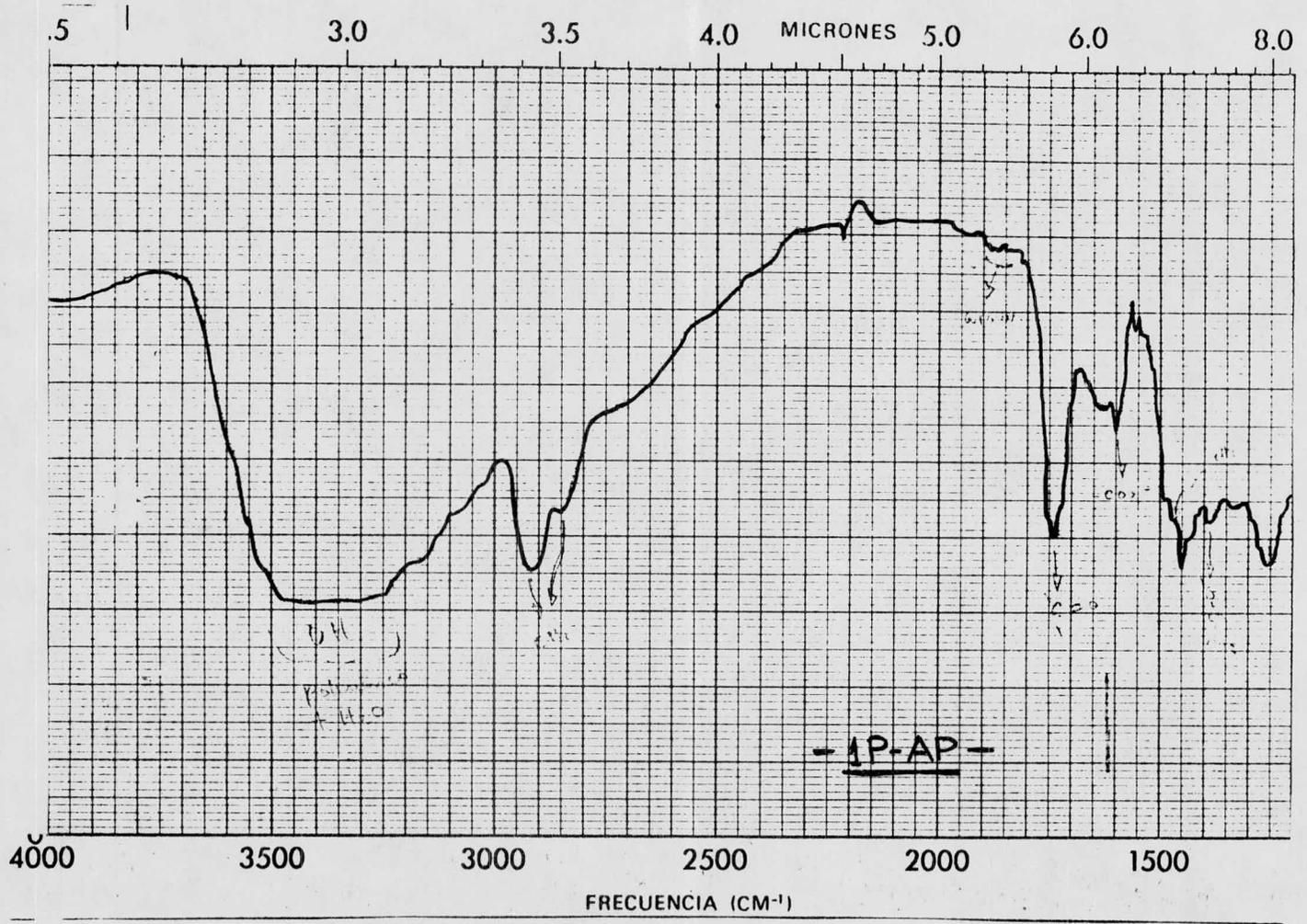




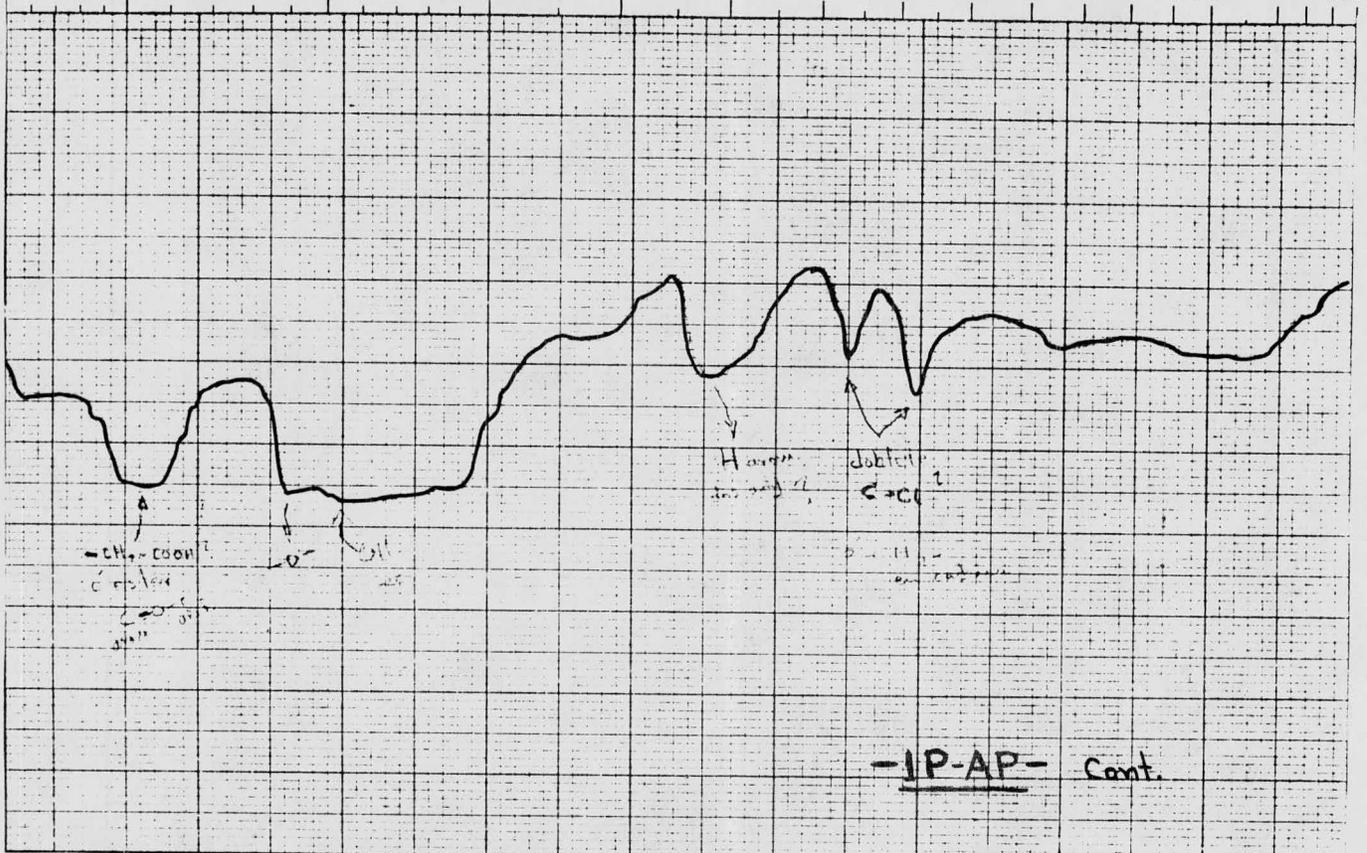






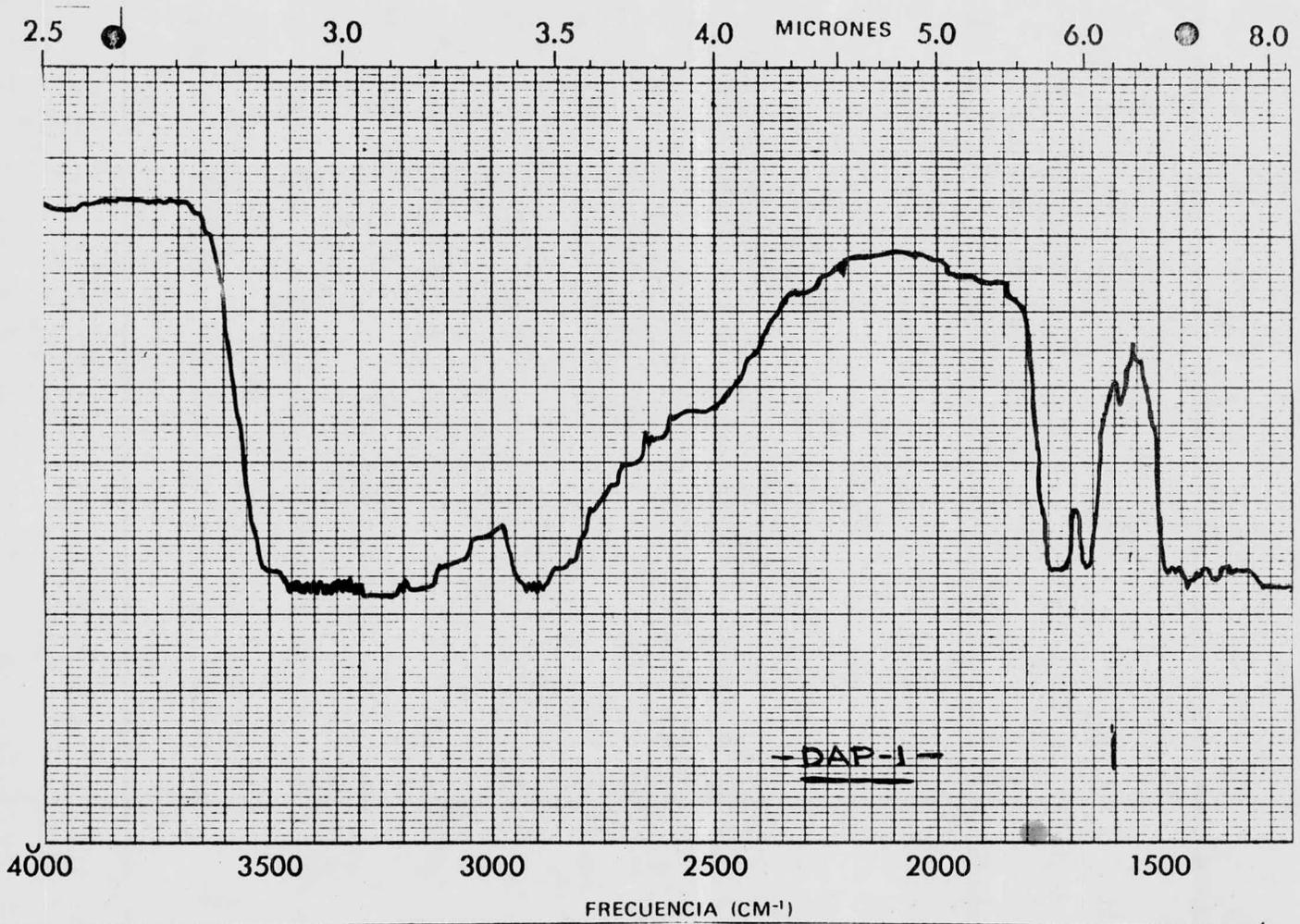


5 8.0 9.0 10.0 MICRONES 15.0 20.0 25



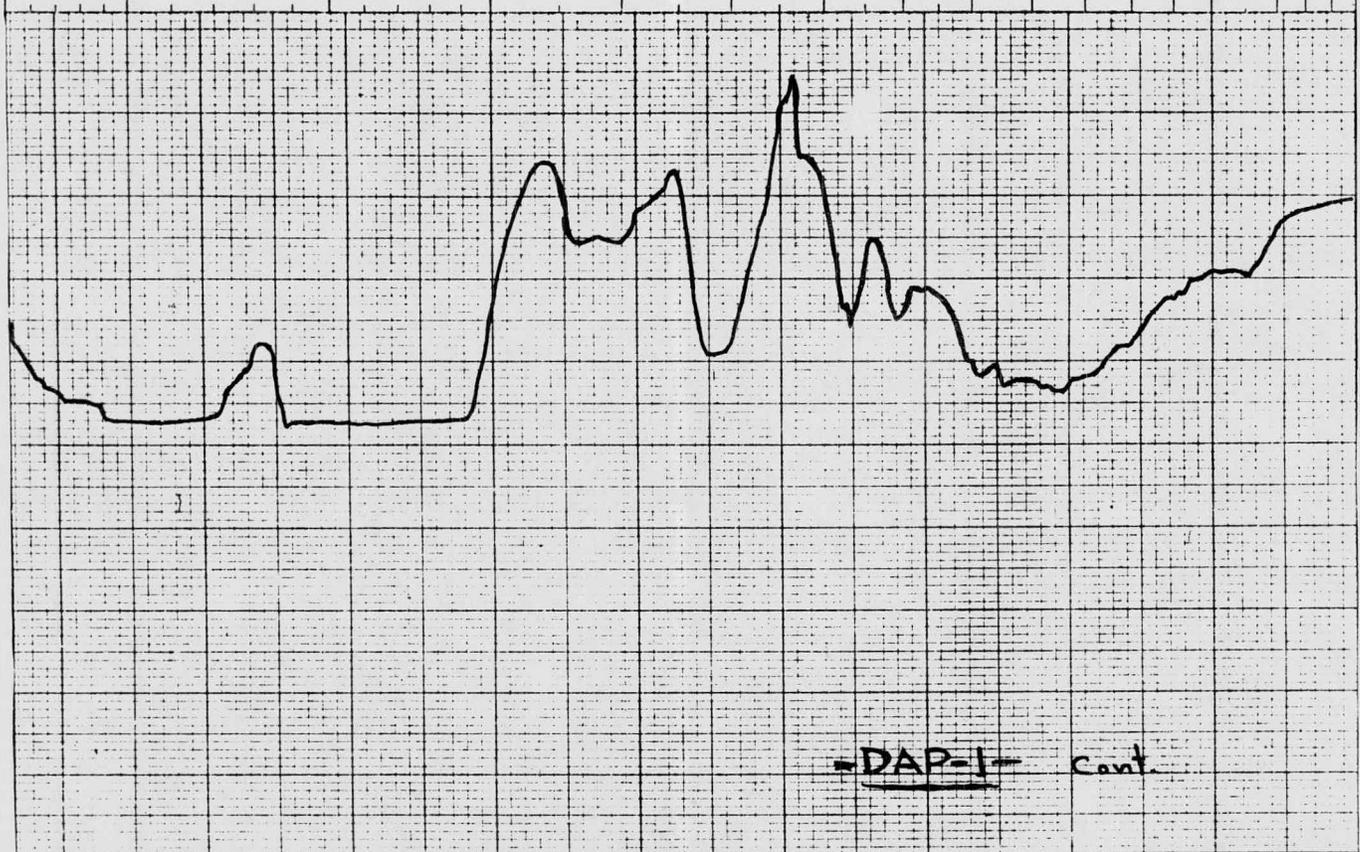
- 19 -

1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 500 400  
FRECUENCIA (CM<sup>-1</sup>)



- 62 -

7.5 8.0 9.0 10.0 MICRONS 15.0 20.0 25



-63-

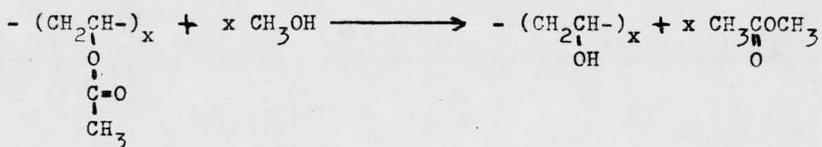
DAP-1 cont.

FRECUENCIA (CM<sup>-1</sup>)

A P E N D I C E 3

ALCOHOL POLIVINÍLICO (17).

El alcohol polivinílico se prepara por la alcoholólisis del acetato de polivinilo (se emplean también los términos menos exactos "hidrólisis" y "saponificación").



Para efectuar la alcoholólisis puede utilizarse etanol o metanol, con un ácido o una base como catalizador. La hidrólisis alcalina es mucho más rápida. La hidrólisis ácida es más probable que produzca algunos enlaces en la cadena por medio de un mecanismo que implica la pérdida de una molécula de agua de dos grupos hidroxilo adyacentes. Se trata de una reacción no deseable. La alcoholólisis se lleva a cabo usualmente disolviendo el acetato de polivinilo en el alcohol, añadiendo el catalizador y calentando. El alcohol polivinílico precipita de la disolución.

Estructura y Propiedades. Aunque el alcohol polivinílico es amorfo cuando no está estirado, puede estirarse dando una fibra cristalina por ser los grupos hidroxilo lo bastante pequeños para encajar en un retículo cristalino a pesar de la estructura de cadena atáctica. El alcohol polivinílico no funde a un termoplástico, sino que se descompone por pérdida de agua de dos grupos hidroxilo adyacentes a temperaturas superiores a 150°C.

El alcohol polivinílico es soluble en agua. Se disuelve lentamente en agua fría, pero lo hace rápidamente a temperaturas ele-

cadadas, y puede normalmente disolverse a más de 90°C. Las disoluciones acuosas no son particularmente estables, especialmente si hay presentes trazas de ácido o base. Las disoluciones pueden sufrir una compleja serie de reacciones de gelación irreversibles o reversibles. Por ejemplo, puede producirse entrecruzamiento en los enlaces éster, lo que resulta en un aumento de viscosidad por la formación de productos insolubles.

El alcohol polivinílico puede reacetilarse por calentamiento con un exceso anhídrido acético en presencia de piridina. El acetato de polivinilo resultante puede o no tener la misma estructura que el polímero madre a partir del cual se obtiene el alcohol, debido a la naturaleza de la estructura de cadena ramificada del polímero.

**Aplicaciones.** Los usos principales del alcohol polivinílico caen dentro de dos categorías. En un tipo de aplicaciones se hace uso de la solubilidad en agua del polímero.

Sirve como agente espesante para varios sistemas en emulsión y suspensión, y como película para empaquetar en los casos en que se desea solubilidad en agua. Una aplicación principal es en adhesivos resistentes en húmedo.

En el segundo tipo de aplicaciones últimas, la forma final del polímero es insoluble en agua como resultado de un tratamiento químico. El uso del alcohol polivinílico como fibra textil (fibra vinil) es un ejemplo importante. El polímero se hila en húmedo a partir de agua caliente pasando por una disolución acuosa concentrada de sulfato de sodio que contiene ácido sulfúrico y formaldehído.



Determinación del peso molecular del alcohol polivinílico.  
por Viscosimetría.

- Se prepararon tres soluciones de concentración diferente:

$$c_1 = 4 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$$

$$c_2 = 6 \times 10^{-3} \text{ "}$$

$$c_3 = 8 \times 10^{-3} \text{ "}$$

Resultados:

$c \text{ g/100ml}$	$4 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$	$8 \times 10^{-1}$
$\eta_r$	1.1457	1.2297	1.3263
$\eta_{sp}$	0.1457	0.2297	0.3263
$\eta_{sp}/c$	0.3644	0.3829	0.4079

Grificando  $\eta_{sp}/c$  Vs.  $C$ , se obtiene.

$$[\eta] = 0.328 \frac{100 \text{ ml}}{\text{g}}$$

$$T = 30^\circ \text{C}$$

$$a = 0.64$$

$$K = 42.8 \times 10^{-3}$$

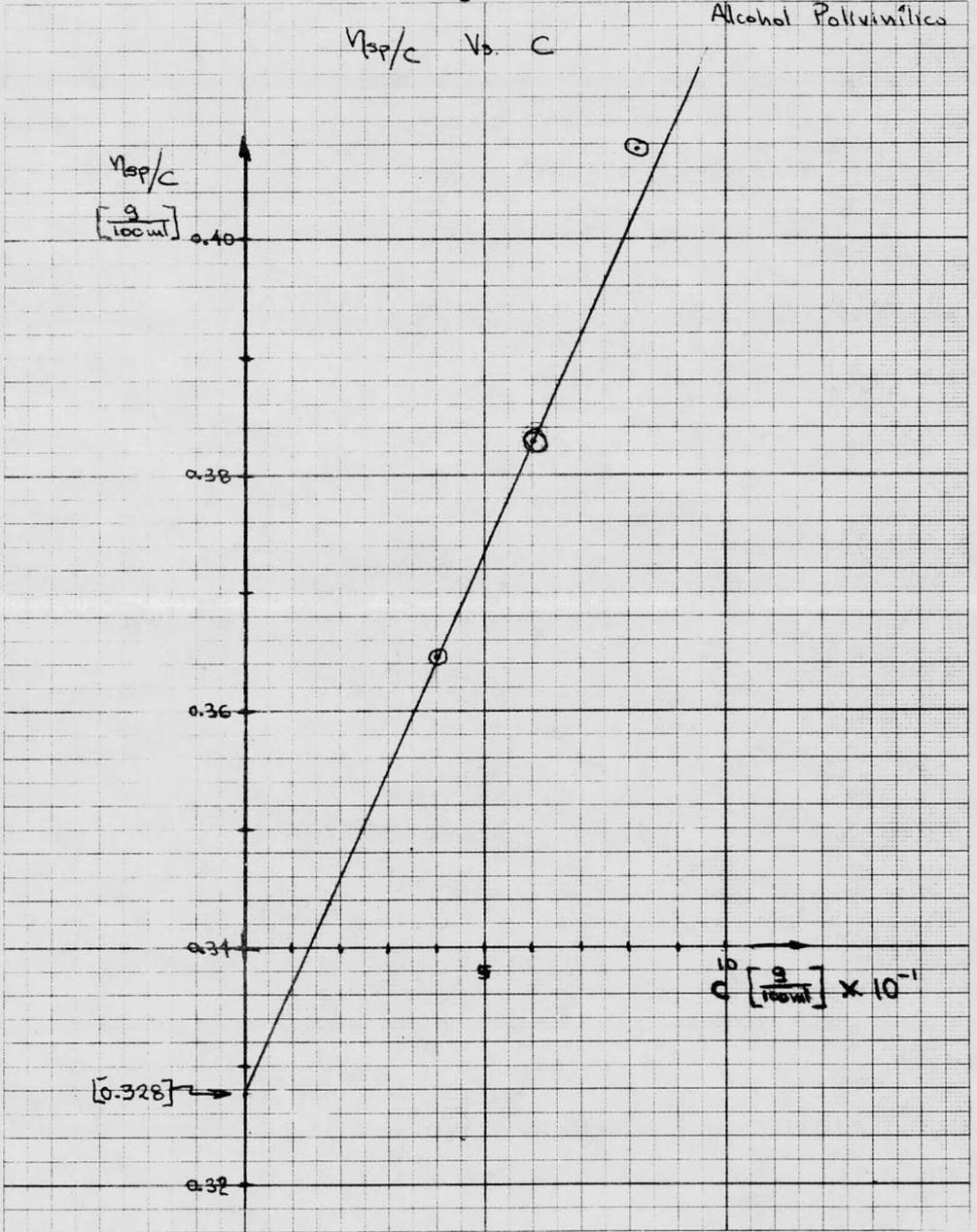
$$[\eta] = KM^a \Rightarrow M = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a}$$

$$\therefore M = \left( \frac{32.8}{0.0428} \right)^{1/0.64} = (766.35)^{1.5625}$$

$$\therefore \underline{\underline{M = 32120}}$$

$\eta_{sp}/c$  vs.  $C$

Alcohol Polivinílico





BIBLIOGRAFIA.

1. ✓ Pesticides, pollution and polymers.  
Allan, G.G.; Chopra, C.S.; Friedhoff, J.F.; Gara, R.I.;  
Maggi, M.W.; Neogi, A.N.; Roberts, S.C. and Wilkins, R.M.  
Chemical Technology, 1973, 3, 171.
2. Rubber helps erase world's major pests.  
Cardarelli, Nate F.  
Rubber World, 166, 27, Agosto 1972.
3. Water-degradable polymers for controlled release of herbicides  
and other agents.  
Beasley, M.L.; Collins, R.L.  
Science 169, 769-70; 1970.
4. Plant Growth substances in agriculture.  
Weaver, Robert J.  
Ed. Freeman.
5. Controlled release herbicides utilizing several elastomeric carriers.  
Cardarelli, Nate F.; Walker, Katherine E.; Janes, George.  
No publicado.
6. ✓ Design and synthesis of controlled release pesticide-polymer  
combinations.  
Allan, G.G.; Chopra, C.S.; Neogi, A.N.; Wilkins, R.M.  
Nature, 234, 349, (1971).

7. Physical Chemistry  
Daniels, F. and Alberty, R.A.  
John Wiley and Sons, Inc. 3er. Ed.  
New York 1966.
  
8. What good are microcapsules?  
Fanger, Gene O.  
Chem. Technol. 1974, 4(7), 397-405.
  
9. Gelatin emulsions in the formulation of microcapsules.  
Courts, Albert.  
Chemistry and industry, 1973 (19), 943-6.
  
10. Microencapsulation by physical methods.  
Goodwin, John T.; Somerville, George R.  
Chem. Technol. 1974, 4(10), 623-6.
  
11. Semipermeable microcapsules.  
Chang, Thomas M. S.  
Science, 146, 524 (1964).
  
12. Controlled-release pesticides attract interest.  
Chemical and Eng. News, Sept. 30, 1974, 20-3.
  
13. Wanted: magic formula to make plastics vanish.  
Chemical Week, Dicembre 8; 1971, 45-49.

14. Tiny capsules add new life to old pesticides.  
Chemical Week; Junio 21, 1972, 75-76.
15. Microencapsulated pesticides reaches market.  
Chem. and Eng. News, Julio 29 (1974), 15.
16. Chemical and Eng. News, 68 (June 5, 1972).
17. Textbook of Polymer Science  
Billmeyer, Fred W.  
Wiley-Interscience (1975).
18. Chemistry of Polymers  
Odian, L.  
Wiley Publishers.
19. Apuntes del curso de Plásticos II  
Terán, Julio.  
Facultad de Química UNAM (1975).
20. Enciclopedia de Tecnología Química  
Kirk, R.E.; Othmer, D.F.  
Vol. VIII, U.T.E.H.A.
21. Advanced Organic Chemistry  
Reactions, Mechanisms and Structure  
March, Jerry  
Mc Graw-Hill (1968).

22. Microencapsulation of insecticides.  
Phillips, Fred T.  
Chemistry and Industry, 1974 (24), 984-5.
  
23. Manufacturing encapsulated products.  
Gardner, G.L.  
Chemical Eng. Prog., 62 (4), 87-91, Abril 1966.
  
24. Controlled-release pesticides set for growth.  
Chemical and Eng. News, 53 (39), 19 (Sept 29, 1975).
  
25. New polymers degrade in water.  
Chemical Week, Sept. 2, 1970, 65.
  
26. Slow-release pesticides system.  
Sinclair, Richard G.  
Environmental science and technology, 7 (10), Octubre 1972.
  
27. Herbicidas y defoliantes para marihuana y amapola.  
Córdoba, Margarita C.  
Tesis, Facultad de Química UNAM (1977).



**Impresiones Lupita**

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.  
TEL. 548-49-79 .