



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA CON  $\text{TiO}_2$  DE UN  
PLAGUICIDA DE ORIGEN VEGETAL, LA ROTENONA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

B I Ó L O G A

P R E S E N T A :

MA. DE LOURDES GOMEZ TOLOSA

27/2/99

DIRECTOR : DR. RICARDO REYES CHILPA

CO-DIRECTORA: DRA MA. LAURA FRANCO GARCIA



México, D F. Junio de 1999.

TESIS CON  
VALIA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



LIBERTAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
"Degradación Fotocatalítica con  $TiO_2$  de un plaguicida de origen  
vegetal, la rotenona"

realizado por M. de Lourdes Gómez Polanco  
con número de cuenta 9251684-1, pasante de la carrera de Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

Dr. Ricardo Reyes Chilpa

Propietario

Dra. María Laura Franco García

Propietario

M.C. Javier Antonio Taboada Ramirez

Suplente

Biol. Enrique Ortiz Terruñez Enrique Ortiz B.

Suplente

Biol. Sergio López Mendoza Sergio Lopez Mendoza

Consejo Departamental de Biología

Edna M. Suárez Díaz

Dra. Edna María Suárez Díaz

Degradación Fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  de un  
Plaguicida de Origen Vegetal, la Rotenona

Tesis que para obtener el título de biólogo presenta:  
María De Lourdes Gómez Tolosa

*El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química de la UNAM en el laboratorio 2-10 de Recursos Naturales, bajo la dirección del Dr. Ricardo Reyes Chilpa y la Dra. Ma. Laura Franco García, con la asesoría del Dr. Manuel Jiménez Estrada.*

*Esta tesis se realizó mediante el apoyo de una beca otorgada por Fundación UNAM del Programa: "Becas de apoyo en proyectos de investigación para realizar tesis de licenciatura."*

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios.*

*A toda la familia: Papá, Mamá, Rodrigo, Graciela, Ernesto, Lucía y Jorge, por el apoyo y la confianza que siempre me han demostrado.*

*A Guadalupe, quien siempre me brindó su ayuda en todo momento.*

*A los abuelos: Mamá Chela y Papá Santos por la prudencia que siempre les ha caracterizado. A Mamá "Pachis", por los momentos felices que viví en la infancia.*

*A todos los tíos: Víctor, Elba, Héctor, Nena, Leonardo, María, Rosi, Miguel Angel, Germán, Carmelita, Jorge, Beatrice, Olivia, José y Adela, por ser buenas personas.*

*A los primos: Mónica, Ma. Elena, Gisela, Héctor, Claudia, Gaby, Fabián, Ricardo, Sebastián, Carolina, Monserrat por su agradable convivencia y depositar su confianza en mi.*

*A tía Came y Amador por darme una persona muy especial.*

*A Sergio por Ser como Es.*

*A Judith, Arturo, Amparo, Chava, Andrea, Ricardo y Julieta por aceptarme.*

*A Tere y Julia por su trato amable y compañía durante el tiempo que convivimos.*

*A la señora Estela Chávez por su hospitalidad, compañía y sobre todo su deliciosa comida.*

*A la Formación Escolar recibida en primaria, secundaria, preparatoria y Facultad de Ciencias de la UNAM.*

*A los amigos que son parte importante de mi juventud y estancia en México: Roscalia (quien decidió hacerme tía muy joven), Chuy (por su ayuda cuando pasé momentos difíciles), Magda (por su voz suave y su ecuanimidad), Karla (por su estado siempre alegre), Ady (por su convivencia durante el breve tiempo que estuvo en México y por saber manejar cuando más lo necesitábamos), Claudia (quien a veces regaña, pues ha querido ser padre y madre), Heidy (por ser una persona muy divertida), Erika (por ser la Titi y mostrarme su poesía), Olga Delia (por su sabiduría), Eleonora (por su sensibilidad), Sara (por ser muy humana), Yurikoko (por ser amena), Fredo (por darnos de comer en su "changarro" las esquisitas Fredohamburguesas) y al "Chaparrito" (por sus consejos).*

*A los compañeros del laboratorio 2-10 por su convivencia: Elizabeth, Alejandra, Las Gabys, al "Hermanito", Luis, Aracely, Chio.*

*A la Dra. Evangelina Camacho Frías, por sus consejos en el análisis por resultados obtenidos en el HPLC.*

*A los técnicos del Instituto de Química: Química Rocío Patiño ( Espectroscopía de Infrarojo), I.Q. Luis Velasco (Espectroscopía de Masas), I.Q. Wilber Matus (Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear) y muy especialmente a la M.C. Carmen Marquez, por su tiempo y paciencia dedicado para el análisis por HPLC..*

*A los miembros del Jurado: Dr. Ricardo Reyes Chilpa, Dra. Ma. Laura Franco García, M.C. Javier Antonio Taboada Ramírez, Biól. Enrique Ortíz Bermúdez y Biól. Sergio López Mendoza por sus indicaciones para la culminación de este trabajo de investigación.*

*A todos aquellos que de manera directa o indirecta han sido parte importante en la realización de esta tesis.*

## INDICE

RESUMEN.....	1
I.-INTRODUCCIÓN.....	2
1.1.ANTECEDENTES.....	5
1.1.1. Plaguicidas.....	5
1.1.1.1. La Rotenona, un Insecticida de Origen Vegetal.....	6
1.1.1.2. Historia y Distribución de las Plantas con Rotenoides.....	7
1.1.1.3. Química, propiedades Físicas y Estructura.....	9
1.1.1.4. Bioquímica y Toxicología.....	10
1.1.1.5. Aplicación en la Agricultura y Cuerpos Acuosos.....	12
1.1.1.6. Impacto de la Rotenona en Ecosistemas Acuáticos.....	13
1.1.2. Fotoquímica.....	14
1.1.2.1. Fotocatálisis.....	16
1.1.2.2. Mecanismo de Fotoactivación del Semiconductor $TiO_2$ .....	18
1.1.2.3. Aplicación del $TiO_2$ en la Degradación de Plaguicidas.....	20
1.1.2.4. Fotodescomposición de la Rotenona.....	22
1.2. OBJETIVOS.....	24
1.2.1. Generales.....	24
1.2.2. Particulares.....	24
1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO.....	24

II.-MATERIAL Y MÉTODO.....	25
2.1. Obtención de Rotenoides.....	25
A. DISEÑO GENERAL DE LOS EXPERIMENTOS.....	26
A.1. Experimentos de Degradación Fotoquímica	
y fotocatalítica de la Rotenona.....	26
A.1.1. Fotólisis de la Rotenona.....	29
A.1.2. Fotocatálisis de la Rotenona.....	30
A.1.2.1. Fotocatálisis de la Rotenona en Dioxano.....	33
A.1.2.2. Fotocatálisis de la Rotenona en Mezcla	
Dioxano y Agua Destilada.....	34
A.1.2.3. Fotocatálisis de la Rotenona en	
Agua Destilada.....	34
A.2. Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Precisión (HPLC)	
del avance de la Fotocatálisis en agua Destilada.....	35
A.2.1. Determinación de la Curva de Calibración.....	36
A.3. Constante de la Velocidad de la Reacción ( $k_{ap}$ )	
Fotocatalítica.....	37
III.-RESULTADOS.....	38
3.1. Obtención de Rotenoides.....	38
B.1. Experimentos de degradación de fotoquímica	
y fotocatalítica de la Rotenona.....	40
B.1.1. Fotólisis de la Rotenona.....	40
B.1.2. Fotocatálisis de la Rotenona.....	41
B.1.2.1. Fotocatálisis de la Rotenona en Dioxano.....	42



B.1.2.2. Fotocatálisis de la Rotenona en Mezcla de Dioxano y Agua Destilada.....	42
---	----

B.1.2.3. Fotocatálisis de la Rotenona en Agua Destilada.....	43
---	----

B.2. Evaluación de la Reacción Fotocatalítica por HPLC.....	45
--	----

B.2.1. Constante de la Velocidad de la Reacción ( $k_{ap}$ ) Fotocatalítica .....	50
--	----

IV.-DISCUSIÓN.....	53
--------------------	----

4.1. Obtención de Rotenoides.....	53
-----------------------------------	----

4.2. Fotólisis de la Rotenona.....	53
------------------------------------	----

4.3. Degradación de la Rotenona empleando $TiO_2$ .....	53
---	----

4.4. Constante de la Velocidad de la Reacción ( $k_{ap}$ ) Fotocatalítica .....	56
--	----

V.-CONCLUSIONES.....	57
----------------------	----

VI.-RECOMENDACIONES.....	58
--------------------------	----

VII.-LITERATURA CONSULTADA .....	59
----------------------------------	----

VIII.-APENDICE	
----------------	--

## RESUMEN

Los residuos de plaguicidas que se infiltran en el suelo provocan una contaminación a los mantos acuíferos. Para darle solución a esta problemática se vuelve imperativo:

- a) Implementar la síntesis y el uso de plaguicidas de menor toxicidad al medio ambiente y de menor permanencia.
- b) Desarrollar técnicas o procesos de tratamiento poco convencionales para remover eficientemente los restos de plaguicidas en el agua.

Una vía de tratamiento relativamente nueva es la fotocatalísis. Las reacciones fotocatalíticas son reacciones fotoquímicas catalizadas por un semiconductor, por ejemplo el  $TiO_2$ , con ello se favorece la degradación del plaguicida a estructuras químicas menos resistentes a los tratamientos convencionales utilizados en la potabilización de aguas.

En este estudio se conjuntó la aplicación de un tratamiento innovador como es la fotocatalísis, para degradar un plaguicida obtenido a partir de recursos vegetales, la rotenona.

Como resultado fundamental del estudio, se encontró que la rotenona es susceptible a las reacciones fotocatalíticas. Después de tres horas de irradiación y bajo ciertas condiciones de reacción se llegó a descomponer totalmente a la rotenona presente en medio acuoso. Este tiempo de reacción experimentalmente podría disminuirse al optimizar algunos valores de los parámetros más representativos de la reacción.

## I.-INTRODUCCIÓN.

Una de las consecuencias de la infiltración de los plaguicidas, a través de residuos agrícolas e industriales, es la contaminación del agua.

(Chiron, 1992).

Por tal motivo es necesario contar con procedimientos que minimicen la contaminación del agua por dichos compuestos. Para ello es crucial determinar el comportamiento de los plaguicidas con base en los procesos (físicos, químicos, microbiológicos) que determinan su persistencia y distribución (Kyoung, 1995).

Además de los plaguicidas sintéticos existen plaguicidas de origen vegetal. Dentro de esta categoría se encuentran los rotenoides. La rotenona es el compuesto más importante de la clase de los rotenoides. La rotenona se obtiene de plantas de la familia Leguminosae, en particular de los géneros *Derris*, *Lonchocarpus*, *Tephrosia*, *Piscidia* (Reyes, 1991). En México la especie vegetal extraído de *Pachyrrhizus erosus* (semilla de jícama) rotenona y otros rotenoides (Alavez, 1996). La rotenona es un insecticida, acaricida y piscicida selectivo. Actualmente es usada en E.U.A.. para erradicar peces como parte del manejo en cuerpos de agua. Sus presentaciones comerciales incluyen el producto cristalino (grado reactivo) con 95-99 % de pureza, así como

formulaciones en forma de soluciones emulsificadas (50% de pureza) y polvos (aproximadamente 0.75-5% de pureza) (<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/rotenone.htm>). El mecanismo de acción de la rotenona es bloquear el transporte de electrones en la mitocondria, más específicamente en la oxidación del  $\beta$ -hidroxibutirato, de tal forma que al no realizarse esta oxidación, se inhibe la conducción de electrones para la formación de  $O_2$  (Voet, 1995). Los síntomas que muestran los organismos envenenados por rotenona, son: la disminución en el consumo de oxígeno, depresión respiratoria y taquicardia que conduce finalmente a la parálisis (Cremyn, 1990).

La rotenona es un compuesto sensible a la luz y presenta fotodescomposición, uno de los productos de degradación es la cis 6 $\alpha$ -12 $\alpha$ -rotenolona. Su toxicidad vía intraperitoneal en ratones fue de 4.1 mg/kg contra 2.8 mg/ kg de la rotenona (Cheng, 1972). Actualmente existe un gran interés en este producto natural por parte de la Agencia Protectora del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos para registrar de nueva cuenta a la rotenona como plaguicida (<http://ornl.gov/k25/techdemo/epasite.htm>). En México no se utiliza la rotenona como plaguicida, pero a escala mundial existe un gran interés en este producto, lo cual hace suponer que puede recuperar

su mercado. La degradación de plaguicidas es necesaria y benéfica, pues son dramáticas las consecuencias de la bioacumulación de plaguicidas como el DDT. Algunas reacciones químicas pueden destruir ciertos plaguicidas que se encuentran en el ambiente o transformar los residuos de plaguicidas en inactivos, menos tóxicos o compuestos inofensivos (<http://ohio.line.ag.ohio.state.edu/~ohioline/b820/b820.4.html>).

Algunos procesos que se emplean para la degradación de plaguicidas son: la oxidación por peróxidos de hidrógeno y ozono, la utilización de carbono activado, la degradación biológica y la fotocatalisis heterogénea. La fotocatalisis heterogénea es un método que utiliza un fotocatalizador sólido, entre ellos el  $\text{TiO}_2$ , para el tratamiento de aguas residuales (Vidal, 1994).

En el presente estudio se evalúa la degradación del plaguicida rotenona mediante el empleo del sistema ultra-violeta/ $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  es excitado dentro de cierta energía proveniente de radiación UV en presencia de oxígeno molecular, el reactivo o compuesto orgánico se encuentra de igual forma en contacto con el fotocatalizador, de tal forma que en un medio acuoso se generan especies oxidantes. Estas especies ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pueden degradar compuestos orgánicos (Wold, 1993). Este trabajo evalúa la acción del fotocatalizador en la descomposición de la rotenona.

## 1.1.ANTECEDENTES

### 1.1.1. Plaguicidas.

Existe una gran variedad de plaguicidas, entre ellos se encuentran los elaborados de forma sintética y los extraídos de origen vegetal (Cremyn, 1990). Estos últimos son producto del metabolismo secundario de los vegetales (Mann, 1987), los cuales pueden actuar como repelentes, venenos, antibióticos o anti-alimentarios (Bower, 1992).

Los plaguicidas de origen vegetal son los que presentan menor impacto al ambiente por ser fácilmente degradados. Los plaguicidas que se aplican en la agricultura migran hacia los mantos acuíferos y que ocasionan contaminación en el agua terminan por dañar a la fauna y flora (<http://Water.Wr.usgs.gov/pnsp/anstrat>). Por lo cual es de suma importancia conocer cual es el proceso que sigue el plaguicida una vez que éste se haya aplicado. Este proceso debe abarcar el conocimiento acerca de su persistencia y transporte, para lo cual es necesario revisar aspectos respecto a su física, química (fotoquímica), y degradación biológica (Kyoung, 1995).

#### 1.1.1.1. La Rotenona, un Insecticida de Origen Vegetal.

Para el control de plagas es importante considerar el empleo de plaguicidas obtenidos a partir de productos naturales, disminuyendo con ello el impacto de los plaguicidas sintéticos (Beek, 1993).

Los insecticidas botánicos son obtenidos generalmente de plantas, entre estas los géneros más importantes son: *Pyrethrum*, *Derris* y *Nicotiana* (Ware, 1988).

La rotenona es conocida desde 1902, se obtuvo por primera vez de *Derris* sp. y es ampliamente conocida por sus propiedades insecticidas y piscicidas. Es el componente activo de raíces de *Derris elliptica*, *Tephrosia* sp., *Piscidia* sp., *Lonchocarpus utilis*, y semillas de *Pachyrrhizus erosus* (jícama) entre otras leguminosas insecticidas. El uso de rotenona adquirió verdadera importancia para la cultura occidental con el inicio de su aplicación como insecticida agrícola. Para satisfacer la gran demanda de rotenona las raíces de *Derris* y *Lonchocarpus* se explotaron y cultivaron masivamente durante 1930 a 1950 en el sudeste de Asia y la cuenca Amazónica. El germoplasma provino de las especies seleccionadas y sometidas a cultivo por indígenas de la zona (Haley, 1978). La decadencia de la rotenona y otros insecticidas vegetales se

inició con la aparición de los primeros insecticidas sintéticos de tipo organoclorados como el DDT. Actualmente, sin embargo, existe interés en emplear productos alternativos de menor riesgo al ambiente y a la salud, que sustituyan a los plaguicidas sintéticos, por lo cual podría reanudarse la demanda de rotenona y otros plaguicidas botánicos.

#### 1.1.1.2 Historia y Distribución de las Plantas con Rotenoides.

En Malasia (1747) y en el Sur de América (1725) existe el registro de plantas, que hoy sabemos que contienen rotenona, como veneno para pescar. Dicho uso por diferentes grupos indígenas del mundo es muy antiguo, pero su empleo como insecticida al parecer data de 1847 (Hayes, 1991).

En México existen noticias del uso de plantas piscicidas, que contienen rotenoides, por los tarahumaras de México desde el año 1777. Su uso persistió hasta tiempos muy recientes. Pennington encontró hace 40 años que los tarahumaras aún utilizaban 33 especies vegetales distintas para pescar, entre ellas una leguminosa: *Tephrosia leiocarpa*. Las raíces molidas de *T. leiocarpa* sirven además para matar piojos, tanto en humanos como en animales (Pennington, 1958). Los géneros *Lonchocarpus* y *Tephrosia* se caracterizan por contener rotenoides y se distribuyen dentro del territorio nacional. El primero



está representado al menos por 43 especies que se distribuyen en las zonas cálidas húmedas del sudeste, costas del Golfo de México y del Atlántico. El límite septentrional de su distribución es el Trópico de Cáncer. El género *Tephrosia* se encuentra principalmente en zonas de clima templado (bosque de pino-encino), aunque se extiende hacia áreas de clima cálido (bosque tropical caducifolio, selva mediana y dunas costeras). El centro de diversificación del género *Tephrosia* se localiza en México. De las 55 a 60 especies de *Tephrosia* del continente, del 75% al 85% se encuentran en nuestro país (Tellez, 1986). Se han realizado estudios de leguminosas como fuentes potenciales de rotenoides y se han encontrado en las siguientes especies: *Lonchocarpus salvadorensis*, *Pachyrrhizus erosus*, *Tephrosia abbotiae*, *T. nitens*, *T. viridiflora*, *T. sinapou*, *T. belizancis*, *T. cinerea*, *T. lanata*, *T. major*, *T. multifolia*, *T. pringlei* (Reyes, 1991).

También se incluyen especies del género *Piscidia* y de hecho su etimología alude a las propiedades de estos compuestos, pues significa: "veneno para peces". Se cree que el centro de origen de este género se localiza en Centroamérica. Se distribuye desde Perú y Venezuela, hasta Norteamérica, por los estados de Sonora y Sinaloa, hasta el sudeste de Florida. Cuatro de las siete especies de *Piscidia* se encuentran en México: *Piscidia carthagenensis*, *P.*

*grandifolia*, *P. mollis*, *P. piscipula* (Rudd, 1969). Esta última es la más estudiada y contiene diversos rotenoides, en particular la rotenona (Ingham, 1989). Se ha realizado estudio fitoquímico de las semillas de jícama, el mayor contenido de rotenona fue de 0.29% en peso seco a partir de 500 g de semilla. (Alavez, 1996).

### 1.1.1.3. Química, Propiedades Físicas y Estructura

En 1902 Nagai aisló un compuesto cetónico, con un punto de fusión de 163° de las raíces de *Derris chinensis*. Puesto que la planta era llamada "roten" por los nativos, le dio el nombre de rotenona. Takei, S. y Koide, M. en 1929 propusieron la fórmula molecular correcta  $C_{23}H_{22}O_6$  lo cual extendió considerablemente la investigación de su estructura (fig.1). La fórmula desarrollada fue determinada simultáneamente por cuatro laboratorios independientes (La Forge, 1933).

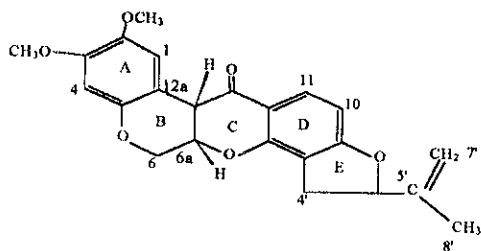


Fig.1. Estructura de la rotenona (La Forge, 1933).

La rotenona, pertenece al grupo de los compuestos isoflavonoides, posee una unidad estructural funcional que consiste en un sistema de cuatro anillos fusionados (A, B C y D) llamado cromano-cromanona (Kerkut, 1985). Su peso molecular es de 394.43 g/mol. La rotenona es poco soluble en agua (15mg/1000 ml) (Kidd, 1991). Es soluble en acetato de etilo, cloroformo, tetracloruro de carbono y otros disolventes orgánicos (Haley, 1978). El sistema heterocíclico en la unión de los anillos B/C y la configuración *cis* en los carbonos 6 $\alpha$ , 12  $\alpha$  determina su actividad insecticida (Kerkut, 1985).

#### 1.1.1.4. Bioquímica y Toxicología.

El mecanismo de acción de la rotenona es inhibir el transporte de electrones en la mitocondria, más concretamente inhibe la oxidación del  $\beta$ -hidroxibutirato y por lo tanto no ocurre la formación de  $\text{NAD}^+\text{H}^+$ , en consecuencia, no existe el transporte de electrones que conduce a la formación de  $\text{O}_2$  (Voet, 1995). La rotenona además inhibe el autoensamble de los microtúbulos durante el proceso de la mitosis, por esto ha sido evaluada y considerada como un agente citotóxico potencial en células cancerosas (leucemia linfocítica P-388, Carcinoma-KB, fibrosarcoma, y melanoma). La

rotenona tiene actividad citotóxica no específica en un intervalo de Dosis Efectiva 50 ( $DE_{50}$ ) de 0.01-0.30  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (Kardano, 1990).

La rotenona es un insecticida selectivo, de esta forma no afecta a algunos organismos como es el caso de las abejas. La rotenona es extremadamente tóxica para algunos insectos, entre ellos en larvas de *Ceratonia catalpae* (4  $\mu\text{g}/\text{g}$  por inyección y 2  $\mu\text{g}/\text{mg}$  por contacto) en *Oncopeltus fasciatus* (25  $\mu\text{g}/\text{g}$  por contacto) y en *Tenebrio molitor* (19  $\mu\text{g}/\text{g}$  por contacto)(Fukami, 1971).

La rotenona es ligeramente tóxica para las aves silvestres (Kidd, 1991). La rotenona es moderadamente tóxica en humanos con una dosis letal estimada en 300-500 mg/kg (<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/rotenone.htm>). La toxicidad de la rotenona varía con relación al organismo: la  $DL_{50}$  (Dosis Letal 50) oral en ratas está en el intervalo de 132-1500 mg/kg. En peces es altamente tóxico. En trucha de colores, (formulación al 44% de rotenona) la  $CL_{50}$  (Concentración Letal 50) fue de 0.031 mg/l a las 96 horas; en pez gato de canal es de 0.0026 mg/l y en peces de branquias azules es de 0.023 mg/l (<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/rotenone.htm>). Algunos invertebrados acuáticos tienen un intervalo de sensibilidad de la  $CE_{50}$  (Concentración Efectiva 50) es de 0.002-100 mg/l a las 48 horas (Johnson, 1980).

#### 1.1.1.5. Aplicación en la Agricultura y cuerpos acuosos.

El principal uso que se ha hecho de las plantas que contienen rotenoides es como insecticidas agrícolas. Existen un sin número de preparaciones, ya sea en polvo o solución. Por ejemplo las raíces molidas de *Derris* sp. se mezclan con jabón neutro (1 kg de *Derris* sp.+ 1.5 kg de jabón neutro dentro de 100 litros de agua). También *Derris* sp. se mezcla con aceites, parafina o con polvo de arcilla ( 1 kg de *Derris* sp. + 5 kg de polvo de arcilla). Alrededor de 30 kg/ha de la mezcla con el polvo de arcilla se necesitaría para un control efectivo de plagas (Beek, et al., 1993). La rotenona se ha utilizado también en estudios de ecología de poblaciones de peces, en el río Ohio, por parte de la ORSANCO (The Ohio River Valley Water Sanitation Commission) usando la rotenona para estudios de su persistencia en ecología de poblaciones de peces. La rotenona se usó en solución al 2.5%, con butóxido de piperonilo al 2.5% en tolueno. El sitio de estudio fue un estanque de 36.3 m x 198 m. La aplicación abarcó una profundidad de 6.6 m. Después de esta, los peces flotaban en la superficie se colectaron y tomaron muestras de agua a una profundidad de 3.3 m. Este estudio demostró que la concentración de rotenona diluida fue de 4 µl/ L (4pb), lo cual equivale al límite de cuantificación cuando se descarga hacia el río (James, 1994).

#### 1.1.1.6. Impacto de la rotenona en ecosistemas acuáticos.

Por más de 60 años la rotenona y otros piscicidas se han usado para eliminar especies de peces de los cuerpos de agua como parte del manejo y control de ecología de poblaciones.

Se realizó un importante estudio de la rotenona que fue a largo plazo, es decir 10 años, para observar que impacto causaría sobre una población de peces exóticos y nativos en Big Chico Creek, California. La conclusión final fue: el utilizar rotenona tuvo un efecto negativo en la fauna nativa en términos de biodiversidad. En la fauna exótica no se tuvieron pruebas estadísticas para demostrar su efecto. (<http://www.csuchico.edu/~pmaslin/rsrch/rotenone/trtmnt.html>). Otro estudio, realizado en corto plazo, determinó que la rotenona se descomponía alrededor de 10 días en invierno y 3 días en verano. Al analizar a los organismos filtradores y al plancton, se demostró que había contenido de rotenona y concluía el trabajo destacando que no se sabía cuál sería la toxicidad y persistencia de la rotenona (Gilderhus, 1988). Los estudios son pocos y la mayoría en corto plazo (3 años). En la perspectiva de una aplicación masiva de rotenona con fines agrícolas o de control de poblaciones de peces, es necesario contar con métodos que degraden la rotenona para preservar la flora y fauna existente en los ecosistemas acuáticos.

### 1.1.2. Fotoquímica

Una reacción fotoquímica es una reacción desencadenada por la absorción de la luz. Una gran cantidad de reacciones pueden ser activadas por la absorción de un fotón (Oxtoby, 1990). Según la Teoría Cuántica de Planck la absorción de radiación electromagnética por una molécula se hace en etapas, cada etapa o transición corresponde a la absorción de un "cuanto" de energía (fotón). La energía de este "cuanto",  $E$ , está dada por la ecuación de Planck:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Donde:

- $h$  = constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$ )
- $c$  = velocidad de la luz ( $2.988 \times 10^8 \text{ m}(s^{-1})$ )
- $\lambda$  = longitud de onda de la irradiación (nm)
- $\nu$  = frecuencia de la irradiación ( $s^{-1}$ )

Stark en 1908 y Einstein en 1912 definieron el concepto de "cuanto", el cual está expresado como unidades discretas de energía. Una molécula puede ser activada por un "cuanto" absorbido de la irradiación. La ley de Grotthus y Draper (principio de activación) con relación a estos conceptos establece que únicamente la luz absorbida por una sustancia es efectiva para que ocurra un cambio químico (Tinoco, 1978).

La producción del "cuanto" puede traducirse en el número de moléculas reaccionantes en el sistema o en los productos formados por el "cuanto" de luz absorbida. Un diagrama de un dispositivo empleado en un estudio fotoquímico se observa en la figura 2. La luz proveniente de la fuente luminosa, pasa a través de un monocromador, este filtra únicamente una banda estrecha de longitud de onda del espectro de emisión de la fuente luminosa. Con ello se selecciona la región del espectro útil para la reacción. Aquellas longitudes de onda no absorbidas son acumuladas en una termopila (Tinoco, 1978).

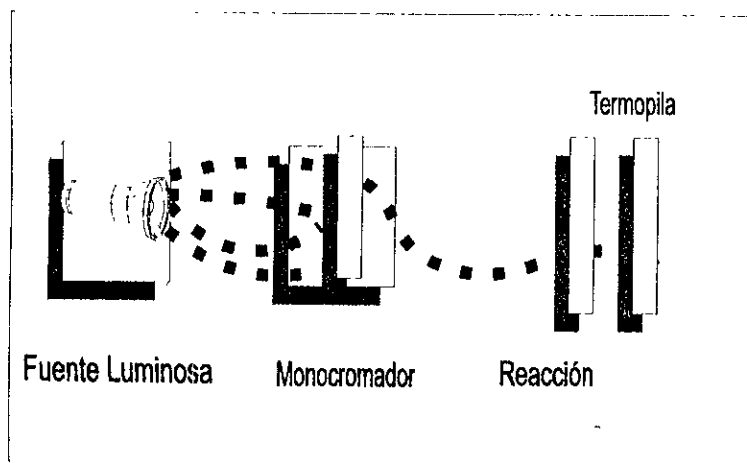


Figura 2. Diagrama de un dispositivo empleado en estudios Fotoquímicos (Tinoco, 1978)



### 1.1.2.1. Fotocatálisis

En la preservación del ambiente se han desarrollado procesos para el control y mitigación de la contaminación generada por el uso desmedido de los recursos naturales y antropogénicos. En particular, los recursos antropogénicos, que en su concepción original representaban un beneficio en el desarrollo de la humanidad, se han convertido en contaminantes como resultado de su empleo excesivo. Como lo son los plaguicidas. Se ha encontrado que la degradación de los plaguicidas pueden ser factibles por vía química, biológica, fotoquímica, etc. Los procesos fotoquímicos y en particular fotocatalíticos promueven una ruta interesante en la degradación de algunos contaminantes (carbetamida, etilbenceno) difíciles de tratar por métodos convencionales (Vidal, 1994). La fotocatalisis es un área de interés creciente en los últimos 10 años (Pelizzetti, 1991).

El principio de la fotocatalisis se basa en el empleo de materiales semiconductores (compuestos que en su constitución tienen metales que pueden transmitir electrones de una banda energética a otra), tales como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Estos semiconductores son activados electrónicamente al absorber la energía proveniente de un haz luminoso. Esta excitación genera la

formación de pares-electrones que en un medio adecuado pueden dar lugar a reacciones químicas (Keiichi, 1991).

La fotocátalisis heterogénea sigue categóricamente el esquema de la catálisis heterogénea, donde la reacción generalmente se da entre los reactivos adsorbidos a la superficie del catalizador. Se considera a un catalizador como un compuesto que causa un efecto acelerador y un efecto de orientación, además éste debe mantenerse inalterado al final de la reacción de la cual no puede modificar el equilibrio termodinámico. El ciclo catalítico comprende cinco etapas consecutivas que pueden tener una influencia más o menos importante sobre la vida global de la transformación; esas etapas son las siguientes:

- 1.-Difusión de reactivos sobre el catalizador.
- 2.-Adsorción de los reactivos sobre el catalizador.
- 3.-Interacción en la superficie de reactivos adsorbidos.
- 4.-Desorción de productos de la superficie del catalizador.
- 5.- Difusión de productos liberados de la superficie y migración al medio.

Las etapas 1 y 5 corresponden a procesos físicos de transferencia de materia hacia el grano poroso generalmente. Las etapas 2, 3 y 4 corresponden a los fenómenos químicos cuyo conjunto constituye la transformación química (Le Page, 1978).

### 1.1.2.2. Mecanismo de Fotoactivación del semiconductor $\text{TiO}_2$ .

El primer oxidante responsable en el proceso de la fotocátalisis heterogénea formado de compuestos orgánicos en solución acuosa es el radical hidroxilo, el cual es muy reactivo (Turchi y Ollis, 1990). Los mecanismos propuestos para la formación del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) se han discutido ampliamente en la literatura (Tunesi S. Y Anderson M. 1991). Un mecanismo simplificado para la fotoactivación de semiconductores está en la figura 3 (Rominder, 1994).

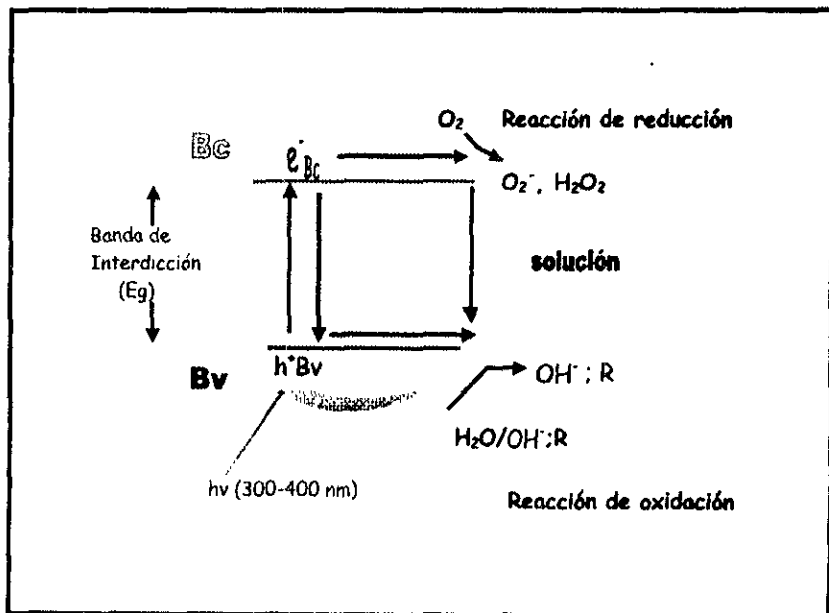
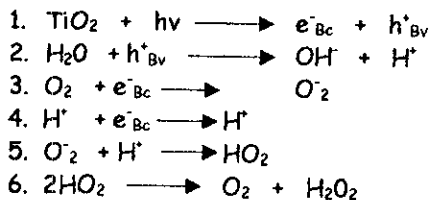


Fig. 3. Mecanismo de fotoactivación del semiconductor catalítico (Rominder, 1994).

Cuando cierta longitud de radiación comprendida en un intervalo de 300-400 nm incide sobre la superficie del semiconductor (1), se excita un electrón ( la energía mínima que se requiere para que un electrón se excite corresponde a la banda de Interdicción ( $E_g$ )), el cual salta de la banda de valencia ( $B_v$ ) hacia la banda de conducción ( $B_c$ ). En la Banda de conducción, en presencia de oxígeno molecular(3), ocurre una reacción de reducción (5,6) para formar  $O_2^-$  y  $H_2O_2$ . Mientras que en la banda de valencia existe, una reacción de oxidación (2,4) da lugar a la formación de  $OH^\cdot$ . El resultado de estas reacciones atacará al reactivo.



Los radicales hidroxilos se forman por reacciones de reducción con los huecos en contacto con el agua de  $OH^\cdot$ . Los electrones de la banda de conducción toman parte en varias reacciones de reducción con el oxígeno adsorbido produciendo  $O_2^-$ , y además pueden producir  $H_2O_2$  y  $OH^\cdot$  o con  $H^+$  producen  $H_2$  (Rominder, 1994).

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  no sólo se debe a su carácter de semiconductor sino también a su estructura cristalina. En la naturaleza existen tres tipos de estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : anatasa, rutilo y brokita. Wold (1993) encontró que la anatasa es la estructura más eficiente para la fotocátalisis. Sin embargo su eficiencia puede ser mayor en función de las condiciones de reacción aplicadas, tales como el pH, la temperatura, la concentración del reactivo, la intensidad de la luz.

#### 1.1.2.3. Aplicación del $\text{TiO}_2$ en la degradación de plaguicidas.

Barbeni (1987) encontró que usando el  $\text{TiO}_2$  en medio heterogéneo se logró la degradación total del ácido 2,4,5- triclorofenoxiacético (2,4,5-T) y del 2,4,5-Triclorofenol (TCP) después de un tiempo de reacción de 90 minutos. Además se recupera totalmente el cloro inicial encontrándose cloro libre al final de la reacción. Este y otros resultados indican que la acción fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  se realiza atacando moderadamente a los compuestos ligados a los anillos, cuando son anillos fenólicos simples y cadenas abiertas, siguiendo una mineralización rápida.

El DDT es uno de los compuestos organoclorados más complejos que se han hecho reaccionar bajo condiciones fotocatalíticas empleando  $\text{TiO}_2$ . Se

ha encontrado que su deoloración parcial en soluciones de 1 ppm tiene una vida media (el compuesto es eliminado en un 50%) de alrededor de 40 minutos. La degradación del DDT presentó un número de intermediarios cinéticos importantes. Dentro del tratamiento del agua, el  $\text{TiO}_2$  se aplica para la degradación de otros compuestos extremadamente tóxicos tales como compuestos aromáticos clorados (clorofenoles, clorobencenos, dióxidos clorados). Sin embargo los productos de fotodegradación no siempre son convenientes porque su toxicidad puede ser en muchos casos mayor a la de los reactivos. Por ejemplo, uno de los productos de degradación fotocatalítica del DDT es el DDE (1,1-dicloro-2,2-bis (p-clorofenil etileno) el cual resulta aún más tóxico que el compuesto original (Ollis, 1991). Por el contrario, dentro de los fenoles y la mayor parte de los plaguicidas, se ha determinado que los productos de la fotodegradación son prácticamente mineralizados, estables y de menor toxicidad.

#### 1.1.2.4. Fotodescomposición de Rotenona.

Cheng y sus colaboradores (1972) estudiaron por primera vez la fotodescomposición de la rotenona. Estos investigadores observaron que algunas reacciones fotoquímicas se presentaban cuando residuos de rotenona eran irradiados en presencia de oxígeno (fig. 4). Estas reacciones incluyen:

- a) La *O*-demetilación,
- b) La epoxidación, probablemente en dos posiciones 6',7':
- c) Hidroxilación en la posición 12a, para producir rotenolonas epiméricas, éstas presentan una toxicidad vía intraperitonealmente en ratones de 4.1 mg/kg contra 2.8 mg/kg de rotenona, seguidas por la deshidratación de 6a,12a-rotenolona, vía *trans* eliminación, para dar la 6a, 12a-dehidrorotenona y la oxidación de ésta produce rotenonona.
- d) La 6a, 12a-dehidrorotenona por vía de un 6a, 12a- epóxido forma ácido rísico y tubaico.
- e) La rotenonona se oxida hacia ácido tubaico, ácido 4,5-dimetoxisalicílico y ácido oxálico, más tarde este último se oxida a CO<sub>2</sub> (Cheng, 1972).

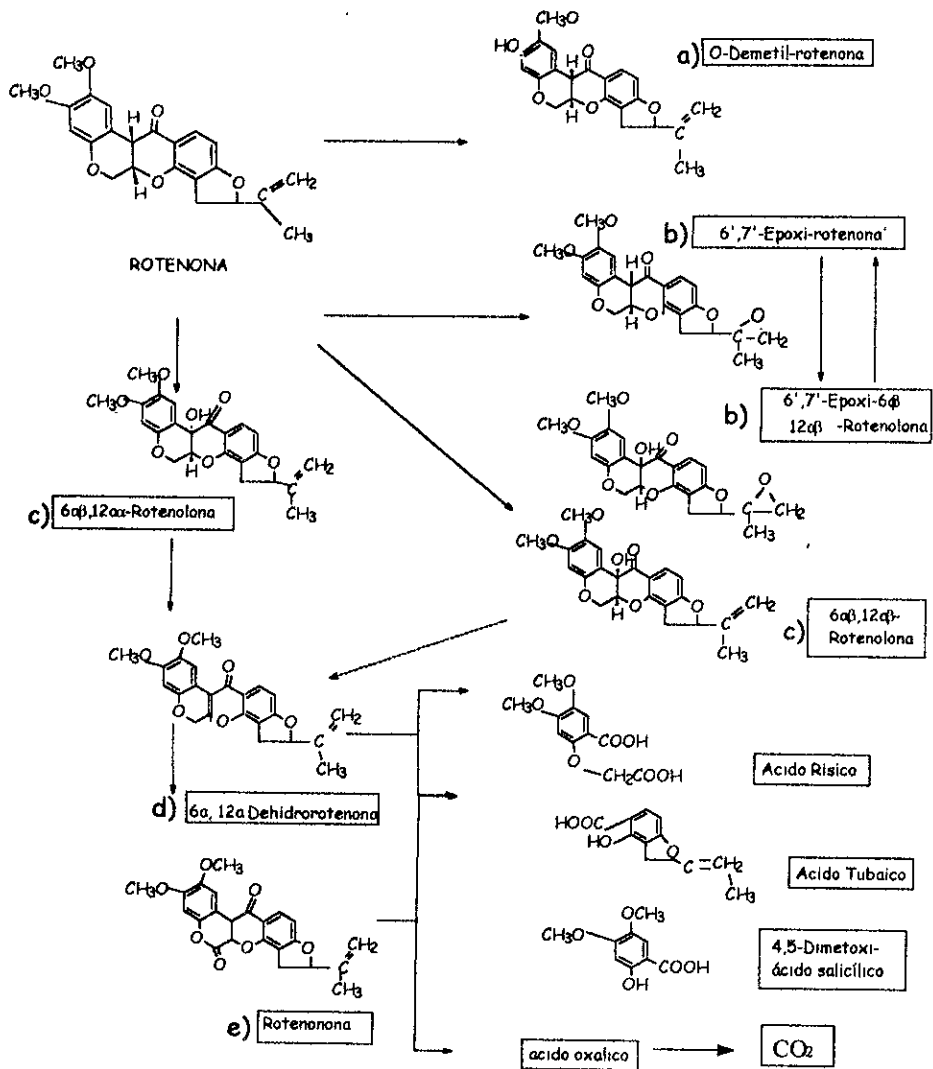


Figura 4. Fotodescomposición de Rotenona (Cheng, 1972)



## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en la degradación de la rotenona.

### 1.2.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer las condiciones de fotoreacción con base en los siguientes parámetros:
  - a) Concentración de rotenona
  - b) Tipo de solvente
  - c) Concentración de dióxido de titanio
- Identificar la capacidad de adsorción del reactivo sobre el catalizador sólido.
- Evaluar el avance de la fotoreacción mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

## 1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Si una reacción fotoquímica es asistida por un fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ), éste puede llevar más rápidamente a la degradación de la rotenona.

## II.-MATERIAL Y MÉTODO.

2.1. Obtención de Rotenoides. Se intentó obtener rotenona a partir de su fuente natural, como las semillas de jícama (*Pachyrrhizus erosus*). Las semillas se compraron en "El Semillero S.A. de C.V." y se trituraron en un molino mecánico. El material triturado (3 kg) se extrajo sucesivamente a temperatura ambiente con hexano (63 horas), diclorometano (48 horas), acetato de etilo (48 horas) y metanol (48 horas). Los extractos se concentraron en rotavapor. De 3 kg de *Pachyrrhizus erosus* se obtuvieron los rotenoides: paquirrizina (200 mg) y paquirrizona (300 mg). El rendimiento de los compuestos fue: 0.006% de paquirrizina y 0.01% de paquirrizona (Figura 5).

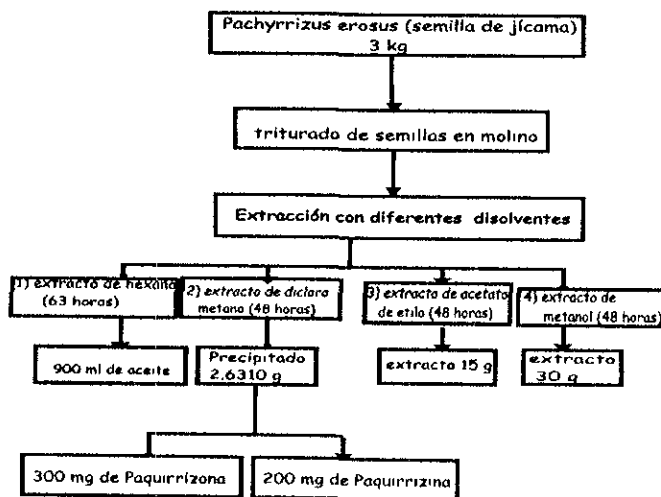


Figura 5. La obtención de rotenonoides a partir de la semilla de jícama (*Pachyrrhizus erosus*)

El contenido promedio de rotenona extraída de *Pachyrrhizus erosus* en un estudio fitoquímico fue de 0.23 %, es decir equivale a 2.3 g/kg de semilla. Con 95-98% de pureza. El contenido de otros metabolitos aislados fue: 0.119 % de paquirrizona y 0.083% de paquirrizina (Alavez, 1996). Sin embargo no se obtuvo la rotenona, se decidió utilizar rotenona aislada de un laboratorio comercial, (ICN, con 97% de pureza).

El punto de fusión de los compuestos aislados se determinó con un aparato Fisher Johns. Los datos espectroscópicos de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283-B y otro Nicolet FT-J.R55X. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMNP) se obtuvieron en aparatos Varian Gemini 200 (200 MHz), Varian XL 300 (300 MHz). Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) y se agregó tetrametilsilano con referencia interna. Los espectros de masas se obtuvieron por impacto electrónico (EMIE).

## A. DISEÑO GENERAL DE LOS EXPERIMENTOS.

### A.1. Experimentos de Degradación Fotoquímica y Fotocatalítica de la Rotenona.

Las condiciones de las reacciones se establecieron con base en los siguientes parámetros:

#### a) Concentración del reactivo (rotenona)

- b) Se seleccionó el disolvente mas adecuado. Para ello se probaron metanol (destilado), dioxano (1,4-Dioxano, grado reactivo) (Aldrich) mezcla de dioxano y agua destilada, agua destilada
- c) Se determinó el tiempo de irradiación óptimo
- d) En el caso de la reacción fotocatalítica se estableció la concentración óptima del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  P25 DEGUSSA, forma cristalina, 70% de anatasa y 30% de rutilo)

Los parámetros que se mantuvieron constantes fueron:  $\lambda = 300\text{-}400$  nm en la reacción fotocatalítica y  $\lambda = 254$  nm para la fotólisis. Temperatura =  $18^\circ\text{C}$  (aproximadamente), concentración de rotenona = 6 mg, 400 ml de disolvente.

Una vez que se establecieron las condiciones de las reacciones, se irradió la rotenona, tomando alicuotas cada 60 minutos (en el caso de la reacción fotocatalítica después de irradiar se centrifugó a 8000 rpm a  $-2^\circ\text{C}$  durante 30 minutos), para separar el catalizador del agua, posteriormente se visualizaron los productos de descomposición por Cromatografía en Capa Fina (CCF). Para ello se emplearon como fase estacionaria cromatofolios de silica gel (0.2 mm de espesor, Merck) y como fase móvil diclorometano-acetato de etilo (7:3). Los productos se detectaron con una lámpara de luz U.V. (Modelo UVGL-25. 115 volts y 60 Hz). Posteriormente, el cromatofolio se asperjó con una mezcla de sulfato cérico al 2% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N y se sometió a calentamiento. Se determinaron los frentes de referencia,  $R_f$  ( $R_f = \text{distancia recorrida por el}$

compuesto/distancia recorrida por la fase móvil) de cada uno de los productos que se observaron. El experimento de la reacción fotocatalítica, se repitió tres veces y se analizó por Cromatografía Líquida de alta precisión (HPLC). Posteriormente las muestras se analizaron mediante espectroscopía de infrarojo. Dicho espectro se comparó con un espectro de infrarojo de una muestra auténtica de rotenona sin irradiar (figura 6)

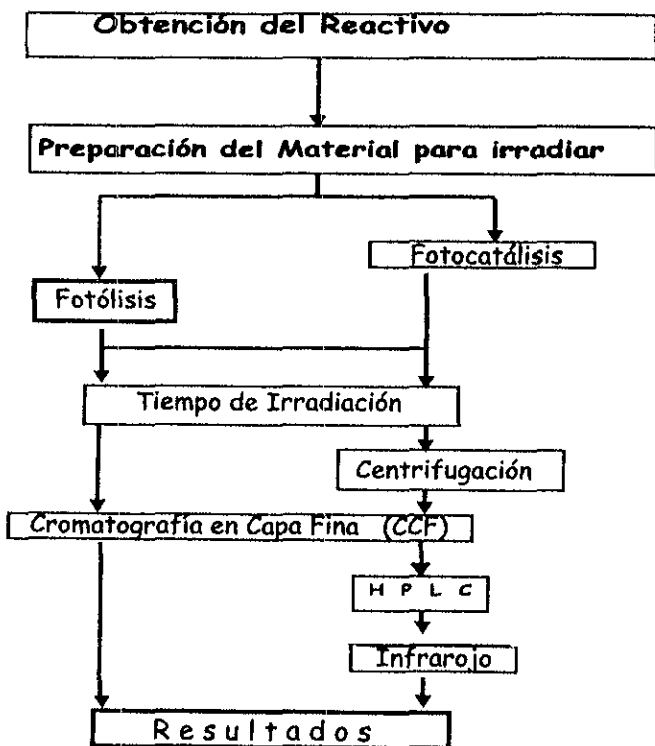


Figura 6. Diseño experimental, de la Fotólisis y Fotocatalítica de la rotenona.

### A.1.1. Fotólisis de la Rotenona.

El equipo utilizado en esta prueba fue un reactor fotoquímico Rayonet con lámparas UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), un reactor de cuarzo (eliminando irradiaciones inferiores a  $\lambda$  de  $200 \text{ nm}$ ). Para controlar la temperatura se empleó un dedo como sistema refrigerante. La temperatura se fijó a  $20^\circ \text{ C} \pm 1^\circ \text{ C}$ . Al sistema se le adicionó oxígeno mediante burbujeo. (Figura 7).

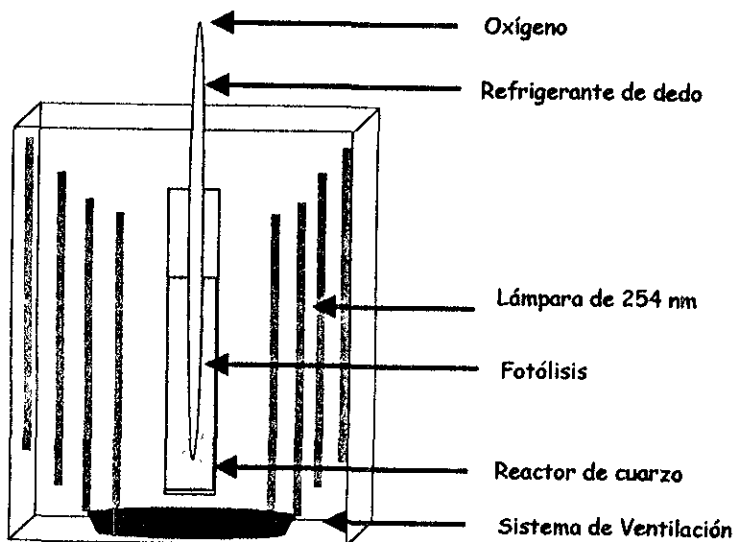
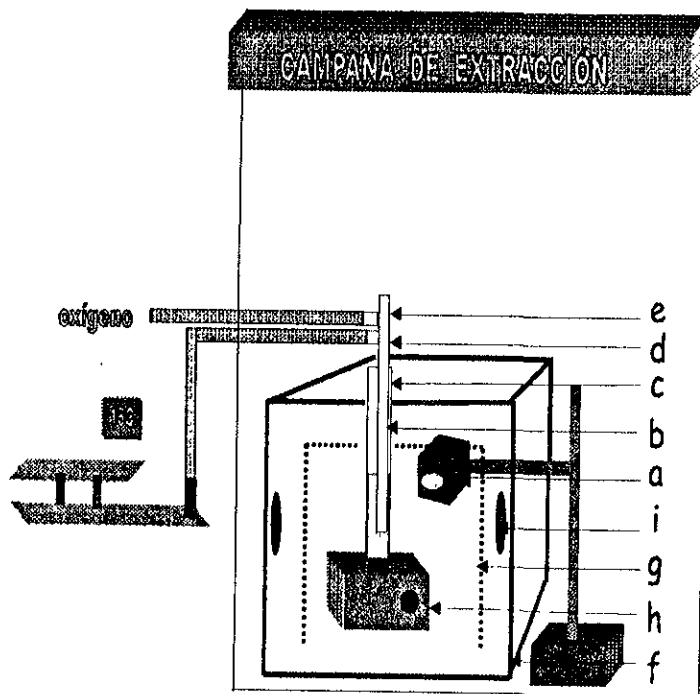


Figura 7. Esquema del Rayonet utilizado en la fotólisis de la rotenona.

En el reactor se colocó una mezcla de 400 ml de disolvente metanol con 6 mg de rotenona, se tomaron alicuotas de 1 ml cada 60 minutos, hasta que se observó a través de CCF la degradación de la rotenona, como eluyente se empleó diclorometano-acetato de etilo (7:3), asperjando con el revelador (véase A.1.) para observar a los productos de degradación.

#### A.1.2. Fotocatálisis de la Rotenona.

Se construyó una caja de irradiación, (figura 8), para lograr un control más conveniente de los parámetros del proceso de degradación de la rotenona mediante el empleo del  $\text{TiO}_2$ . En la figura 8, *a* es la fuente emisora de luz UV, la cual consistió en una lámpara de mercurio de vapor de alta presión HPK 125 W Phillips, *b* es el tubo reactor, que contiene los materiales para irradiar, *c* es un refrigerante de dedo, *d* es la salida y entrada de agua, proveniente del recirculador, (Precision Circulating System modelo 254), con una temperatura de 20°C, *e* es la entrada de oxígeno al reactor, *f* es una caja de asbesto con las siguientes medidas 36 x 20 cm, *g* es el reflejante, consiste en una lámina galvanizada, *h* es el agitador magnético, *i* es uno de los dos ventiladores colocados en la parte lateral de la caja. Finalmente la caja se encuentra dentro de una campana de extracción.

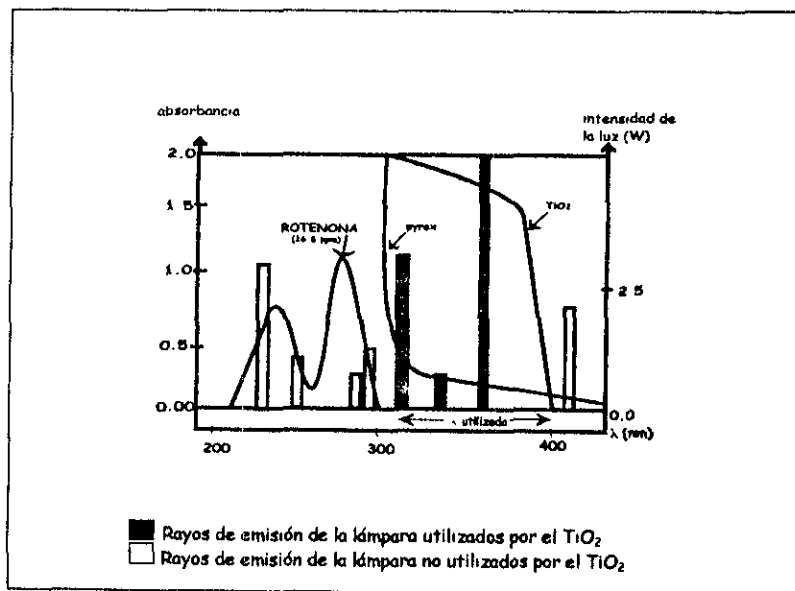


- a. Lámpara de mercurio de vapor de alta presión HPK 125 W Phillips.
- b. Tubo reactor
- c. Refrigerante de dedo, con entrada y salida del agua, entrada de  $O_2$ .
- d. Entrada del recirculador de agua, con una temperatura de 18 C.
- e. Entrada de oxígeno
- f. Caja de asbesto de 36 x 20 cm.
- g. Reflejante.
- h. Agitador magnético.

Figura 8. Esquema del sistema utilizado en la degradación fotocatalítica la rotenona.



La lámpara de UV empleada en el sistema fotocatalítico fue la HPK-125 W Phillips cuyo espectro de emisión se ve representado por las barras (Gráfica 1). En esta figura también se observan los espectros de absorción del plaguicida rotenona a 16.6 ppm, así como del  $\text{TiO}_2$ . Esta prueba se hizo con la finalidad de determinar que efectivamente la irradiación de mayor intensidad puede activar única y exclusivamente al semiconductor y no al reactivo. El reactor fue construido en vidrio pyrex, el cual elimina toda irradiación inferior a 300 nm.



Gráfica 1. Superposición del espectro de emisión de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK-125 Phillips y los espectros de absorción del vidrio pyrex, del plaguicida rotenona a 0.0166 g/l y del  $\text{TiO}_2$ .

Antes de comenzar los experimentos de fotocátalisis de la rotenona, se realizaron pruebas de adsorción, las cuales consisten en determinar cuanto reactivo (rotenona) queda adsorbido en el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ . Para ello se colocó 400 ml de dioxano, una mezcla conocida de rotenona (6 mg) y el fotocatalizador a concentraciones conocidas (100 a 400 mg), agitándose durante un intervalo de 180-300 minutos en oscuridad, Posteriormente la suspensión se centrifugó a 8000 rpm a  $-2^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para separar el fotocatalizador. Se asumió cualitativamente que la rotenona permanece en el sobrenadante, pues es altamente soluble en dioxano, y el precipitado contiene al  $\text{TiO}_2$ . Este fue recuperado y pesado.

En la reacción fotocatalítica fue necesario emplear varios sistemas de disolventes para que la rotenona se disolviera completamente, pero a la vez el disolvente no debería de reaccionar con la radiación emitida por la lámpara UV. Los disolventes empleados fueron: dioxano, mezcla de dioxano / agua destilada y agua destilada.

#### A.1.2.1. Fotocátalisis de la Rotenona en Dioxano.

Se colocaron 400 ml de dioxano, 6 mg de rotenona y 20 mg de  $\text{TiO}_2$ , durante un tiempo de 180 minutos. Se tomaron alicuotas cada 60 minutos.

Las muestras se centrifugaron y los posibles productos de degradación se identificaron a través de CCF. (véase sección A.1.).

#### A.1.2.2. Fotocatálisis de la Rotenona en Mezcla de Dioxano y Agua Destilada.

A fin de favorecer la generación de especies oxidantes por el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ , en un medio acuoso se decidió usar mezcla de dioxano y agua destilada, esta mezcla se estableció con base en el límite máximo de miscibilidad del agua destilada con el dioxano (Aldrich). Se utilizaron volúmenes iguales, con la diferencia de una proporción de dioxano al 82.6% y de agua destilada 18.4%. La masa idéntica al experimento anterior.

#### A.1.2.3. Fotocatálisis de la Rotenona en Agua Destilada.

Primero se realizaron pruebas de solubilidad, gracias a estas se estableció el límite de solubilidad, las cuales fueron idénticas a lo reportado en la literatura (el límite máximo fue de 15 mg/l) (<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/rotenone.htm>). Se emplearon 6 mg del plaguicida rotenona en

400 ml de agua destilada. Se analizó la reacción, a través de CCF, tomando alícuotas durante un periodo de 180 minutos. El procedimiento para revelar a los productos de la reacción fue idéntico al descrito previamente (véase sección A.1).

#### A.2. Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Precisión (HPLC) del Avance De la Fotocatálisis en Agua Destilada.

Para cuantificar con mayor precisión la reacción fotocatalítica, se utilizó el equipo de cromatografía de alta precisión (HPLC) Waters Delta prep 400 con un detector Waters 486, acoplado a una computadora. Se utilizó una columna Nova-Pack  $C_{18}$  de 3.9 x 150 mm . La fase móvil fue acetonitrilo 99.7% grado HPLC (Aldrich) y agua bidestilada, 50-50 % con un flujo de 1 ml/min. El detector se fijó a  $\lambda=290$  nm. Las inyecciones fueron de un volumen de 10 $\mu$ l.

### A.2.1. Determinación de la Curva de Calibración.

En el HPLC se inyectaron cuatro estándares de la rotenona (0.75, 2, 4 y 6 ppm por duplicado). Se estableció que la región lineal tuviese un valor de coeficiente de regresión = 0.9800 como mínimo. Posteriormente se inyectaron las muestras de la reacción fotocatalítica de la rotenona. Se tomaron alicuotas a diferentes intervalos de tiempo: tiempo 0= (0 min), tiempo 1= (60 min), tiempo 2= (120 min), tiempo 3= (180 min). El experimento se repitió tres veces para evaluar su reproducción. Se cuantificó la rotenona residual de las muestras irradiadas. Con estos datos se evaluó la degradación del plaguicida en función del tiempo de irradiación. De esta forma se estableció cuanto se degradó la rotenona cada 60 minutos y su concentración final.

Al término de la irradiación se recuperaron las muestras para analizarlas mediante espectroscopia de infrarrojo. El espectro de infrarrojo se comparó con un infrarrojo de la rotenona sin irradiar.

### A.3. Constante de la Velocidad de la Reacción ( $k_{ap}$ ) Fotocatalítica.

Una forma de evaluar una reacción determinada es cuantificar la velocidad de la reacción, es decir, la rapidez con la cual el plaguicida se está degradando o está desapareciendo del sistema. Para ello se asumió que el orden global de la reacción es de 1, de acuerdo con trabajos previos (Vidal, 1994; Lakshmi, 1995). La expresión que corresponde a la siguiente

forma:  $dC/dT = k_{ap} C^n$  donde:

$C$  = Concentración de la rotenona en solución

$V = dC/dT$  es la variación de la Concentración en función del tiempo, la velocidad de degradación

$n$  = es el orden de reacción

$k_{ap}$  = constante de la velocidad de la reacción

Integrando se tiene:  $\ln C = \ln C_0 - k_{ap} T$ .

Las muestras de la reacción fotocatalítica en agua destilada fueron analizadas en el HPLC, con lo que se determinó la constante de la velocidad de la reacción ( $k_{ap}$ ).

### III. -RESULTADOS

#### 3.1. Obtención de Rotenoides.

Los datos físicos y espectroscópicos de los compuestos aislados de

*Pachyrrhizus erosus* fueron:

**Paquirrizona.**-  $C_{20}H_{14}O_7$ . Son cristales incoloros, con punto de fusión  $200^\circ$

RMN 200 MHz (  $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  ppm (apendice VIII.1):

• 7.91 s	(1 H)	H11
• 7.55 d (J=2.2 Hz)	(1H)	H- $\alpha$
• 6.73 d (J=2.2 Hz)	(1H)	H- $\beta$
• 6.71 d (J=0.98Hz)	(1H)	H-1
• 5.86 d ( J= 1.3 Hz)	(1H) y	5.80 d
( J=1.4 Hz)	(1 H)	ambas $OCH_2O$
• 4.98 m	(1 H)	H6a
• 4.70 dd (J=3.4 y 12.0 Hz)	(1 H)	H-6ax
• 4.01 dt (J=1.1 y 12.0 Hz)	(1 H)	H-6ec
• 3.90 dt ( J=0.9 y 4.02)	(1 H)	H-12 a
• 4.13 s (3H)	(1 H)	$OCH_3$

EMIE 70 ev m/z (%):

396 M+ (~ 40%)  $C_{20}H_{14}O_7$ .

190 (8.46%), 176 (100%), 147 (6.9%), 133 (3.84), 89 (3.07)

**Paquirrizina.**-  $C_{19}H_{12}O_6$ . Son cristales amarillos, con punto de fusión  $140^\circ$

RMN 200 MHz (  $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  ppm (apendice VIII.2) :

• 7.81 s	(1H)	H4
• 7.69 d (J=2.3 Hz)	(1H)	H $\alpha$
• 7.68 s	(1H)	H5
• 7.50 s	(1H)	H8
• 6.89 s	(1H)	H 6'
• 6.82 dd (J= 0.95 y 2.2 Hz )	(1H)	H $\beta$
• 5.97 s	(2H)	$OCH_2O$
• 3.77 s	(3H)	OMe

EMIE 70 ev m/z (%):

336 (100%) M<sup>+</sup> =  $C_{19}H_{12}O_6$

321 (12.9%) M<sup>+</sup>. Me

- 293 (32.6%)
- 265 (10.2%)
- 199 (10.2%)
- 168 (6.12 %)

No se obtuvo rotenona. Debido a esto se empleo rotenona aislada de un laboratorio comercial, los datos físicos y espectroscópicos que permitieron su identificación son:

Rotenona ICN ( 97% de pureza)

RMNP (CDCl<sub>3</sub>/TMS) 200 MHz; δ(ppm) (apendice VIII.3):

- 7.84 d (J= 8.5 Hz) (1H) H<sub>11</sub>
- 6.77 s (1H) H<sub>1</sub>
- 6.50 d (J=8.5 Hz) (1H) H<sub>10</sub>
- 6.45 s (1H) H<sub>4</sub>
- 5.23 t(J=9Hz) (1H) H<sub>5'</sub>
- 5.07 s (1H) H<sub>7</sub>
- 4.92 m (2H) H<sub>7</sub> y H<sub>6α</sub>
- 4.60 dd ( J=3.1 y 12.0 Hz) (1H) H<sub>6</sub>
- 4.17 d (J=12 Hz) (1H) H<sub>6</sub>
- 3.84 d ( J= 4.1 Hz) (1H) H<sub>12α</sub>
- 3.81 s (3H) OMe
- 3.76 s (3H) OMe
- 3.31 dd ( J=9.7 y 15.8) (1H) H<sub>4'</sub>
- 2.95 dd (J= 8.2 y 17.7) (1H) H<sub>4'</sub>
- 1.77 s (3 H) CH<sub>3</sub>-8'

EMIE

70 ev m/z (%):

192(100%) M<sup>+</sup>= C<sub>19</sub> H<sub>12</sub> O<sub>6</sub>

394 (38.46%)

177 (15.38%)

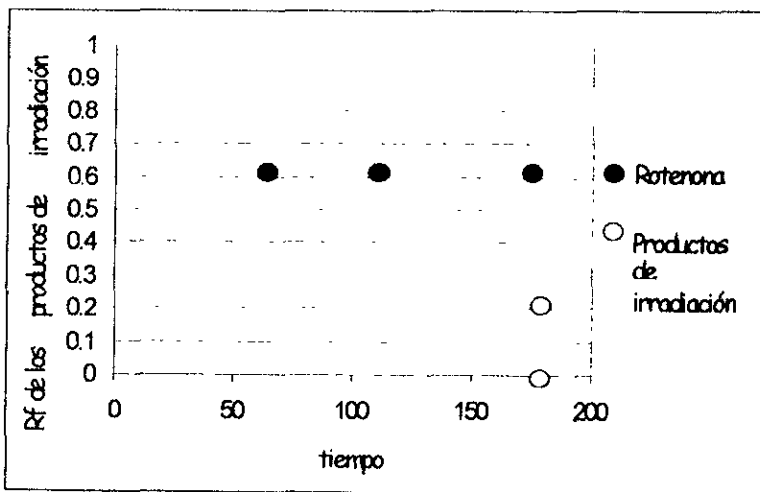
121 (3.0%)



## B.1. Experimentos de Degradación Fotoquímica y Fotocatalítica de la Rotenona.

### B.1.1. Fotólisis de la Rotenona.

Después de 180 minutos de irradiación se observaron dos productos de degradación por CCF, los cuales presentaron un Rf de 0.22 y 0. También se observó la presencia de rotenona con Rf de 0.62. Antes de este tiempo no ocurre la degradación de la rotenona, lo que indica una descomposición parcial de la rotenona (gráfica 2 y tabla 1.).



Gráfica 2. Rf de los productos de la fotólisis, tomando alicuotas cada 60 minutos

Tabla 1. Degradación fotoquímica de la rotenona monitoreada por CCF.

Rotenona (mg)	Metanol (ml)	Tiempo (min)	Rf de los productos de irradiación
6	400	0	0.62
6	400	60	0.62
6	400	120	0.62
6	400	180	0.62, 0.22, 0

### B.1.2. Fotocatálisis de la Rotenona.

#### Adsorción del $TiO_2$ a la rotenona.

Las pruebas de adsorción (tabla 2) indicaron que el porcentaje de recuperación de  $TiO_2$  fue de 98.12-99.8 %. Lo cual indica que el plaguicida no se adsorbe al fotocatalizador. Después de un tiempo de 180 minutos. Para 300 minutos el porcentaje fue de un intervalo de 95.6-98.67 %.

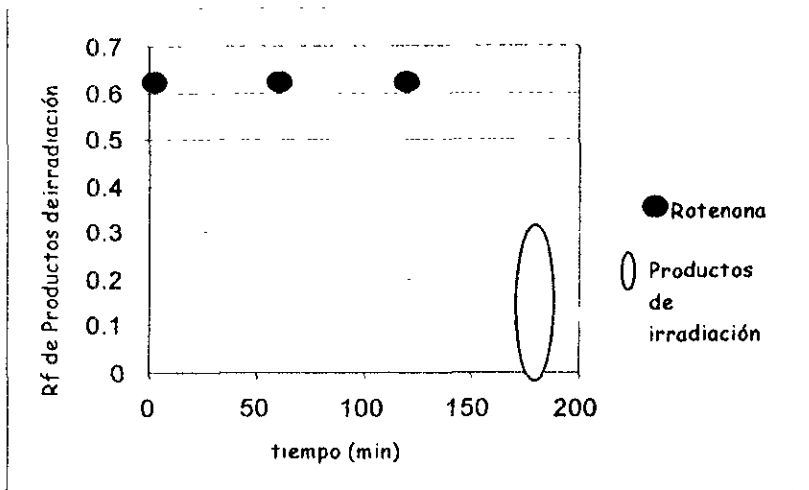
Tabla 2. Resultados obtenidos de las pruebas de adsorción del plaguicida rotenona, con el  $TiO_2$ .

Rotenona (mg)	Fotocatalizador (mg)	Tiempo (min)	% Peso recuperado de $TiO_2$
6	100	180	99.5
6	100	300	95.6
6	200	180	99.8
6	200	300	98.5
6	400	180	98.12
6	400	300	98.67

Resultados obtenidos en la reacción fotocatalítica cuando se emplearon diferentes sistema de disolventes, se describen a en las siguientes secciones.

#### B.1.2.1. Fotocatálisis de la Rotenona en Dioxano.

Al cabo de 180 minutos de irradiación a través de CCF se observó un producto de degradación con un  $R_f$  de 0.33. La mezcla de la reacción fue un aceite viscoso de color amarillo (45 ml), y se analizó por Espectrometría de masas FAB (Bombardeo Rápido de Átomos ), sin embargo no se logró procesar (gráfica 3 y tabla 3).



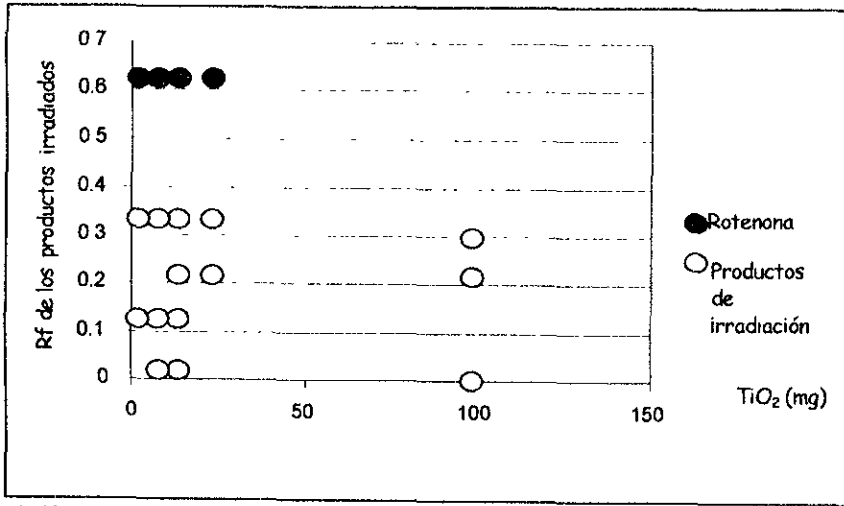
Gráfica 3. Rf de los productos de la fotocatalisis empleando dioxano.

Tabla 3. Degradación fotocatalítica de la rotenona, al emplear Dioxano como disolvente

Rotenona (mg)	Rf de los productos de irradiación
6	0.0- 0.33

#### B.1.2.2. Fotocatálisis de la Rotenona en Mezcla de Dioxano y Agua Destilada.

Se hizo esta mezcla para favorecer que el fotocatalizador  $TiO_2$ , en un medio acuoso, generará especies oxidantes (Wold, 1993). Los resultados obtenidos están en la tabla 4. Se observó que al aumentar la cantidad de  $TiO_2$  aumentó el número de productos de degradación visualizados por CCF (gráfica 4).



Gráfica 4 Rf de los productos de la fotocatalisis, empleando la mezcla dioxano-agua destilada, aumentando la cantidad de  $TiO_2$ .

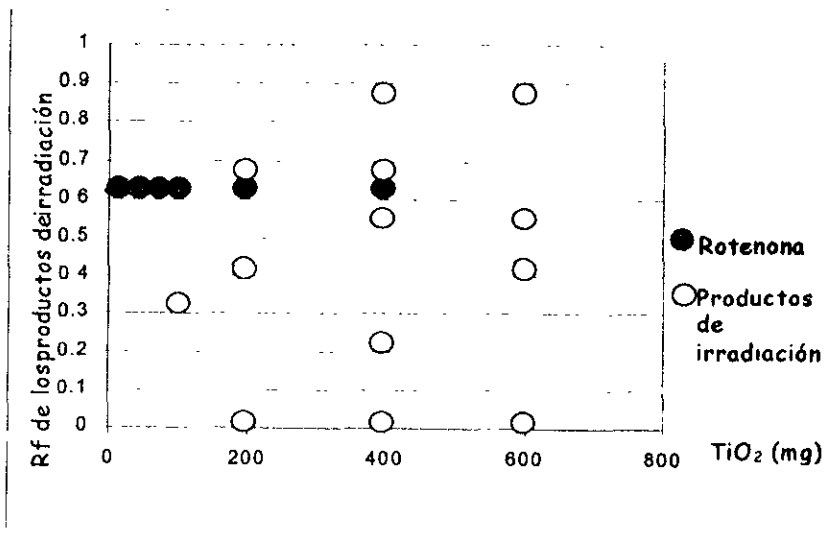
Tabla 4. Degradación fotocatalíticas de la rotenona, al emplear la mezcla de dioxano al 82.6% y agua destilada al 18%, analizados por cromatografía en placa fina

Rotenona (mg)	Fotocatalizador (mg)	Tiempo(min)	Rf de los productos de irradiación
6	3	180	0.62, 0.33, 0.1
6	6	180	0.62, 0.33, 0.1, 0
6	12	180	0.62, 0.33, 0.22, 0.1, 0
6	24	180	0.62, 0.33, 0.22, 0
6	100	180	0.22, 0.33, 0

### B.1.2.3. Fotocatalisis de la Rotenona en Agua Destilada.

La gráfica 5 muestran la degradación de la rotenona en función de la concentración del  $TiO_2$  al cabo de 180 minutos. Por CCF se observó (tabla 5) que conforme aumenta la concentración del fotocatalizador desaparece la rotenona y aumenta el número de productos. La

concentración óptima para lograr la degradación está en el intervalo de 400 a 600 mg de fotocatalizador.



Gráfica 5. Rf de los productos de la fotocatalisis, empleando agua destilada, aumentando la cantidad de  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 5. Pruebas fotocatalítica de la rotenona, al emplear como disolvente el agua destilada.

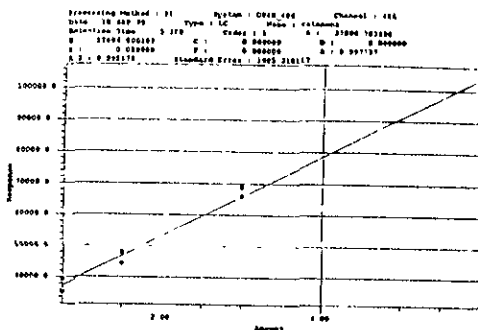
Rotenona (mg)	Fotocatalizador (mg)	Tiempo (min)	Rf de los productos de irradiación
6	3	180	0.62
6	6	180	0.62
6	24	180	0.62
6	50	180	0.62
6	100	180	0.62, 0.33
6	200	180	0.62, 0.66, 0.44, 0
6	400	180	0.88, 0.62, 0.66, 0.55, 0.22, 0
6	600	180	0.88, 0.55, 0.44, 0

## B.2. Evaluación de la Reacción Fotocatalítica por HPLC.

Los resultados obtenidos en el experimento anterior se analizaron cualitativamente y cuantitativamente, con un método de mayor precisión que la CCF dicho método fue HPLC. Las condiciones de reacción fueron las determinadas en el experimento anterior. Esto es: agua destilada (400ml), rotenona (6 mg) y  $\text{TiO}_2$  (600 mg). Para evaluar la reproducibilidad de la reacción se realizó tres veces el mismo experimento. Cada repetición fue analizada por separado mediante HPLC. En la tabla 6 y gráfica 6, se resumen los resultados que permitieron obtener la curva de calibración de la rotenona realizados en el HPLC. El coeficiente de regresión, tuvo un valor de 0.995, el cual es aceptable e indica que es posible obtener la concentración de rotenona (ppm) a partir de las áreas obtenidas del integrador del HPLC. En la tabla 7 se encuentran los resultados de las muestras de rotenona irradiadas al cabo de tres horas de irradiación. Los cromatogramas de cada muestra están en las gráficas 7, 8 y 9. En éstos se muestran las 3 repeticiones, las cuales se observan que la rotenona en la fotocatalisis se va degradando, hasta que desaparece por completo.

Tabla 6 resultados de la curva de calibración de la Rotenona.

Estándares	PPM	Area $Mv^{\circ} S$
1	0.750000	35361.894531
2	0.750000	39166.128906
3	1.500000	44323.000000
4	1.500000	48006.750000
5	3.000000	65884.250000
6	3.000000	68766.000000
7	6.000000	103376.750000
8	6.000000	103678.500000

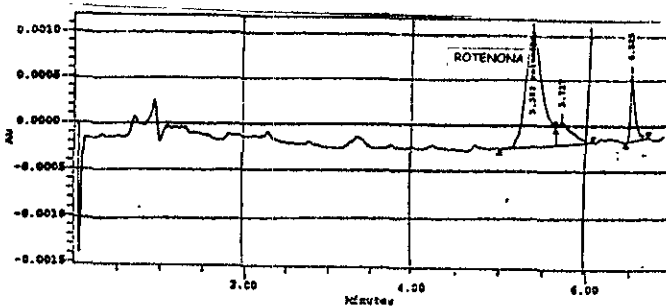


Gráfica 6. Curva de calibración de la rotenona.

Tabla 7 Degradación fotocatalítica con  $TiO_2$  (600 mg) de la rotenona en función del tiempo de irradiación.

Tiempo de irradiación (min)	Area ( $Mv^{\circ} S$ )	Rotenona mg/400 ml
0	98796	5.734
0	103436	6.003
0	104356	6.056
60	52406	2.386
60	54278	2.471
60	65434	2.979
120	28548	0.605
120	29893	0.634
120	29754	0.631
180	3874	0.082
180	0	0
180	0	0

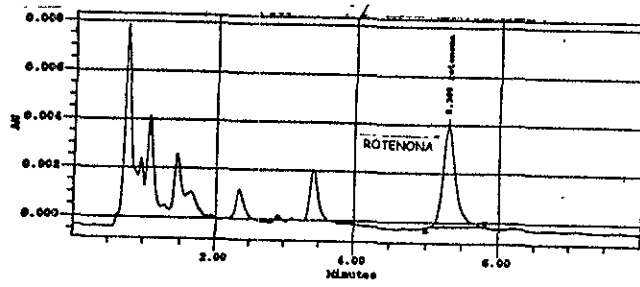
Gráfica 7. Cromatogramas del análisis por HPLC de la degradación fotocatalítica de la Rotenona. Repetición 1.



Tiempo de irradiación=

0 min

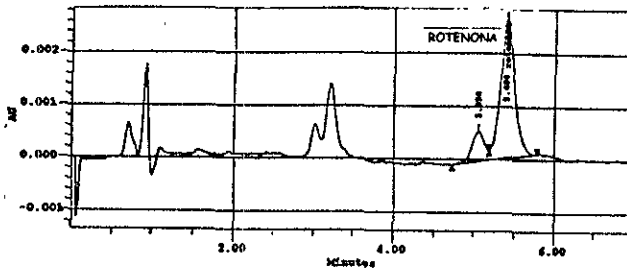
Muestra	0
Tiempo de retención	5.383
Nombre	rotenona
Área Mv* S	10456
Mg/400 ml	6.056



Tiempo de irradiación=

60 min

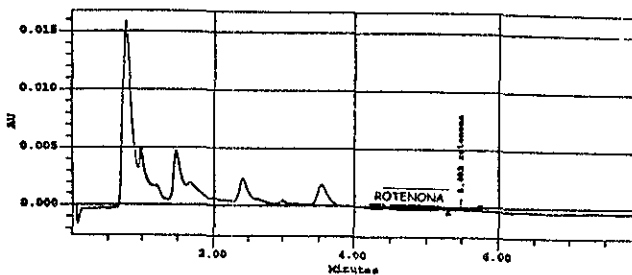
Muestra	60
Tiempo de retención	5.300
Nombre	Rotenona
Área Mv* S	52406
Mg/400 ml	2.386



Tiempo de irradiación=

120 min

Muestra	120
Tiempo de retención	5.400
Nombre	rotenona
Área Mv* S	28548
Mg/400 ml	0.605



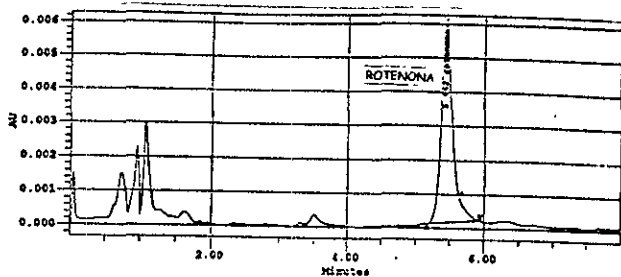
Tiempo de irradiación=

180 min

Muestra	180
Tiempo de retención	5.483
Nombre	rotenona
Área Mv* S	3874
Mg/400 ml	0.082



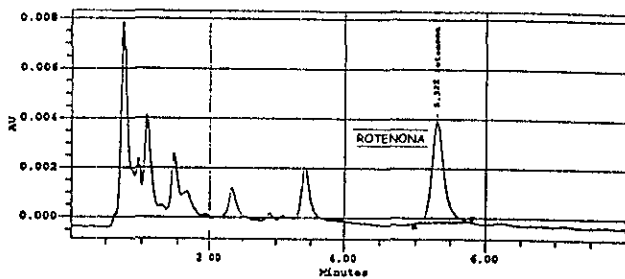
Gráfica 8. Cromatogramas del análisis por HPLC de la degradación fotocatalítica de la Rotenona. Repetición 2.



Tiempo de irradiación=

0 min

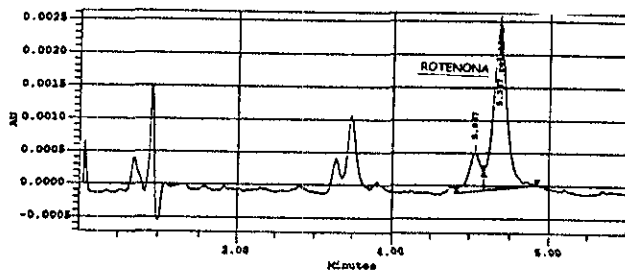
Muestra	0
Tiempo de retención	5.442
Nombre	Rotenona
Área Mv* S	98796
Mg/400 ml	5.734



Tiempo de irradiación=

60 min

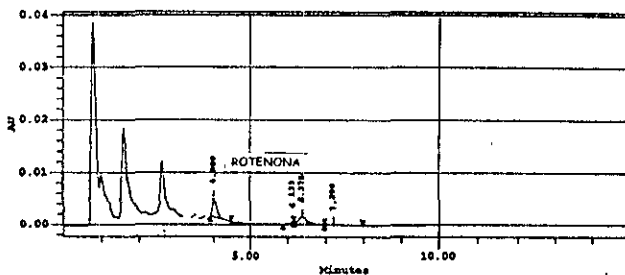
Muestra	60
Tiempo de retención	5.322
Nombre	Rotenona
Área Mv* S	54278
Mg/400 ml	2.471



Tiempo de irradiación=

120 min

Muestra	120
Tiempo de retención	5.367
Nombre	Rotenona
Área Mv* S	29893
Mg/400 ml	0.634

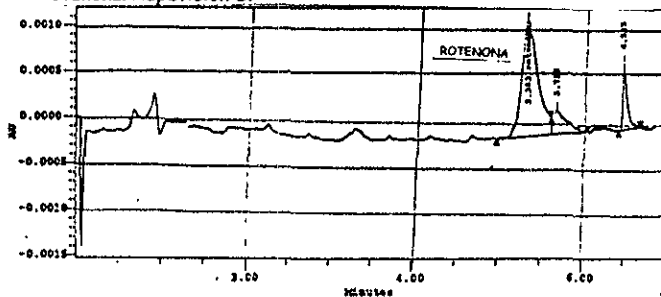


Tiempo de irradiación=

180 min

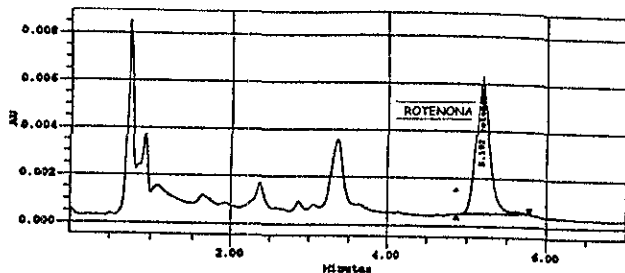
Muestra	180
Tiempo de retención	No detectó
Nombre	No detectó
Área Mv* S	No detectó
Mg/400 ml	No detectó

Gráfica 9. Cromatogramas del análisis por HPLC de la degradación fotocatalítica de la Rotenona. Repetición 3.



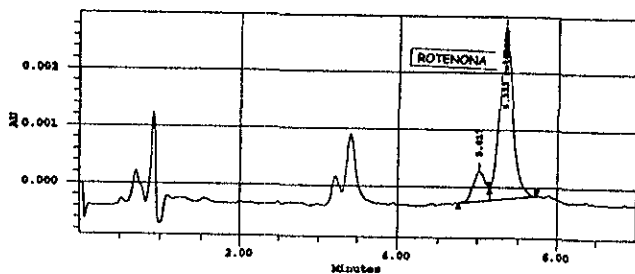
Tiempo de irradiación=  
0 min

Muestra	0
Tiempo de retención	5.383
Nombre	Rotenona
Área $Mv^* S$	103436
Mg/400 ml	6.003



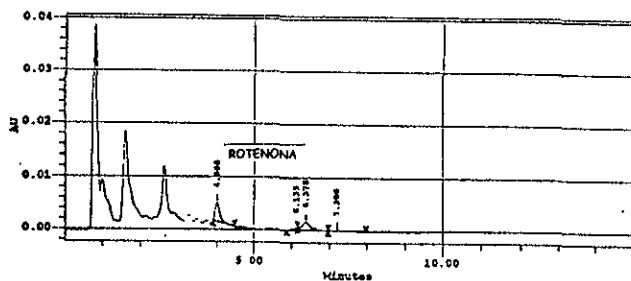
Tiempo de irradiación=  
60 min

Muestra	60
Tiempo de retención	5.192
Nombre	Rotenona
Área $Mv^* S$	65434
Mg/400 ml	2.979



Tiempo de irradiación=  
120 min

Muestra	120
Tiempo de retención	5.333
Nombre	Rotenona
Área $Mv^* S$	29754
Mg/400 ml	0.631



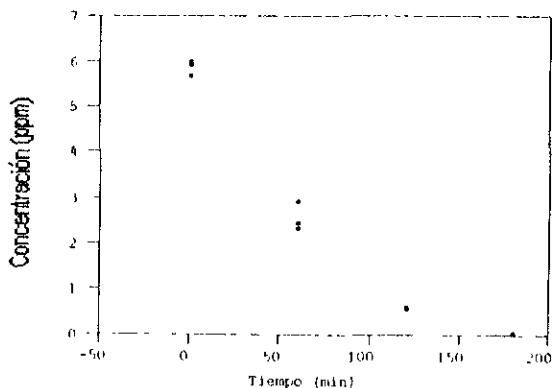
Tiempo de irradiación=  
180 min

Muestra	180
Tiempo de retención	No detectó
Nombre	No detectó
Área $Mv^* S$	No detectó
Mg/400 ml	No detectó

Posteriormente se juntaron las 3 muestras experimentales con tres horas de irradiación y se analizaron a través de un espectro de infrarojo. El espectro fue comparado con un espectro de infrarojo de la rotenona sin irradiar. La rotenona sin irradiar (apéndice VIII.4) presenta los siguientes grupos funcionales: IR  $V_{max}$  (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 2915, 2940 (C-H Alifático); 1675 (C=O conjugado); 1610, 1514 (C=C), 1455 (CH<sub>2</sub>); 1353 (CH<sub>3</sub>); 1266, 1210 (Ar-O-CH<sub>3</sub>) y 1092, 1050 (C-O) El espectro de rotenona irradiada (apéndice VIII.5) presenta los siguientes grupos funcionales: 3385 ANCHA (OH), 2925 Y 29855 (CH Alifático), 1609 (C=C) 1450 (CH<sub>2</sub>) Y 1071 (Aromático).(Apéndice, espectros de infrarojo).

### B.2.1. Constante de la Velocidad de la Reacción ( $k_{ap}$ ) Fotocatalítica.

La concentración remanente de la rotenona en solución con relación al tiempo de irradiación, se observa en la gráfica 10.



Gráfica 10. Concentración de rotenona en función del tiempo de irradiación.

Se cuantificó la constante de la velocidad de la reacción ( $k_{ap}$ ), es decir, la rapidez con la cual el plaguicida está siendo degradado o está desapareciendo del sistema. De acuerdo con trabajos previos (Vidal, 1994; Lakshmi, 1995) se propuso que el orden global de la reacción es de 1.

La expresión que corresponde a la siguiente forma:

$$dC/dT = k_{ap} C^n \text{ donde:}$$

$C$  = Concentración de la rotenona en solución

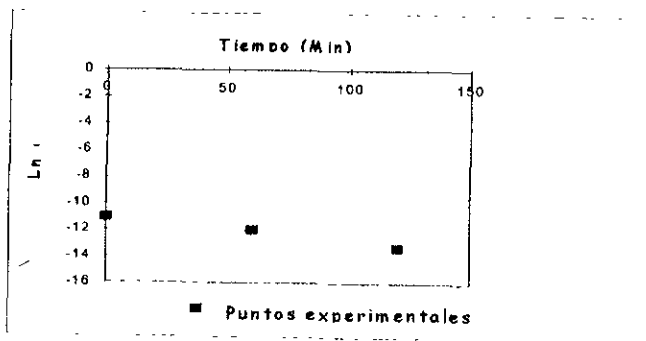
$V = dC/dT$  es la variación de la Concentración en función del tiempo, la velocidad de degradación

$n$  = es el orden de reacción

$k_{ap}$  = constante de la velocidad de la reacción

Integrando se tiene:  $\ln C = \ln C_0 - k_{ap} T$ . Al procesar los datos experimentales de acuerdo a una regresión lineal, se aplicó:  $y = k_{ap} X + b$ .

Obteniendo un comportamiento que se visualiza en la gráfica 11



Gráfica 11. Regresión lineal de los resultados de la degradación fotocatalítica de la rotenona analizados en HPLC, constante de la Velocidad  $k_{ap}$ .

Esta gráfica verifica que efectivamente el orden de reacción supuesto para esta reacción es 1.

Así, la expresión cinética para degradar a la rotenona es

$$V = k_{ap} C$$

$$dC/dT = k_{ap} C = 0.019 C \text{ min}^{-1}$$

El valor obtenido para la  $k_{ap}$  después de aplicar la regresión lineal es de  $0.019 \text{ min}^{-1}$ , con un coeficiente de correlación de  $r^2 = 0.989$ .

Tabla 8. Análisis de regresión lineal de los datos experimentales de la fotocatalisis

Estadísticas de la regresión					
Coeficiente de correlación múltiple		0.994438873			
Coeficiente de determinación $r^2$		0.988908274			
$r^2$ ajustado		0.977816549			
Error típico		0.168850699			
Observaciones		3			
	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%
b=	-11.01850909	0.154139	-71.484288	0.00890515	-12.977021
$k_{ap}$ =	-0.018789493	0.00199	-9.44231415	0.06717162	-0.04407377

## IV. DISCUSIÓN

### 4.1. Obtención de Rotenoides.

De acuerdo a este trabajo no se logró aislar rotenona a partir de *Pachyrrhizus erosus* comprada en "El Semillero S.A. de C.V.", se aislaron otros rotenoides con rendimientos de 0.006 % de paquirrizina y 0.01% de paquirrizona. Extraer rotenoides de las semillas de jícama resulta muy costoso en cuanto al tiempo empleado para su extracción, sin embargo se trabajaron por no contar de otra fuente natural, como lo serían plantas de los géneros *Tephrosia*, *Lonchocarpus*, *Piscidia* o *Derris* sp.

### 4.2. Fotólisis de la Rotenona.

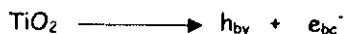
Con base en los resultados obtenidos en la reacción fotoquímica de la rotenona con una concentración inicial de 6mg/400ml, se puede observar a través de CCF (gráfica 2) que se comienza a degradar a los 180 minutos.

### 4.3. Degradación de la Rotenona empleando $TiO_2$ .

Los resultados obtenidos de los cromatogramas (gráficas 7, 8 y 9) muestran el efecto de la degradación fotocatalítica del  $TiO_2$  sobre la rotenona. Las condiciones para la fotodegradación fueron 600 mg de  $TiO_2$  DEGUSSA P25,

6 mg de rotenona, en 400 ml de agua destilada. Mediante el análisis a través del HPLC, se observó que a un tiempo de irradiación final de 3 horas la rotenona fue eliminada por completo del medio. De acuerdo a la CCF la rotenona se descompone en cuatro subproductos, tres de los cuales son de mayor polaridad que la rotenona ( $R_f = 0.66, 0.55, \text{ y } 0.22$ ) y uno de menor polaridad ( $R_f = 0.88$ ).

De acuerdo a la literatura consultada es posible sugerir que el primer paso que envuelve a la degradación fotocatalítica de la rotenona, es la activación del fotocatalizador mediante la conducción de electrones del  $\text{TiO}_2$ , a través de la excitación de ellos por una longitud de onda efectiva, definida por la banda de energía  $E_g$  del fotocatalizador. Esta excitación del electrón va de la banda de valencia hacia la banda de conducción.



El segundo paso es la formación de radicales  $\text{OH}^{\cdot}$ , los cuales son de gran importancia en procesos fotocatalíticos, esto es muy probable por la presencia de una concentración adecuada de moléculas de agua y la formación de oxígeno molecular. Los radicales  $\text{OH}^{\cdot}$  formados llevará a cabo reacciones de oxidoreducción del plaguicida (Wold, 1993)

Al compararse el Infrarojo (IR) del producto de las muestras irradiadas, (apendice VIII.5), comparándolas con el IR del plaguicida rotenona sin irradiar, (apendice VIII.4) se observó lo siguiente:

- El espectro de IR del producto irradiado no muestra la banda de absorción para el carbonilo conjugado ( $1675\text{ cm}^{-1}$ ), en cambio muestra una banda ancha en  $3385\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos hidroxilo.
- Se observa la desaparición de las bandas en  $1353\text{ cm}^{-1}$  indicativa de grupos metilos, así como las de los grupos  $\text{Ar-O-CH}_3$  en  $1266$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$ .

Lo anterior sugiere que la rotenona al ser irradiada presentó una reducción del carbonilo para dar origen al alcohol, correspondiente. Al parecer, los grupos metoxilos de la rotenona también fueron afectados por la irradiación. Esto es apoyado por la CCF donde la mayoría de los productos formados son de mayor polaridad que la rotenona. Debido a las bajas concentraciones de rotenona utilizada no fue posible establecer la estructura de los productos de degradación. Lo que impidió establecer si dichos productos pueden ser más tóxicos al ambiente que la misma rotenona.



#### 4.4. Constante de la Velocidad de la Reacción( $k_{ap}$ ) Fotocatalítica.

La  $k_{ap}$  fotocatalítica de la rotenona a 15  $\mu\text{mol}$  de concentración inicial tiene como resultado  $0.019 \text{ min}^{-1}$ . Comparando dicho valor con datos de las constantes de velocidades aparentes en la degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  de otros compuestos como el Etilbenceno (Vidal ,1994) con  $k_{ap} = 0.07 \text{ min}^{-1}$ , con una concentración inicial de 40.79  $\mu\text{m}$  y con un tiempo de vida media de 10.495 min. La diferencia observada entre ambos valores de las constantes de velocidad se atribuye a la estructura tan compleja que presenta la rotenona, (figura 1), los cuales presentarían una cierta dificultad a su degradación. En ambos casos, el orden de reacción es uno, indicando que la desaparición del plaguicida está en función de la cantidad de reactivo empleado. Sin embargo, aún se tendrá que confirmar experimentalmente para qué valores de concentración inicial de la rotenona este orden de reacción es válido.

## V.-CONCLUSIONES

El efecto de la concentración del plaguicida rotenona es importante dentro del ambiente, principalmente cuando éste, se emplea además en acuíferos para mantener cierto control de poblaciones de peces que se encuentran en un área determinada de estudio.

- Se obtuvo la extracción de otros metabolitos secundarios, a partir de *Pachyrrhizus erosus*, , paquirrizina (200 mg) y paquirrizona (300 mg), corresponden a un rendimiento de :0.006% y 0.01% respectivamente.
- El uso del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) permitió descomponer efectivamente la rotenona en solución con un mismo tiempo de irradiación en un menor número de productos generados en la fotólisis.
- Se logró la degradación de rotenona, al utilizar un método como la fotocatalisis. Se empleó concentraciones superiores (15 PPM) a las toleradas en la legislación Internacional. La NOM 127 SSA-1-1994, establece que la calidad del agua potable, para plaguicidas tiene como límite máximo permisible 0.5  $\mu\text{g}/\text{l}$ .
- Se logró la degradación de una molécula compleja, la rotenona, figura 1.
- Los resultados de la reacción fotocatalítica de rotenona analizada por HPLC, confirman que el orden de la reacción es de uno.

## VI.-RECOMENDACIONES

- Identificar los productos de la degradación de la rotenona.
- Empezar la búsqueda de catalizadores más activos y selectivos .
- Determinar el intervalo de valores de concentraciones iniciales de rotenona para las cuales el orden parcial de la reacción es uno.

## VI.-LITERATURA CONSULTADA

- Aldrich, Chemical Company, Inc. 1997. Sigma- Aldrich.1001 West Saint.1589.
- Alavez, S.D., R. Reyes Ch., M.Jiménez E.M.A., 1996, Estudio Químico y Actividad Insecticida en las semillas de Pachyrrhizus erosus (L.) Urban. Proceeding of 2<sup>nd</sup> International symposium on Tuberous Legumes Celaya Gto. México. European Comission, Directorate General XII Science, Research and Development.
- Barbeni, M. *et al.*, 1987, *Chemosphere*, 16, 1165.
- Beek, Van,T.A. y H. Breteler. 1993., *Phytochemistry and Agriculture.* Oxford Science Publication . 390.
- Bower W.S., 1992, *Phytochemical Recourses for Medicine and Agriculture.* 227-235.
- Cremyn R., 1990, *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica.* Ira, edición. Limusa. México, D.F. 356.
- Cheng Hong-ming, Yamamoto I, y Casida J. E., 1972, Photodescomposition of Rotenone. *Journal of Agriculture Food Chemical.* 20 (4) 850-855.
- Chiron, S. *et al.* 1992, "Utilisation des disques d' extraction pour la concentration of carbamate insecticides". XXII Congrès Pesticids et Environnement.Dijon.
- Fukami H. y Nakajima M., 1971, *Naturally Occurring Insecticides .* Eds. Jacobson y Crosby. New York, 71-97.
- Gilderhus A., Dawson V. Y Allen L., 1988. Deposition and Persistence of Rotenone en Shallow Ponds during Cold and Warm Seasons. United States Department of the Interior Fish and Wildlife Service.Washington, D.C. 95. 1-7.
- Haley, 1978, A review of the Literature of Rotenone. *Journal of enviromental Pathology and Toxicology* 1, 315-337 .

ESTA TESIS HA DEBE  
 SER DE LA BIBLIOTECA  
 DE LA UNAM

Hayes, Wayland, Laws, Edward R., 1991, Hand-book of Pesticide Toxicology. Vol 2. Academic press. 1123.

[http:// Water.Wr.usgs.gov/pnsp/anstrat](http://Water.Wr.usgs.gov/pnsp/anstrat).

<http://ornl.gov/k25/techdemo/epasite.htm>. EPATio2 Photocatalytic Oxidation Technology. 1996. Toth, Stephen. Pesticides Broadcast.

<http://www.csuchico.edu/~pmaslin/rsrch/rotenone/trtmnt.html>. Maslin, 1996, Long Term Effect Of Rotenone Treatment on the Fish Community Of Big ChicoCreek, California.

<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/rotenone.htm> Extoxnet, 1996.

[http:// ohio line.ag.ohio state.edu/- ohioline/b820/b820.4.html](http://ohio line.ag.ohio state.edu/- ohioline/b820/b820.4.html). Wold Aron. 1993, Photocatalytic Propeties of TiO<sub>2</sub>, *Chem Mater.* 5, 280-283. Bulletin Pesticides and Graunwater Contaminations.

Ingham J. L. Tahara, S., Shibakis y Mizutani, J. Z., 1989, Isoflavonoids from the Root Bark of Piscidia Eryyhina and a Notte on The Structure of Piscidone. *Narforshung*, 44 C, 905-913.

James, S. y William L. Budde, 1994, Investigation of the natural Pesticide Rotenone in Water using liquid-solid disk Extraction Supercritical Fluid elution, and liquid Chromatography/ particle beam Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 66 3716-3722 .

Johnson, W.W. y Finley, M. T., 1980, Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Aquatic Invertebrates. Resourse Publication 137. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C., 2-51.

Kardano, L.B.S. et al., 1990, Cytotoxic Constituents of the Seeds of *Pachyrrhizus erosus*. *Planta Medica*, 2, 56, 673-674.

Keiichi Tanaka, Mario, F.V. Capule y Teruaki Hisanaga., 1991, Effect of Crystallinity of TiO<sub>2</sub> On Its Photocatalytic Action. *Chemical Physics Letters.* 187,1, 2, 73-76.

- Kerkut G.A. y Gilbert L.T., 1985, *Comprehensive Insect Physiology Biochemistry and Pharmacology*. 5ta edición Pergamon Press, Gran Bretaña Vol. 1
- Kidd, H. y James, D.R., 1991, Eds. *The Agrochemicals Handbook*, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK. 2-13 .
- Kyoung S. Ro., 1995, *Pesticides and Herbicide*, *Water Environment Research*, 4, 67, 548-551 pp.
- La Forge *et al.*, 1933, The Determination of structure of rotenone. *Chem.Rev.* 12:181 p.
- Laskshmi S., 1995. Study On TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic Degradation Of Methylene Blue. *Journal of Photochem.Photobiol. A chem*:88 163-167.
- Le Page J.F. *et.al.*, 1978, *Catalyse de Contact.*; Institut Francais du Petrole, Paris.
- Mann. J., 1987, *Secondary Metabolism*. 2da. Edición. Oxford Science Publication. 374.
- NOM 127 SSA-1-1994. La Norma Internacional (80/778/EEC). Directive on Drinking Water Quality.
- Ollis, D.F.E. Pelizzetti y N. Serpore., 1991, Destruction of Water Contaminants, *Environ.Sci. Technol.* 9, 1526-1532 pp.
- Oxtoby W.D. y Nachtrieb H.N. ,1990, of *Modern Chemistry*. Saunders Golden Sunburst Series. 855.
- Pelizzetti E. y M. Schiavello., 1991, *Photochemical conversion and storage of solar energy*, *Klumer academic.*, 251.
- Pennington T.D. Sarukhan J., 1958, *Manual para la identificación de campo de los principales árboles tropicales en México*. INIF, Mexico. 413.

Reyes, Ch. R., Gomez, G.F., Quijano, L. y Rios C.T., 1991, Las Leguminosas de México Como Fuente Potencial de Rotenoides (Insecticidas de origen Vegetal). Simposio Sobre Conservación y Manejo de Recursos Naturales en América Latina. Oaxtepec, México, 2-4.

Rominder P. S., Junbiao Liu, Hand W. David, Crittenden C. Jonh., Perram. L. David, Mullins E. Michael, 1994, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water, *Water Environmental. Research* 65 no. 5, 665-673.

Rudd E. Velva., 1969, A Synopsis of the Genus Piscidia (Leguminosae). *Phytologia* No. 8. Vol.18. 32-38.

Tellez, 1986, El género *Tephrosia* (leguminosas) del estado de Oaxaca, tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM.80.

Tinoco JR.I. Fisicoquímica,1978, Prentice- Hall Hispanoamericana, S.A. 634.

Tunesi S. y Anderson M., 1991, Influence of Chemisorption on the Photodescomposition of Salicylic Acid and Related Compounds using Suspended  $TiO_2$  Ceramic Membranes, *J. Phys. Chem.* 95, 3399.

Turchi C.S. y Ollis D.F., 1990, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants Mechanisms involving Hydroxyl Radical Attak, *J. of Catalysis*, 122, 178-192.

Vidal A., etal., 1994, Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in  $TiO_2$  aqueous suspensions. *Photochem,Photobiol, A:Chem*, 79, 213-219.

Voet D. y Voet J.G., 1995, Biochemistry. 2da. Edición. Editorial John Wiley y Sons, INC. 1360.

Ware W.G.,1988, Pest Control. 2da edición. Ed. Thomson Publication Arizona. 304.

Wold A., 1993. Photocatalytic Properties of  $TiO_2$ . *Chem.Mater.*280-283.

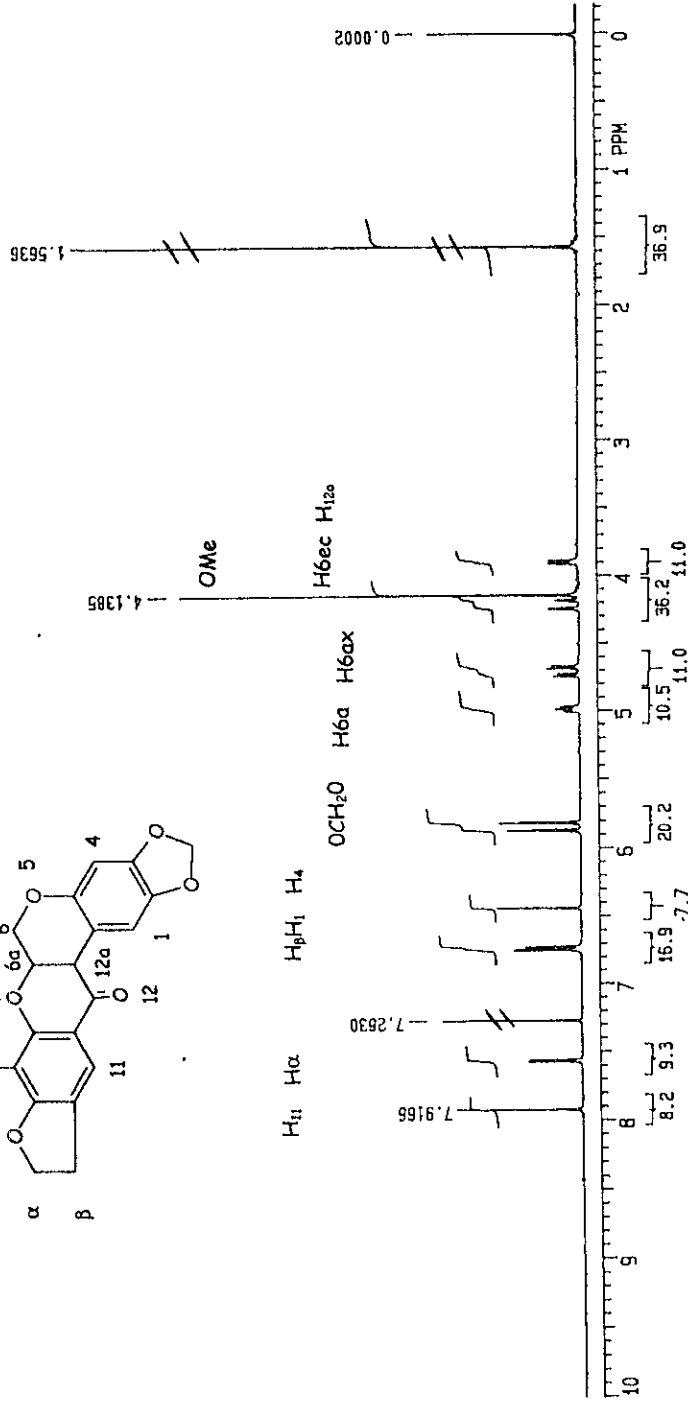
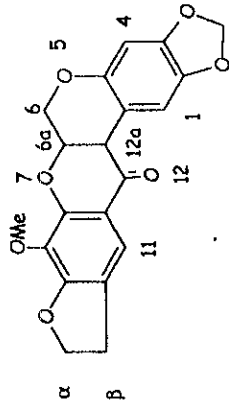
VIII. APENDICE



## ABREVIATURAS

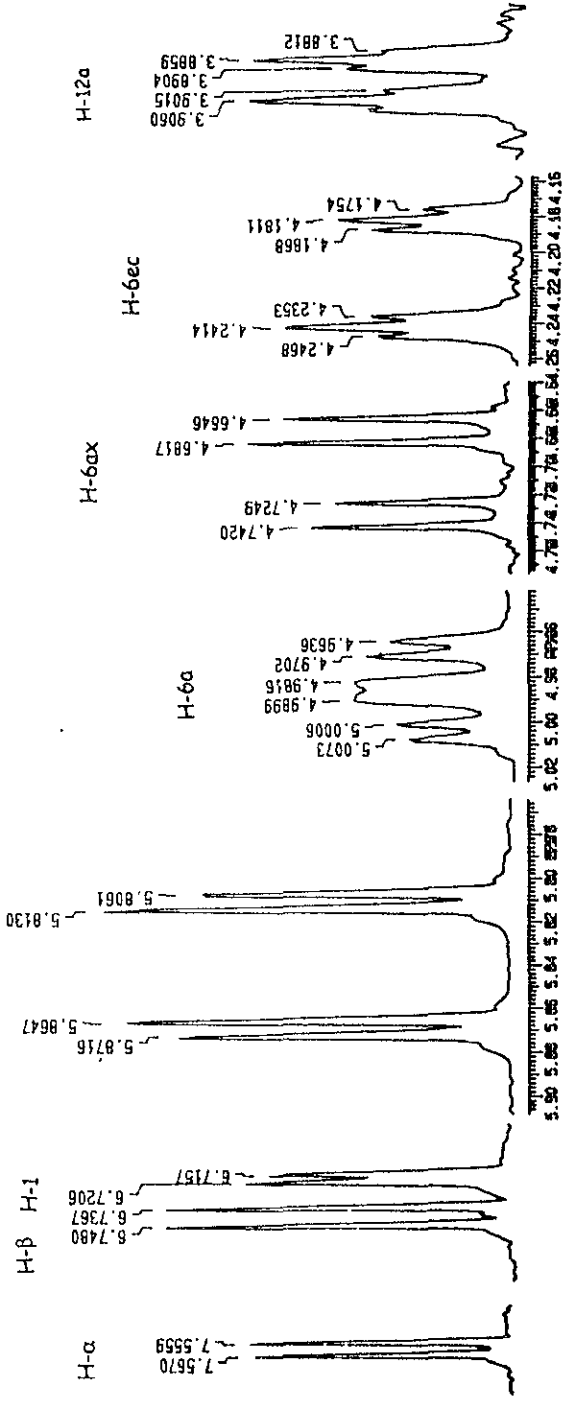
Area Mv*S	Milivoltios por Segundo
Bc	Banda de Conducción
Bv	Banda de Valencia
CE <sub>50</sub>	Concentración Efectiva 50
CCF	Cromatografía en Capa Fina
DE <sub>50</sub>	Dosis Efectiva 50
DL <sub>50</sub>	Dosis Letal 50 (la mitad de la población muere)
e <sup>-</sup> Bc	electrón que viaja en la Banda de Conducción
Eg	Banda de Interdicción (Energía mínima para excitar al Electrón)
EMIE	Espectroscopia Magnética por Impacto Electrónico
h <sup>+</sup> Bv	hueco dejado en la Banda de Valencia del electrón que emigra, por tanto existe carga +
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrógeno
HPLC	Cromatografía de Alta Presición
Kap	Constante de la Velocidad de la Reacción
OH <sup>•</sup>	Radical hidroxilo
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Super Óxido
Ppm	Partes por millón
Rf	Distancia recorrida por el compuesto/distancia recorrida por la fase móvil
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rpm	Revoluciones por Minuto

PAQUIRRHIZONA

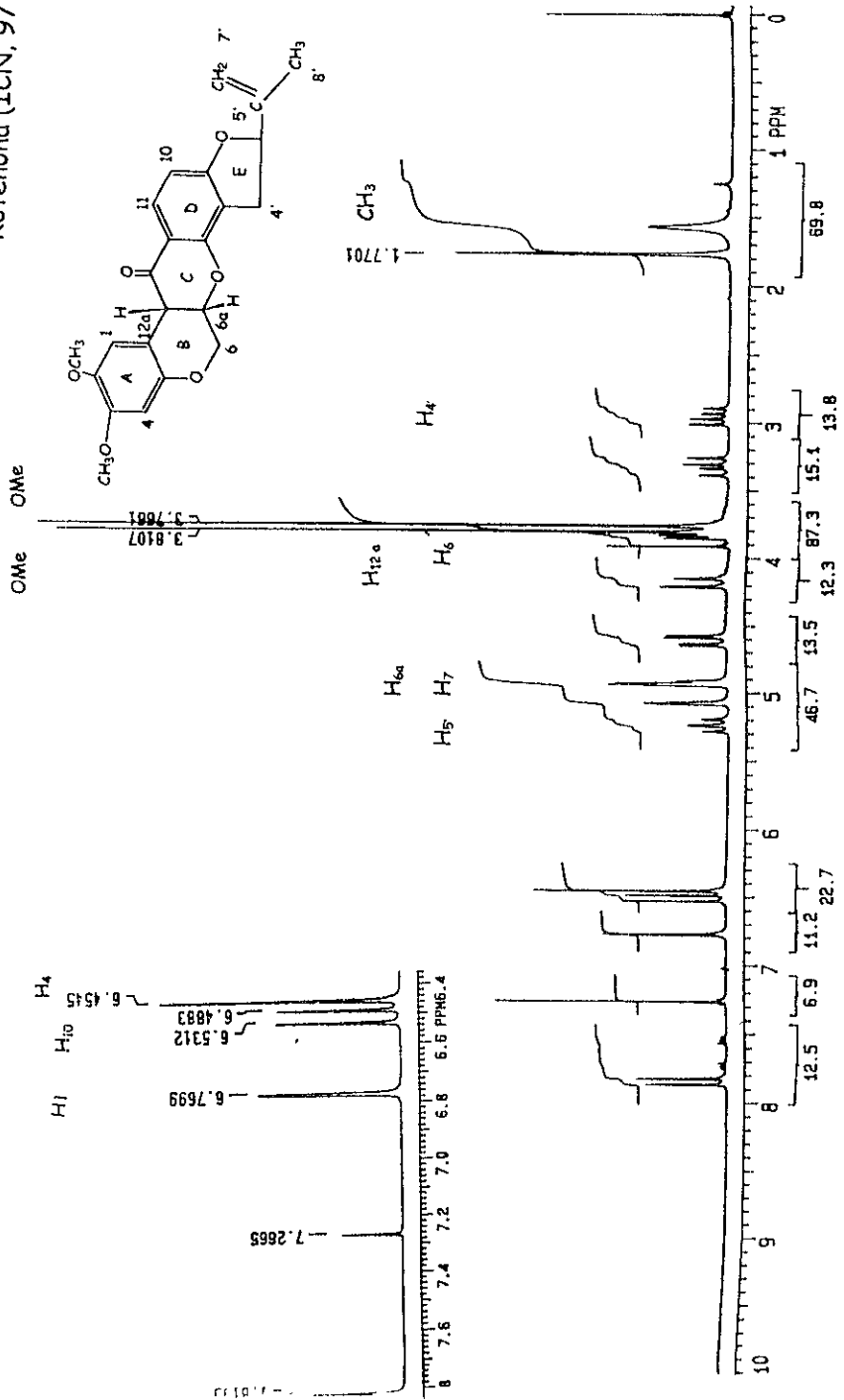


VIII. 1. Espectro de Paquirrhizona

OCH<sub>3</sub>O

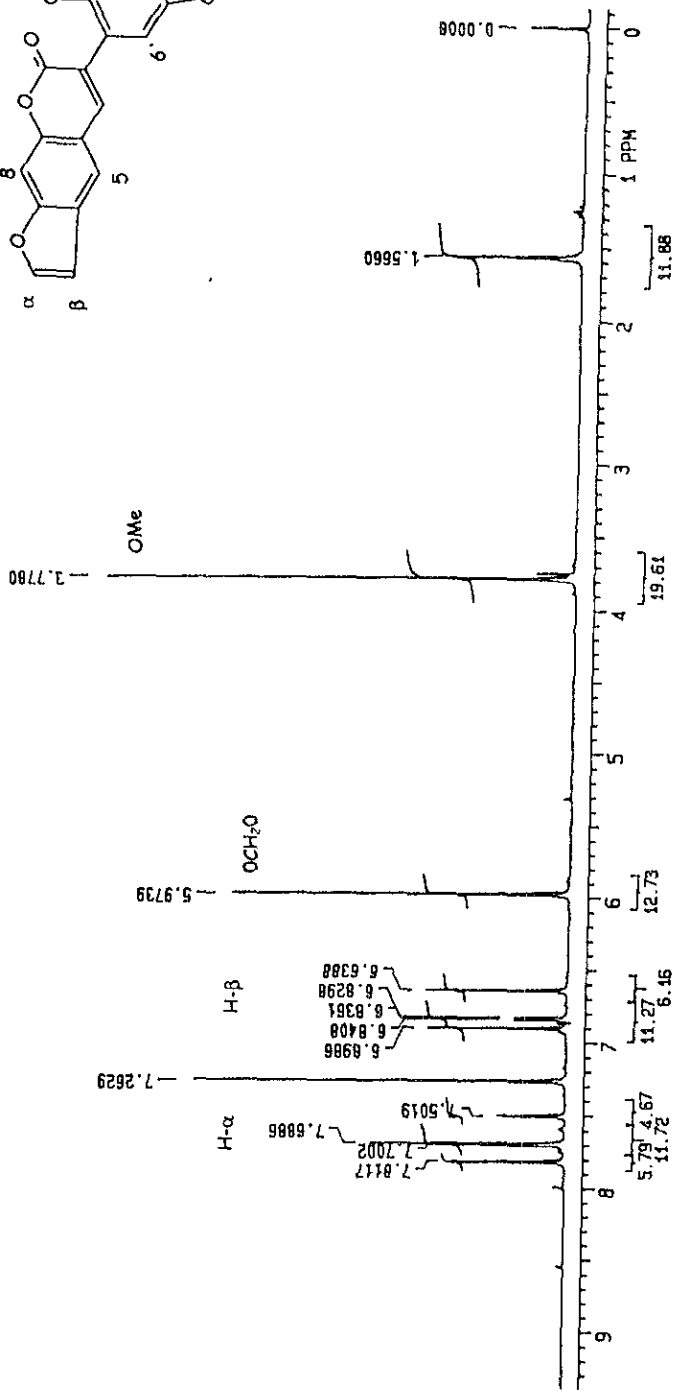
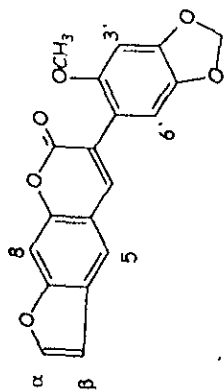


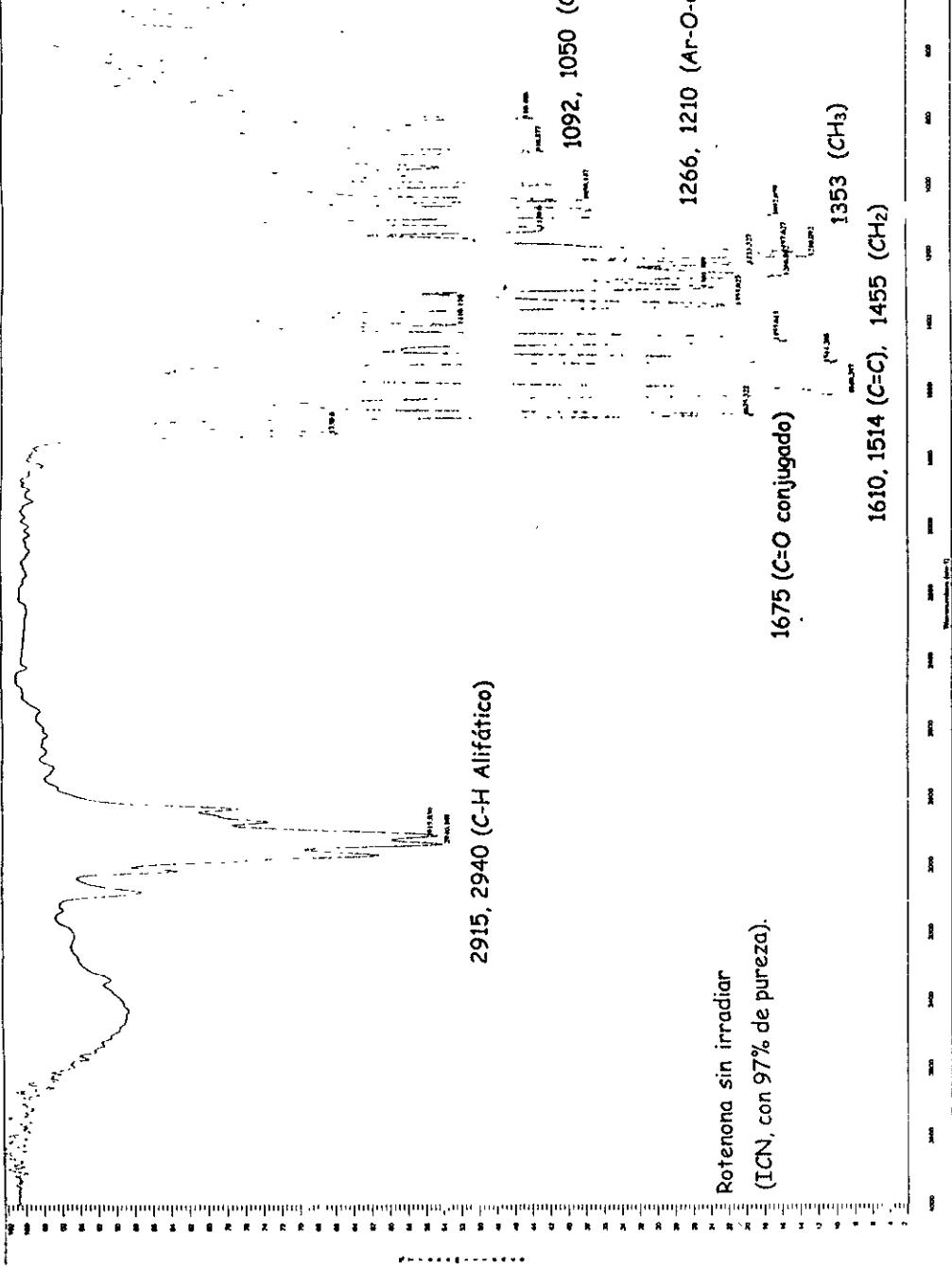
Rotenona (ICN, 97%)



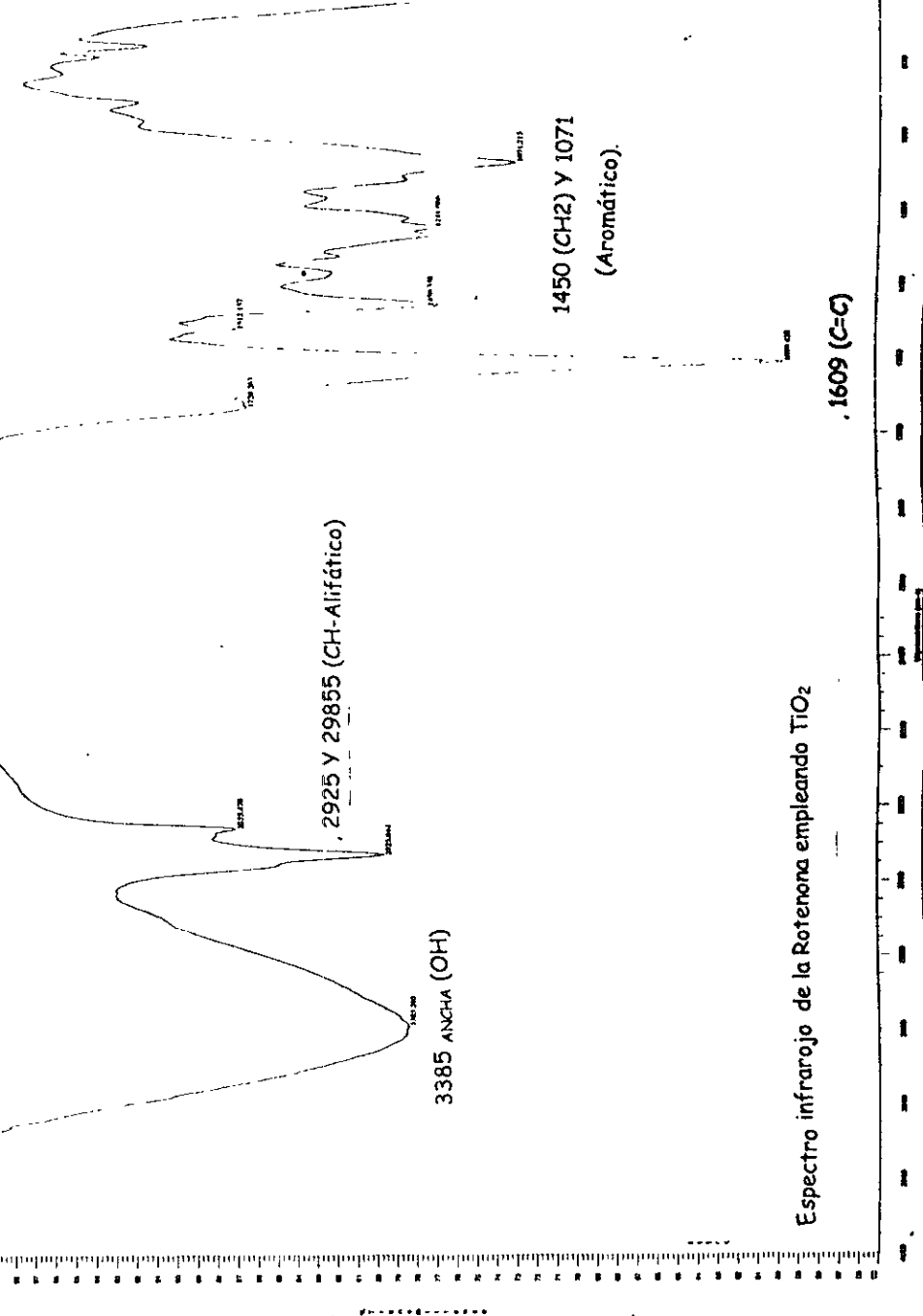
VIII. 3. Espectro de Rotenona

PAQUIRRHIZINA





VIII. 4. Espectro de Infrarojo de Rotenona sin Irradiar



Espectro infrarojo de la Rotenona empleando  $\text{TiO}_2$

VIII. 5. Espectro de Infrarojo de Rotenona Irradiada