

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO DEL MECANISMO DE DEGRADACION DE PLAGUICIDAS
ORGANO FOSFORADOS FORMULADOS EN ARCILLAS**

T E S I S

**QUE PRESENTA PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

LUIS ANTONIO TEMPLOS MIRANDA



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.

AD. Tesis 1977
BO. M. 1983
ECHA. 382
PROC. _____
S. _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: GABRIEL SIADE BARQUET.
VOCAL: GILDARDO ACOSTA RUIZ.
SECRETARIO: ENRICO MARTINEZ SAENZ.
1er. SUPLENTE: JORGE RAMIREZ SOLIS.
2o. SUPLENTE: FRANCISCO LOZANO GARCIA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

LUIS ANTONIO TEMPLOS MIRANDA.

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

ENRICO MARTINEZ SAENZ.

C O N T E N I D O

	PAGINA
DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS	I
INDICE DE FIGURAS Y GRAFICAS	II
INDICE DE TABLAS	IV
NOMENCLATURA	V
INTRODUCCION	1
ESTUDIOS PREVIOS	3
ASPECTOS EXPERIMENTALES	10
RESULTADOS Y DISCUSION	19
CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFIA	49
APENDICE "A" RESULTADOS EXPERIMENTALES	51
APENDICE "B" CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTUACION Y EL FACTOR DE FRECUENCIA	57
APENDICE "C" PROGRAMA "SUMA"	62
APENDICE "D" GENERALIDADES DEL MALATHION Y LAS ARCILLAS TIPO ATTAPULGITA	71

COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD

A MIS PADRES COMO UN ESTIMULO
POR LA COMPRESION Y APOYO
QUE ME BRINDARON PARA FORJARME
UN MEJOR PORVENIR.

COMO EJEMPLO DE ESFUERZO
Y VOLUNTAD PARA MIS
HERMANOS.

A OLGA

A MIS COMPAÑEROS
Y AMIGOS.

A TODOS MIS MAESTROS
Y EN ESPECIAL AL DR.
ENRICO MARTINEZ SAENZ
POR SU AMISTAD Y ACER
TADA DIRECCION.

A TODOS LOS COMPANEROS
DEL AREA DE INGENIERIA
QUIMICA U.A.M. Y A
QUIENES COLABORARON EN
EL PRESENTE.

CON AGRADECIMIENTO A LA
FACULTAD DE QUIMICA
DE LA U.N.A.M.

INDICE DE FIGURAS Y GRAFICAS

GRAFICA	DESCRIPCION	PAGINA
1	Curva de Calibración de Malathion	13
2	Polvo de Malathion al 25% tratado termicamente a 50°C	20
3	Polvo de Malathion al 25% tratado termicamente a 75°C	21
4	Polvo de Malathion al 25% tratado termicamente a 100°C	22
5	Comprobación cinética de 1°Orden	23
6	Comprobación cinética de 1°Orden ajustada por mínimos cuadrados	24
7	Comprobación cinética de 2°Orden para malathion al 25% polvo a 50 °C	26
8	Comprobación cinética de 2°Orden para polvo de malathion al 25% a 75°C	27
9	Comprobación cinética de 2°Orden para polvo de malathion al 25% a 100°C	28
10	Determinación de la energía de activación	29
11	Espectro I. R. Malathion al 95%	31
12	Espectro I. R. malathion al 25% calentado a 100°C	32
13	Espectro I. R. Malathion al 25% calentado a 150°C,	33
14	D.T.A. y T.G.A. de malathion al 25% en polvo en atmósfera de oxigeno	34
15	T.G.A. de polvo de malathion al 25% en atmósfera de oxigeno	35
16	T.G.A. de polvo de malathion al 25% en atmósfera de oxigeno	42
17	Comparación con el modelo cinético de 1°Orden propuesto por Yost Et, Al	43
18	Descomposición de diferentes suelos según Kowrad Et Al (1)	44
FIGURA		
1	Termobalanza de T.G.A.	18

INDICE DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCION	PAGINA
1	Datos para la curva de calibración	52
2	Datos del tratamiento térmico de malathión al 25% en polvo	53
3	Datos para la cinética de 2ºorden	54
4	Datos para la cinética de 1ºorden	55
5	Cálculo de K_2 (mg Hr) ⁻¹ 50°C	58
6	Cálculo de K_2 (mg Hr) ⁻¹ 75°C	59
7	Cálculo de K_2 (mg Hr) ⁻¹ 100°C	59
8	Densidades de las arcillas	75

N O M E N C L A T U R A

A =	Absorción
$A_o =$	factor de frecuencia $(\text{mg Hr})^{-1}$
b =	ordenada al origen
C =	masa final de malathión después del calentamiento (mg)
$C_o =$	masa inicial de malathión después del calentamiento (mg)
$C_A =$	concentración final de malathión (mg/ml)
$C_{A_o} =$	concentración inicial de malathión (mg/ml)
$d_{e_1} =$	Densidad de la muestra 1 (g/cm^3)
$d_{e_2} =$	densidad de la muestra 2 (g/cm^3)
$E_a =$	Energía de activación (Kcal/g mol)
$k_2 =$	cte. de velocidad de reacción $(\text{mg-hr})^{-1}$ segundo orden
$k_1 =$	cte. de velocidad de reacción $(\text{hr})^{-1}$ primer orden
M =	Porcentaje de malathión en la muestra (C/co)
m =	Pendiente de una recta
$R_g =$	cte. universal de los gases (cal/ g mol)
T =	temperatura ($^{\circ}\text{K}$), ($^{\circ}\text{C}$)
t =	teimpo (Horas), (meses)

1) INTRODUCCION:

El control de plagas es el problema fundamental para un acertado desarrollo agrícola, una gran diversidad de productos químicos es utilizada para el control efectivo de las plagas. En la actualidad los de mayor efectividad son los plaguicidas organofosforados como el parathión, malathión, Guthión, diazinón y otros.

El plaguicida de mayor uso comercial es el parathión, pero presenta desventajas con respecto al malathión por difícil manejo, almacenamiento y sobre todo por su alta toxicidad a los seres humanos y los mamíferos en general.

El problema principal de los plaguicidas organofosforados es el de la descomposición cuando estos se formulan en polvos o en solución y se almacenan en condiciones que favorecen dicha descomposición como son la humedad, clima calido y pH del medio (1,2). La inestabilidad de los productos formulados en polvos y del producto técnico fueron los factores decisivos para la elaboración del presente trabajo, siendo uno de sus objetivos la determinación de un mecanismo de degradación de los plaguicidas organofosforados en formulaciones sólidas.

Para lograr el objetivo arriba mencionado se planearon experimentos de medición de la velocidad de descomposición del malathión formulado en polvo al 25% a 3 diferentes temperaturas de calentamiento, con el propósito de obtener una expresión cinética que describa el proceso. Dicha expresión permitirá extrapolar los resultados para obtener información sobre el comportamiento del sistema bajo condiciones de temperatura a las que normalmente se someten las formulaciones durante su almacenamiento y aplicación.

Con el objeto de obtener información sobre la descomposición del malathión formulado tanto en atmósfera oxidante como inerte, se utilizarán las técnicas de análisis térmico (4), las cuales además deben proporcionar información sobre las características de la reacción de descomposición en el sentido del número de etapas de que consta así como de la magnitud relativa de la energía involucrada en cada uno de ellas, y la temperatura a la cual se producen.

Por último, un análisis de los productos de descomposición por medio de la espectrometría de infrarojo permitirá identificar cada uno de dichos productos, con lo cual será posible proponer el mecanismo de descomposición y compararlo con los que se han sugerido en trabajos anteriores para descomposición por oxidación, hidrólisis y/o catálisis (1, 2, 3).

Los resultados obtenidos ayudarán a resolver algunos problemas relacionados particularmente con el malathion (estos pueden utilizarse para otros plaguicidas organofosforados dada la similitud de estructuras, aunque exista variación en sus propiedades) en el aspecto de estabilidad y descomposición, esto es interesante debido a que el malathion será el plaguicida de mayor uso para el control de plagas (ver apéndice d).

ESTUDIOS PREVIOS

Los plaguicidas organofosforados están sujetos a variaciones en sus propiedades debido al "soporte" con el que están formulados para su uso comercial. Dichos "soportes" generalmente son arcillas o ingredientes inertes (solventes, cargas, - etc.), las propiedades de estos plaguicidas se ven afectadas hasta una posible descomposición más rápida, dependiendo del soporte en el que se hayan formulado.

Los productos formulados contienen desde un 5% hasta un 50% de ingrediente activo dependiendo del uso para el que se destinen.

Además, influyen en la descomposición del plaguicida los envases, tiempo de almacenamiento y las condiciones del ambiente como humedad y temperatura. En consecuencia se han efectuado estudios de estabilidad de estos productos para proponer soluciones que eviten la descomposición de los plaguicidas organofosforados.

Harvey et al (5) examinaron la descomposición de Guchion en dos solventes distintos y observaron que se descompone a condiciones de alta temperatura, de acuerdo con una reacción de 2° orden, cuyo modelo cinético es el siguiente:

$$-\frac{dC_A}{C_A^n} = k_f dt \quad n = 2 \quad (1)$$

Además observaron que la presencia de algún "inerte" (carga) puede acelerar esta descomposición.

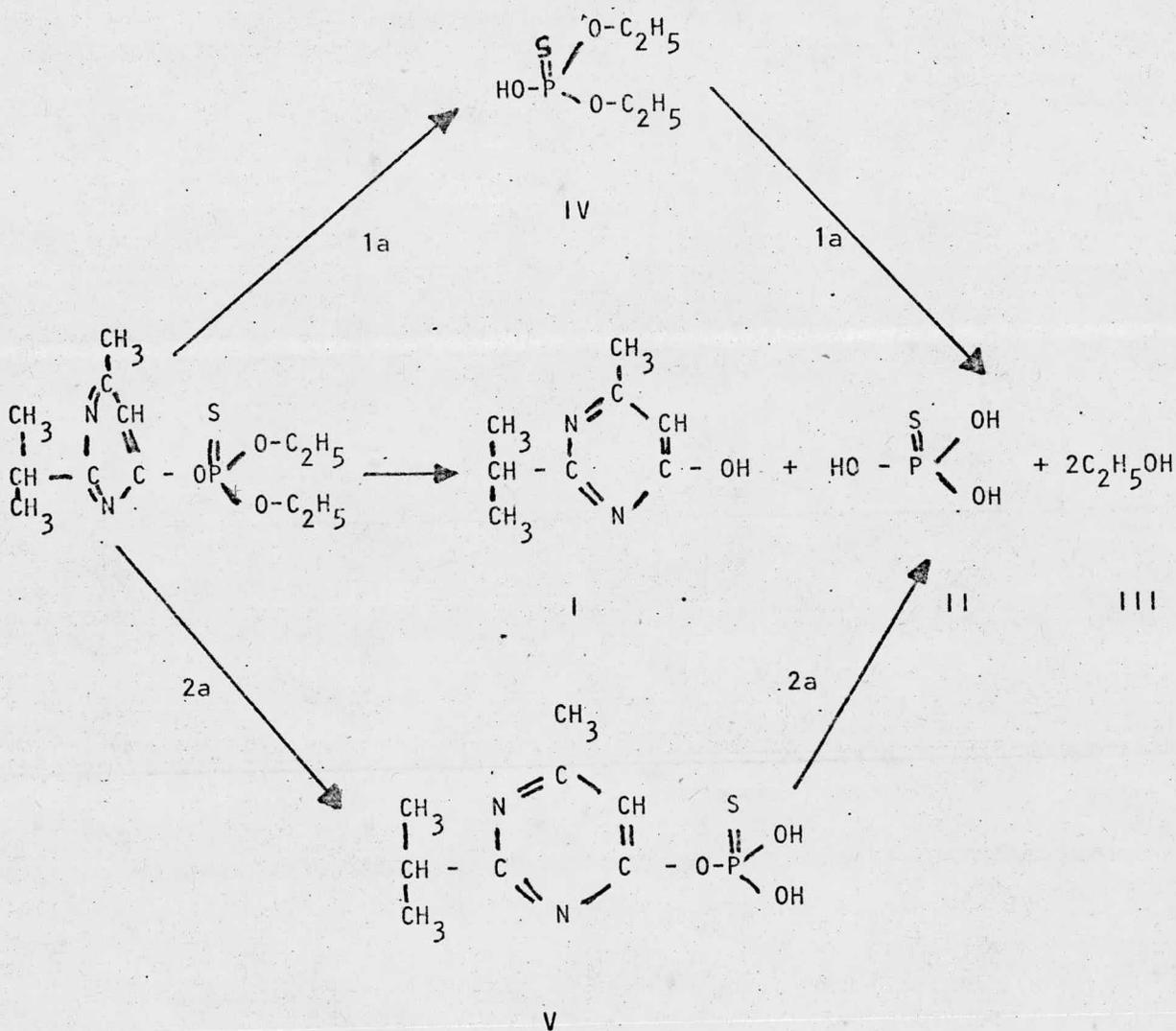
También se han efectuado investigaciones sobre otros plaguicidas (3), examinándose formulaciones con diferentes "soportes" o solventes y además utilizando recubrimientos especiales en los envases para su almacenamiento. Los resultados han sido poco satisfactorios puesto que, en medio alcalino (PH>9.0), se produce una descomposición por hidrólisis debido a factores tales como la humedad y la actividad catalítica de los "soportes".

Ahora bien, utilizando arcillas solventes ó inertes cuyo pH sea neutro o inclusive poco ácido, las formulaciones de polvos secos diluidos son satisfactorios a estas condiciones.

Además del pH del "soporte", hay otro factor muy importante en la interacción de

la arcilla con el plaguicida; la actividad catalítica de los centros activos de la arcilla. (pKa). Esta actividad promueve la degradación del plaguicida aún cuando la formulación con la arcilla sea ligeramente ácida o neutra.

Konrad et al (2) estudiaron la degradación de Diazinón en tierras de cultivo con diferentes características para establecer un mecanismo de degradación; concretamente proponen que la adsorción del Diazinon sobre la tierra de cultivo es rápida, seguida por una degradación en los sitios activos de la tierra de cultivo, lo cual depende del contenido de materia orgánica de arcilla y del pH. La reacción de descomposición es una hidrólisis cuya velocidad está controlada por el pH como factor principal de la degradación. De acuerdo con esto proponen el siguiente mecanismo de descomposición:



Si es cierto, los grupos ester de Diazinón pueden ser fácilmente hidrolizados, los compuestos I, II y III son productos de descomposición, con acumulación de los compuestos IV y V como productos intermedios de la hidrólisis. La hidrólisis del Diazinón se lleva a cabo por el paso 1a, debido a la fuerte acidez del grupo tiofósforico ($PK_a = 2$ por comparación con el ácido fosfórico), por lo tanto el diazinón no se hidroliza por el paso 2a. De acuerdo con esto, el 2-Isopropil - 4metil -6-Hidroxiperimidina (I) y el Acido Dietiltiofosfórico son productos de descomposición de la hidrólisis.

El malathion (1) fue sujeto de estudio en formulaciones con tierras de cultivo de diferentes propiedades, observándose una degradación rápida (50-90% en 24 horas, dependiendo del tipo de tierra de cultivo) "catalizada por adsorción" En soluciones de extractos de dichas tierras, la degradación es más lenta (7 días), la hidrólisis no ocurre a $pH < 2$, es lenta a $pH = 9$ (50% en 20 días) y rápida a $pH = 11$ (99% en 24 horas).

La degradación del malathion en sistemas acuosos (no contienen tierras de cultivo) puede ser catalizada por alcalis y controlada por el pH de acuerdo con lo siguiente:

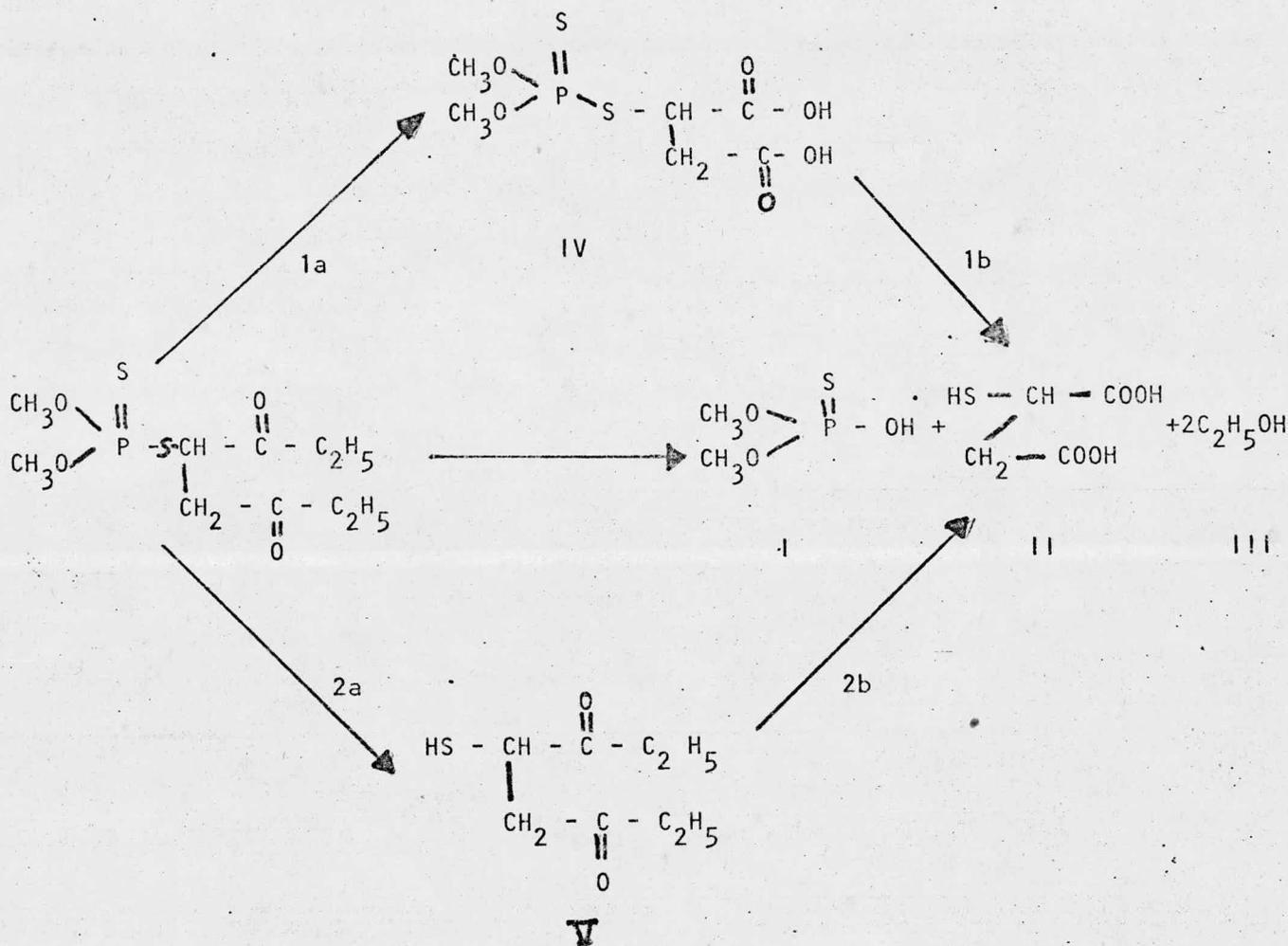
pH	Degradación malathion 7 días	
		%
2		0
4		0
6		0
9		25
11		100

Cowen (6) reportó que el malathion es hidrolizado en soluciones ligeramente ácidas. Sin embargo, no da condiciones a las que se promueve dicha hidrólisis, probablemente estas hayan sido soluciones con $pH > 2$ ó altas temperaturas (50-75°C)

Konrad et al (1) propusieron que la degradación del malathion ocurre en tierras de cultivo de $pH > 2$ ya que en este caso solo depende del contenido de materia orgánica y de arcilla, no así en los sistemas acuosos (no contienen tierras de cultivo) en los que los factores de la descomposición son:

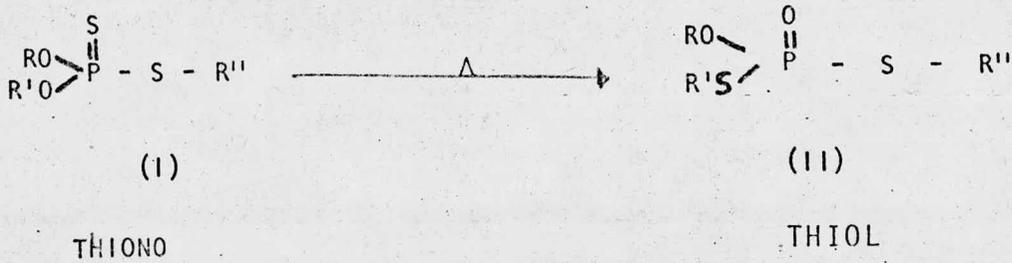
- 1.- pH
- 2.- agentes catalíticos
- 3.- Humedad
- 4.- Temperatura

Se ha propuesto (1)(2) que los mecanismos de descomposición por hidrólisis del Diazinón y Malathión en tierras de cultivo son similares, aunque en el caso del malathión los enlaces P-O-C de los grupos Metoxi no se rompen. La descomposición hidrolítica de estos plaguicidas coincide con el modelo cinético de una reacción de primer orden. De acuerdo con lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de descomposición del malathión por hidrólisis en tierras de cultivo:

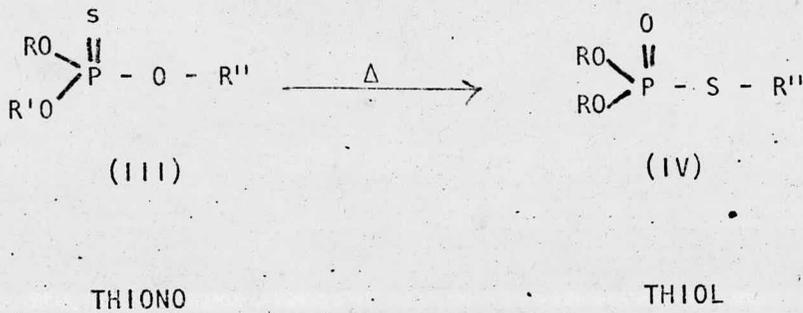


Debido a que los enlaces P-O-C del malathión no se rompen, los productos de degradación son los compuestos I, II y III y los compuestos IV y V son productos intermedios de la hidrólisis. Determinaciones del producto intermedio, V (Diethylthiomaleato) en el proceso de descomposición, demuestran que la hidrólisis se lleva a cabo por los pasos 2a y 2b, por lo tanto el diethylthiomaleato (V) y el ácido dimethyltiófosfórico (I) son productos de descomposición del malathión por hidrólisis.

Cuando los plaguicidas organofosforados se someten a un tratamiento térmico prolongado (80 - 150°C) el compuesto se isomeriza de la forma THIOLO a la THIOLO



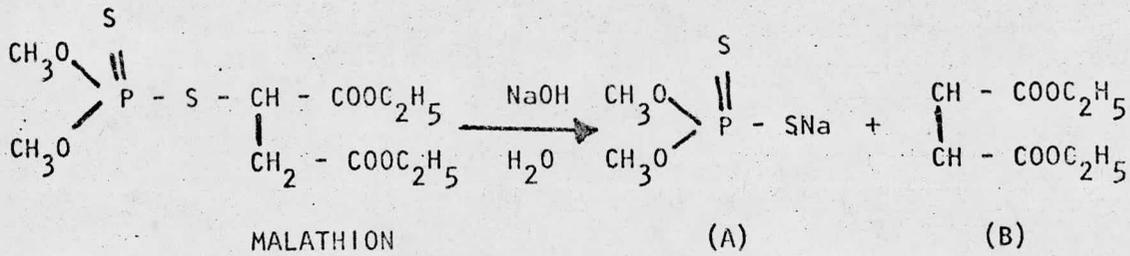
Donde R y R' pueden ser cadenas similares o diferentes y R'' cualquier cadena orgánica o bien:



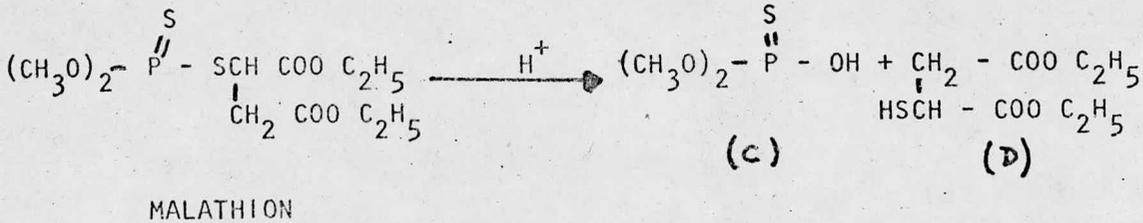
Como se observa, los plaguicidas organofosforados en general presentan estructuras del tipo I y III, los del tipo I son derivados del ácido ditiofosfórico y los del tipo III son derivados del ácido tiofosfórico.

Los plaguicidas derivados del ácido ditiofosfórico (tipo I) son más importantes por su uso en la agricultura, entre ellos se pueden citar al Malathión, Guthión, etc.

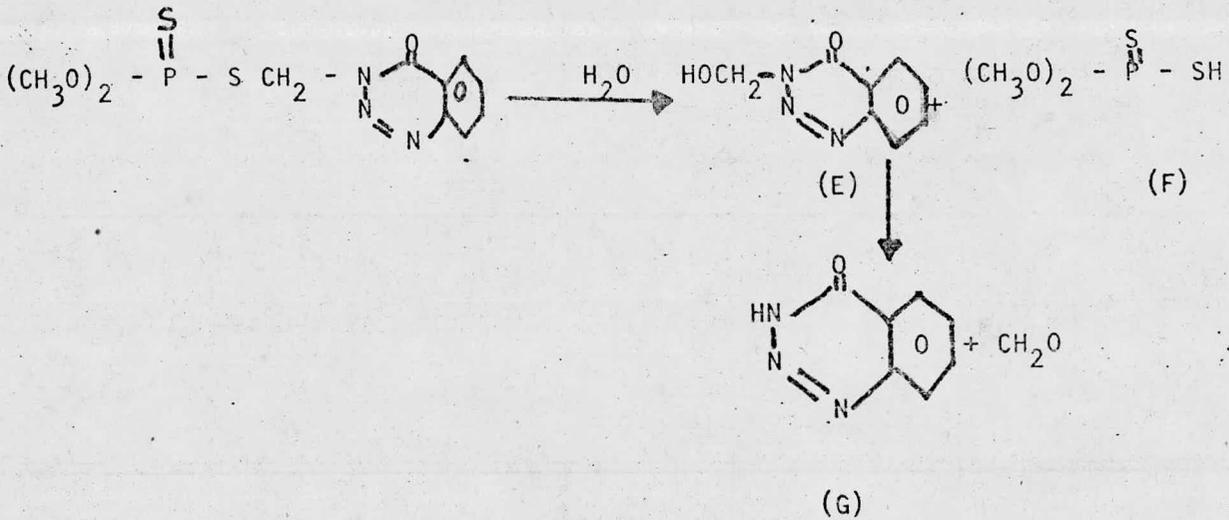
Cuando el Malathión (7) es hidrolizado en medio básico se forma la sal del ácido Dimetilditiofosfórico (A) y el ester del ácido Fumárico (B).



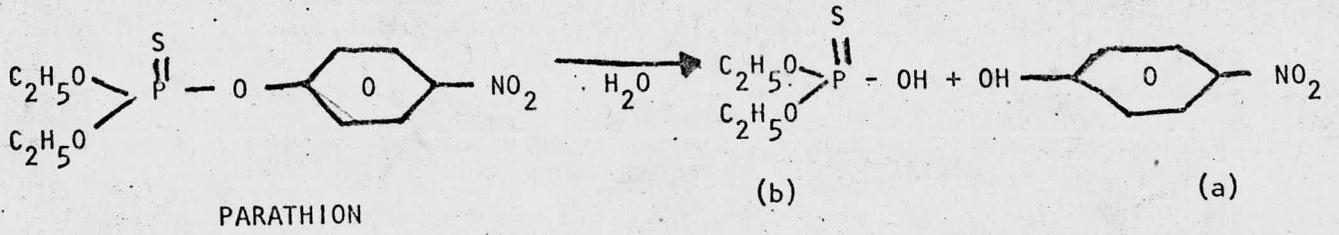
Quando el malathión, se encuentra en medio ácido (7), los productos de reacción son el Acido Dimetilditiosfosfórico (C) y el ester del Acido Mercaptosuccínico (D)



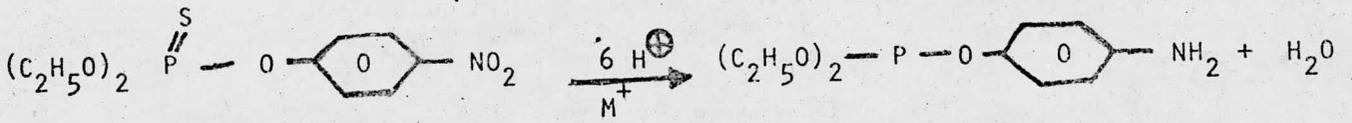
Si el Guthión es hidrolizado (7) se produce el 3, 4 Dihidroxi -4 -ceto - 1, 2, 3 Benzotriazina (E) el ácido Dimetilditiofosfórico (F) y un derivado hidroximetilo (G)



El Parathión, Metil-Parathión y el Diaguinón son derivados del Acido Tiofosfórico (Tipo III). Cuando el parathión (7) es hidrolizado se forma el p-Nitrofenol (a) y el ácido Dietiltiosfosfórico (b).



Agentes reductores (Metales en medio ácido) transforman el parathión (7) en aminoparathión (c)



ASPECTOS EXPERIMENTALES

Formulación del Plaguicida:

Para el desarrollo experimental se trabajó con el malathion (S-(1, 2 dicarbitoxietilo) -0;0 dimetilditiofosfato) proporcionado por Química Lucava, S. A. de concentración 95%. Los productos formulados de malathión comúnmente tienen las siguientes concentraciones; 25%, 5% y 4% para polvos secos. Las arcillas que sirven como soporte al plaguicida son del tipo alta pulgita, denominadas "tickies" ligero y el pesado proporcionados por Plaguicidas Mexicanos, S. A.

De acuerdo a la concentración de plaguicida deseado será el tipo de arcilla que se utilice, por ejemplo:

Malathión en polvo al 4%

42.105 g de malathión al 95%
383.158 g de teckies ligero
<u>574.737 g de teckies pesado</u>
1 000.000 g de malathión al 4%

Malathión en polvo al 25%

260.416 g de malathión al 95%
<u>739.584 g de teckies ligero</u>
1 000.000 g de malathión al 25%

Para efectuar la investigación se utilizó un polvo seco de malathión al 25%

6.5789 g de malathión al 95%
<u>18.4211 g de teckies ligero</u>
25.0000 g de malathión al 25%

En esta formulación ya fue tomado en consideración el exceso de malathión de 0.5% propuesta por Yost, Frederik y Migrídician (3) para evitar pérdidas durante el almacenamiento.

Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica de 0.0001 g de precisión, el malathión se roció por medio de una jeringa clínica sobre la arcilla para hacer uniforme la mezcla, el equipo de mezcla consiste en un agitador que se sumerge dentro del

polvo y gira a una velocidad de 190-380 RPM, el tiempo de mezclado fue de 15 minutos hasta observar uniformidad en la mezcla.

I. Tratamiento Térmico

Para observar su descomposición, las muestras fueron sometidas a calentamiento en una estufa a 50°C, 75°C y 100°C. Se pesó 1 g de malathión al 25% (equivalente a 250 mg de malathión al 95%), se colocaron las muestras a diferentes temperaturas y se determinó el contenido de malathión a tiempos diferentes de calentamiento de la muestra, estos valores se encuentran reportados y graficados en las tablas 1, 2 y 3 y las gráficas 2, 3 y 4.

Para determinar la composición de malathión, se siguió el método colorimétrico recomendado por la AOAC, el cual se describe más adelante.

II. Método Colorimétrico

Los métodos colorimétricos para la determinación de malathión son de mayor aplicación y dan resultados satisfactorios comparados con los de infrarojo y cromatografía de gases, aunque el más idóneo sería el último según Baluja, et al (8). El método colorimétrico ha sido modificado desde que fue utilizado originalmente por Norris et al (10)) y modificado por Uphamm (9), Ware (11) y Orloski (12). Consiste básicamente en la hidrólisis alcalina del éster para formar la sal de ácido 0,0- dimitildetio-fosfórico, que se valora por la medida de la densidad óptica de su complejo cúprico.

El método de más uso y utilidad es el reconocido por la A.O.A.C. (1971) (Asociación de Químicos Agrícolas Oficiales de E.U.A.). Este método se basa fundamentalmente en la descomposición en etanol, por acción de los álcalis del malathión grado técnico. El 0,0-dimetiltio-fosfato sódico se convierte en un complejo cúprico, el cual es soluble en ciclohexano, dando una coloración amarilla intensa que es proporcional a la concentración del ácido 0,0- dimetilditio - fosfórico y se mide al punto máximo de absorción de 420 m μ , obteniéndose la concentración del malathión por medio de una curva de calibración.

El método de oxidación Ferrico-alcohólica tiene aplicabilidad en polvos secos, producto técnico y polvos humectantes.

Algunas modificaciones fueron hechas a este método para adaptarlo a las necesidades de este trabajo

- a) Equipo: 1. Coloriméto Bauch and Lomb, spectronic 20. (240 $m\mu$)
2. Centrífuga MC - 2, 0-4000 RPM

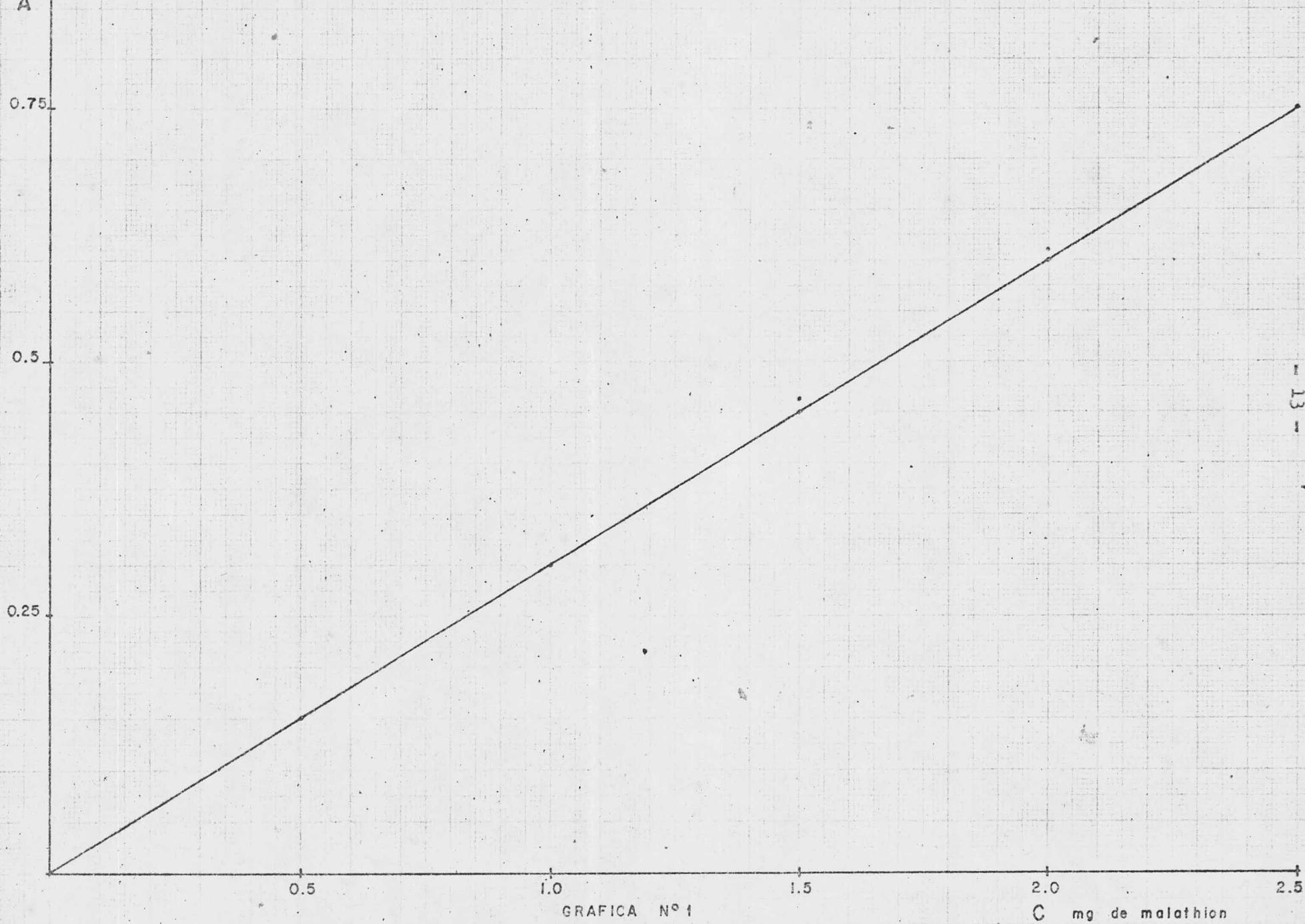
- B) Reactivos: 1. Malathión 95% proporcionado por Química Lucava, S. A.
2. Acetonitrilo, J. T. Baker 9011
3. Ciclohexano, MERCK 9666
4. Etanol Anhidro, J. T. Baker 9000
5. Sulfato Cuprico Pentahidratado 1%
6. Hidroxido de Sodio 0.5 N.
7. Reactivo férrico ($FeCl_3 + HCl$).

C) Preparación de la curva de Calibración para Malathión

Disuélvase 1.000 g. (Pesado hasta 0.1 mg) de malathión puro en alcohol 2-B anhidro en un matraz aforado de 100 ml diluyéndose hasta la marca; mézclese bien y tómesese una parte alícuota de 10 ml y transfíerese a un matraz aforado de 100 ml diluyéndose con alcohol 2-B anhidro; transfíerese alícuotas de 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 y 0.5 ml de muestra, a cada una y agregar 2.5 ml de acetonitrilo y después se le someterá al siguiente tratamiento. Transfiérase una alícuota de 25 ml a un embudo de separación de 125 ml. Añádese 2 ml de solución 0.5 N de NaOH. Mézclese bien, removiendo suavemente y deje en reposo 2 minutos. Añádese 50 ml de reactivo férrico, mézclese bien y déjese en reposo durante 5 minutos. Con una pipeta agrégase en orden 50 ml de ciclohexano y 2 ml de reactivo de cobre. Agítese por un minuto, deje separar las fases. Mídase la absorbancia de la solución amarilla a 420 $m\mu$ dentro de un periodo de 15 minutos, empleando ciclohexano como referencia, trazar la curva de calibración de absorbancia (A) vs. mg. de malathión se encuentra reportado en la gráfica 1.

d) Determinación de malathión en polvos secos.

Se pesa 1 gr. de polvo de malathión al 25% correspondiente a 250 mg de malathión puro, se le agregan 50 ml de Acetonitrilo en un frasco de 4 oz. con tapón de polietileno, se agita durante 3 minutos, se deja reposar y se centrifuga durante 15 minutos a 2000 RPM. Se toma una parte alícuota de 5 ml transfiriéndose a un matraz aforado de 100 ml diluyendo hasta el enrase con etanol 2-B anhidro, se toma una parte alícuota 5 ml de 0.5N de NaOH, se agita suavemente y se deja en reposo 2 min. Se le agregan 50 ml de reactivo férrico, se agita y se deja reposar durante 5 minutos. Agregando en orden 50 ml de ciclohexano y 2 ml de reactivo de cobre, se agita 1 minuto dejando separar la fase amarilla a la que se le mide la absorbancia de 420 $m\mu$ dentro de un periodo de 15 minutos. Tomando como referencia ciclohexano. En la curva de calibración se obtiene los mg de malathión en la muestra.



GRAFICA Nº 1
CURVA DE CALIBRACION DE MALATHION

C mg de malathion

e) Cálculo de malathión técnico en la muestra al 25%

$$1 \text{ g malathión al } 25\% = 250 \text{ mg malathión } 95\%$$

$$\frac{250 \text{ mg malathión } 95\%}{50 \text{ ml acetónitrilo}} = 5 \text{ mg/ml de malathión } 95\%$$

$$5 \text{ mg/ml} \times 5 \text{ ml (alícuota)} = 25 \text{ mg de malathión } 95\%$$

$$25 \text{ mg}/100 \text{ ml ETOH} = 0.25 \text{ mg/ml}$$

$$0.25 \text{ mg/ml} \times 5 \text{ ml (alícuota)} = 1.250 \text{ mg de malathión } 95\% \text{ en la muestra inicial}$$

f) Determinación del Acido Dimetilditiofosfórico Libre

En el producto técnico de malathión se encuentra como μm pureza el Acido dimetilditiofosfórico libre (ADMDTP) que varía del 1 al 2%, el malathión técnico utilizado en este trabajo contiene 1.3% del ADMDTP Libre, ésta determinación se efectuó utilizando la técnica aprobada por la A.O.A.C. (1971)

También se determinó el ADMDTP Libre a una muestra tratada térmicamente a 75°C durante 24 horas y contiene un 1.6% de ADMDTP Libre.

4.- Método Espectrofotométrico I.R.

La Espectrometría I.R. es una de las técnicas analíticas más aceptables para la determinación de pureza de malathión técnico, en polvos secos y humectantes. Este método fue desarrollado originalmente por Upham (9) y se basa en la medida de absorancias entre la zona de 880 y 820 cm^{-1} para la obtención de datos cuantitativos, eliminando así errores en los resultados de pureza del malathión.

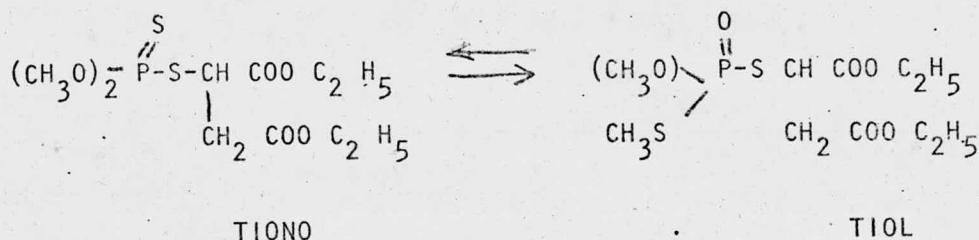
Las bandas de absorción características para el malathión en análisis I.R. son:

- 1) 5.7 μ grupo C = O ester-carbonilo
- 2) 9.8 μ grupo P-O-C
- 3) 15.2 μ grupo P = S

Sin embargo, las bandas 5.7 μ y 9.8 μ dan resultados erróneos debido a la presencia de productos contaminantes y que fueron extraídos con el malathión por lo tanto la determinación se efectúa entre 12 - 12.25 μ (820 cm^{-1}) utilizando Acetonitrilo como solvente para la extracción de malathión que es transparente en la región de 11 - 13 μ eliminando así posibles errores en la medición de la absorbancia por productos contaminantes.

El análisis I.R. es aplicable para polvos secos diluidos, concentrados y humectables teniendo resultados más satisfactorios según Baluja et al (8) en comparación con el método Colorimétrico de Oxidación Férrico-Alcohólica.

Baluja et al (8) examinaron el método I. R. y el de Cromatografía gas-líquido, concluyendo que el espectrofotométrico I. R. evalúa los compuestos que tienen el enlace P-S-C, el malathión y su correspondiente Isómero Tiono-Tiol producido por calentamiento durante el proceso de síntesis y fraccionación, según la siguiente reacción:



- a) Equipo: 1. Espectrofotómetro de infrarojo Beckman acculab 2, doble haz.
2. Celdas de NaCl separador de 0.1

- b) Reactivos: 1) Malathión 25% polvo seco
2) Acetonitrilo; J.T. BAKER 9011, Transparente en la región 11-13 μ

- c) Preparación de la solución tipo:

1) Pésese exactamente 6 gr. de malathión en polvo al 25%, colocandolo en un frasco de 4 oz. de Boca ancha, provisto de un tapón (revestido de vinilita).

- 2) Añádase 50 ml de Acetonitrilo, agitándose durante 3 minutos aproximadamente.
 - 3) Transvasar la solución a tubos de ensaye y centrifugar durante 20 minutos a 2000 R.P.M. y transvasar la solución transparente a un frasco con tapón de vinilita, manteniendolo así hasta el momento de obtener el espectro.
 - 4) Con una jeringa hipodérmica, llénese las celdas con la solución tipo y obtengase el espectro infrarojo
- d) Tratamiento de la muestra:
- 1) Pésese exactamente 6 gr de polvo seco de malathión al 25% y colóquese la muestra en un tubo de ensaye, tapándolo perfectamente.
 - 2) Colocar el tubo de ensaye en una estufa a $T = 150^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos.
 - 3) Transfiérase la muestra a un frasco de 4 oz con tapón de vinilita y añádase 50 ml de Acetonitrilo agitandolo durante 3 minutos aproximadamente.
 - 4) Centrifúguese la solución durante 20 min a 2000 R.P.M., colocando la solución transparente en un frasco de 4 oz tapandolo perfectamente hasta el momento de obtener el espectro.
 - 5) Con una jeringa hipodérmica, llénese las celdas con la muestra y obtengase el espectro infrarojo.

5. Análisis Térmico (7)

El uso de esta técnica nos permitió resolver y confirmar algunos aspectos del presente trabajo, sólo dos técnicas fueron utilizadas, el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis térmico diferencial es la medición de la diferencia de temperaturas (ΔT) entre la muestra y una referencia (la mas usual es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con respecto a la temperatura de la muestra, la velocidad de calentamiento varía linealmente con el tiempo. Las variables registradas son ΔT en las ordenadas y la temperatura o el tiempo en las abcisas.

El análisis termogravimétrico (TGA) consiste en la medición de la variación de la masa en función de la temperatura de la muestra, con esto se puede observar la estabilidad térmica de las muestras e indica la capacidad de una substancia para mantener constantes sus propiedades al aumentar la temperatura.

El malathión técnico, el polvo de malathión al 25% y las arcillas fueron estudiados por las técnicas antes mencionadas. fueron

a) Materiales:

Malathión técnico 95%

Polvo malathión al 25%

Tierras de cultivo

b) Aparatos:

Analizador Termogravimétrico

Analizador Térmico diferencial

Registrador

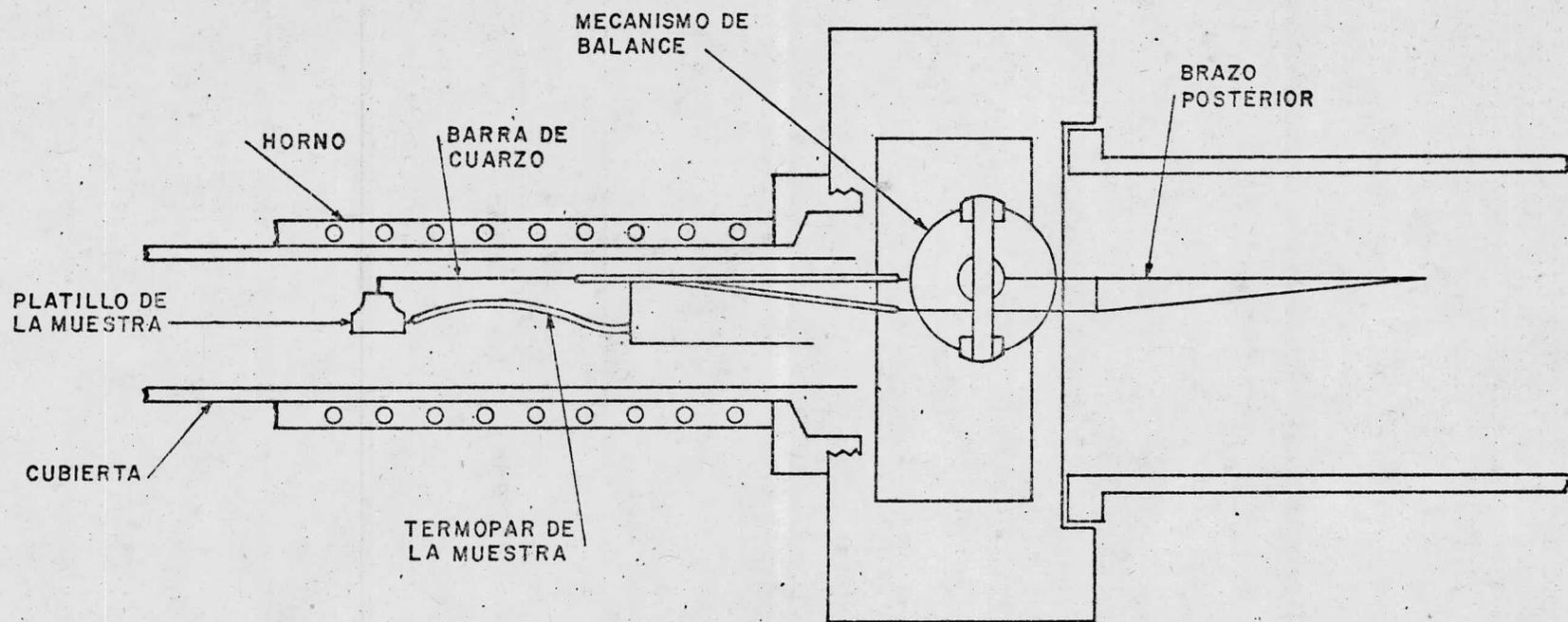
c) Técnicas:

1) Análisis térmico diferencial: DTA:

El analizador térmico diferencial consta principalmente de dos termopares en oposición conectados cada uno a una copa de aluminio. En una de ellas se coloca la muestra y en la otra la referencia que por lo general es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuando las temperaturas de la muestra y de la referencia son iguales, el voltaje de salida de los dos termopares es cero, cuando difieren las temperaturas de la muestra y la referencia, el voltaje neto entre los termopares es proporcional a la diferencia de temperaturas (ΔT). Alrededor de las capas de platino están colocados unos tapones de cuarzo y todo esto aislado por un tubo de cerámica para mantener constante la temperatura. Las señales de voltaje son transmitidas hasta el registrador, graficando ΔT vs T °C.

2) Análisis termogravimétrico TGA:

La instrumentación del TGA está basada en una termobalanza, la muestra se coloca en un platillo de Pt ó Al que se encuentra colocado en una barra de cuarzo encerrado en un horno, el platillo se coloca en la parte central del horno, la barra de cuarzo es uno de los brazos de la balanza y a él está conectada una bobina, la corriente que circula por ella esta regulada por una celda fotoeléctrica y un aumento de masa provoca un aumento en la corriente que circula en la bobina (ver figura No. 1). Estos aumentos son detectados y llevados al registrador que grafica decrementos de masa vs temperatura.



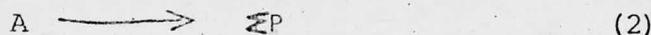
TERMOBALANZA .

FIGURA No. 1

Resultados y Discusión:

Los estudios experimentales se llevaron a cabo utilizando polvo seco con malathion al 25%. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico para observar su descomposición, las temperaturas fueron de 50, 75 y 100°C, además a tiempos diferentes. A 50°C, se efectuaron pruebas de 0 a 240 hrs, a 75°C de 0 a 168 hrs. y a 100°C de 0 a 24 hrs., los datos se encuentran reportados en las gráficas 2, 3 y 4 respectivamente.

La gráfica 1 corresponde a la curva de calibración para malathion, obtenida por el método de oxidación férrico-alcoholica. Los datos para la construcción de las gráficas se encuentran tabulados en las tablas 1, 2, 3, y 4 en el apéndice A; éstos datos se utilizaron para obtener el orden de reacción, proponiendo modelos cinéticos para reacciones de 1° y 2° orden. Se propone una reacción de 1° orden del tipo (13)



La ecuación de primer orden es:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 C_{A_0} \quad (3)$$

Si $C_A = C_{A_0} a$, $t = 0$ integrando tenemos:

$$\ln \frac{C_A}{C_0} = -k_1 t \quad (4)$$

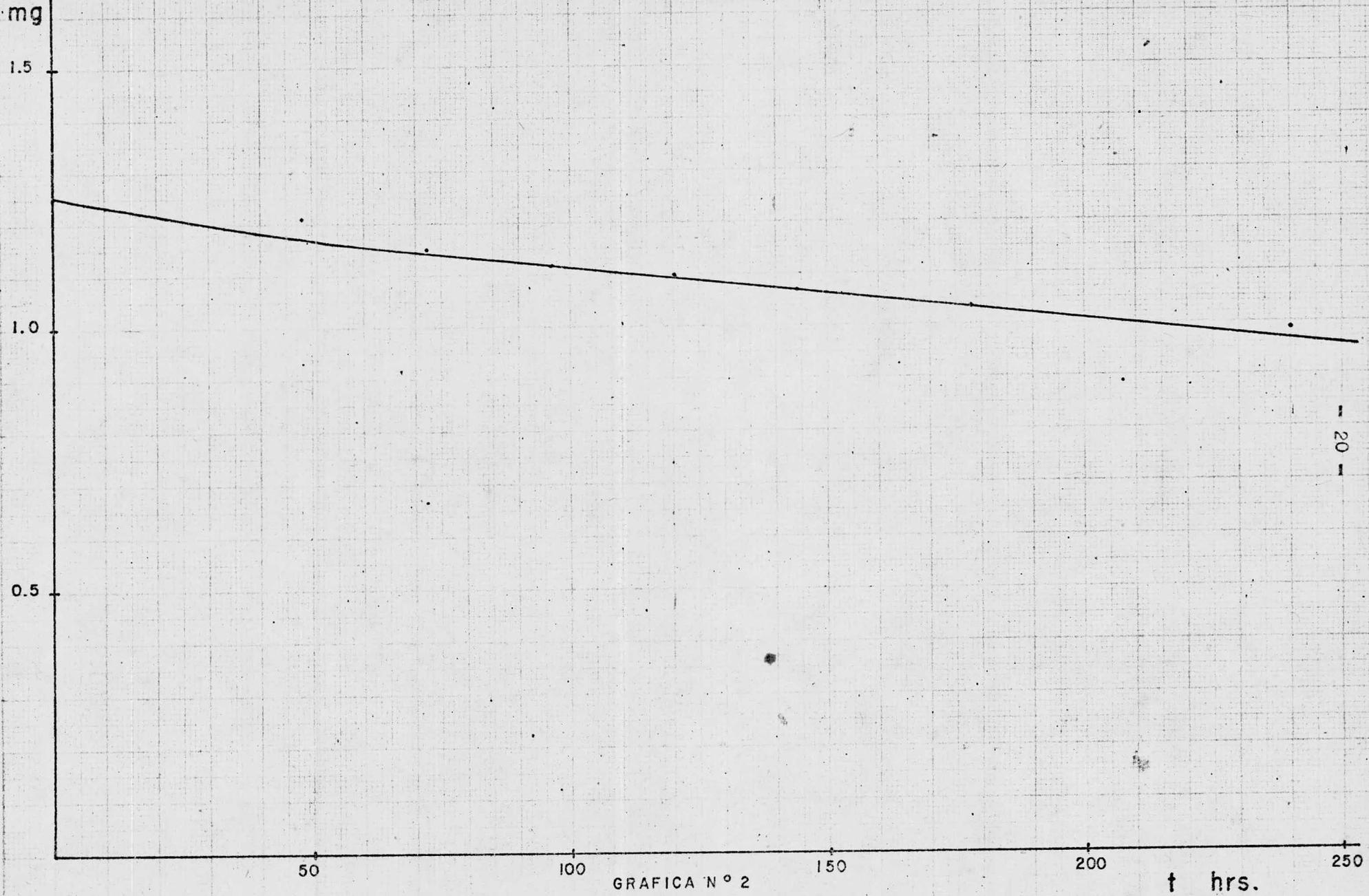
En las gráficas 5 y 6 se encuentra la comprobación para el modelo cinético propuesto, el cual no cumple la condición de obtener una línea recta de pendiente $-k_1$; por lo tanto se propone el modelo cinético para una reacción de 2° orden del tipo I (13)



cuya ecuación es:

$$-dC_A = k_2 C_{A_0}^2 \quad (6)$$

integrando



GRAFICA N° 2

POLVO DE MALATHION AL 25 % TRATADO TERMICAMENTE A 50 °C .

Co

mg

T = 75°C

1.5

1.0

0.5

50

100

150

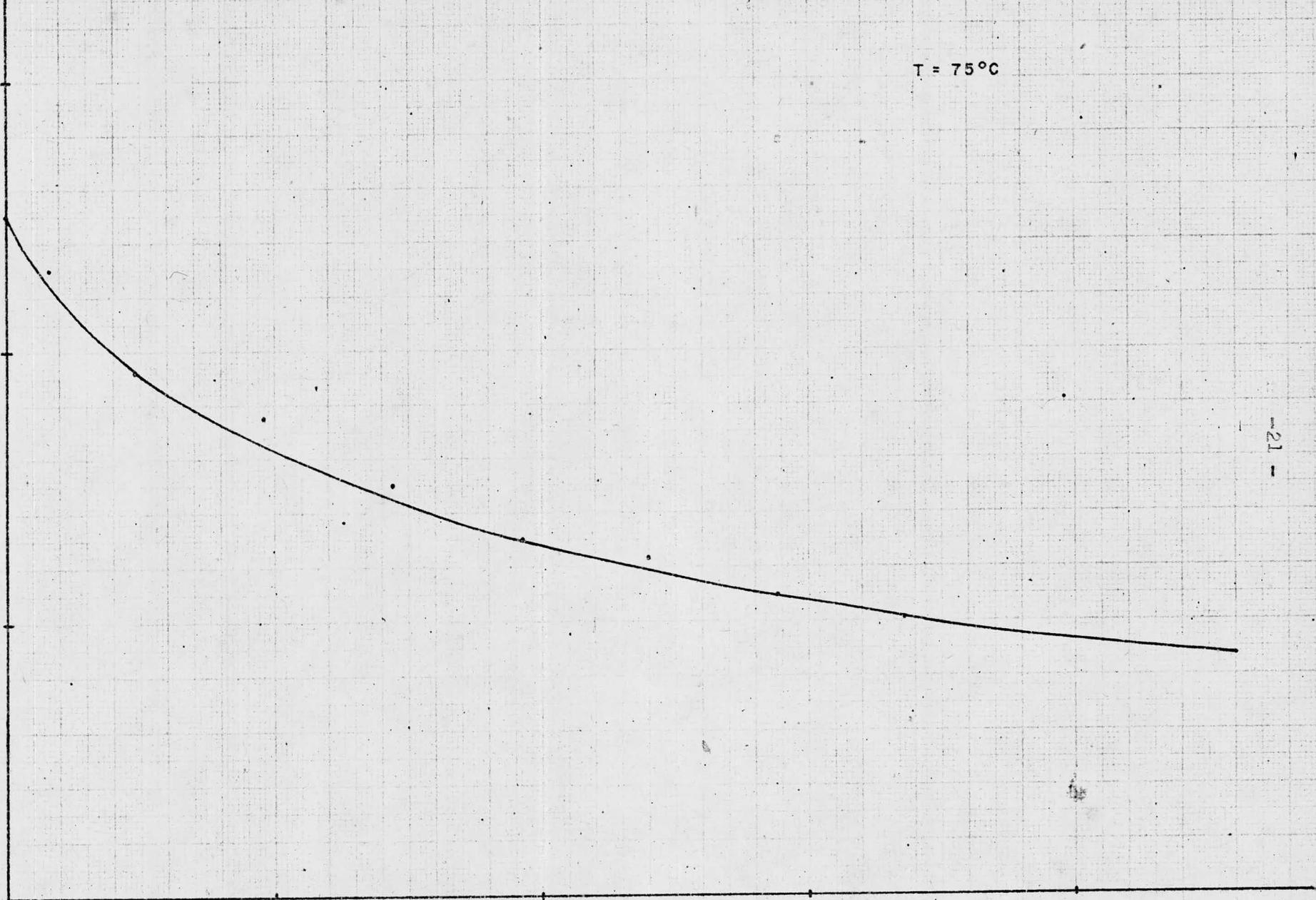
200

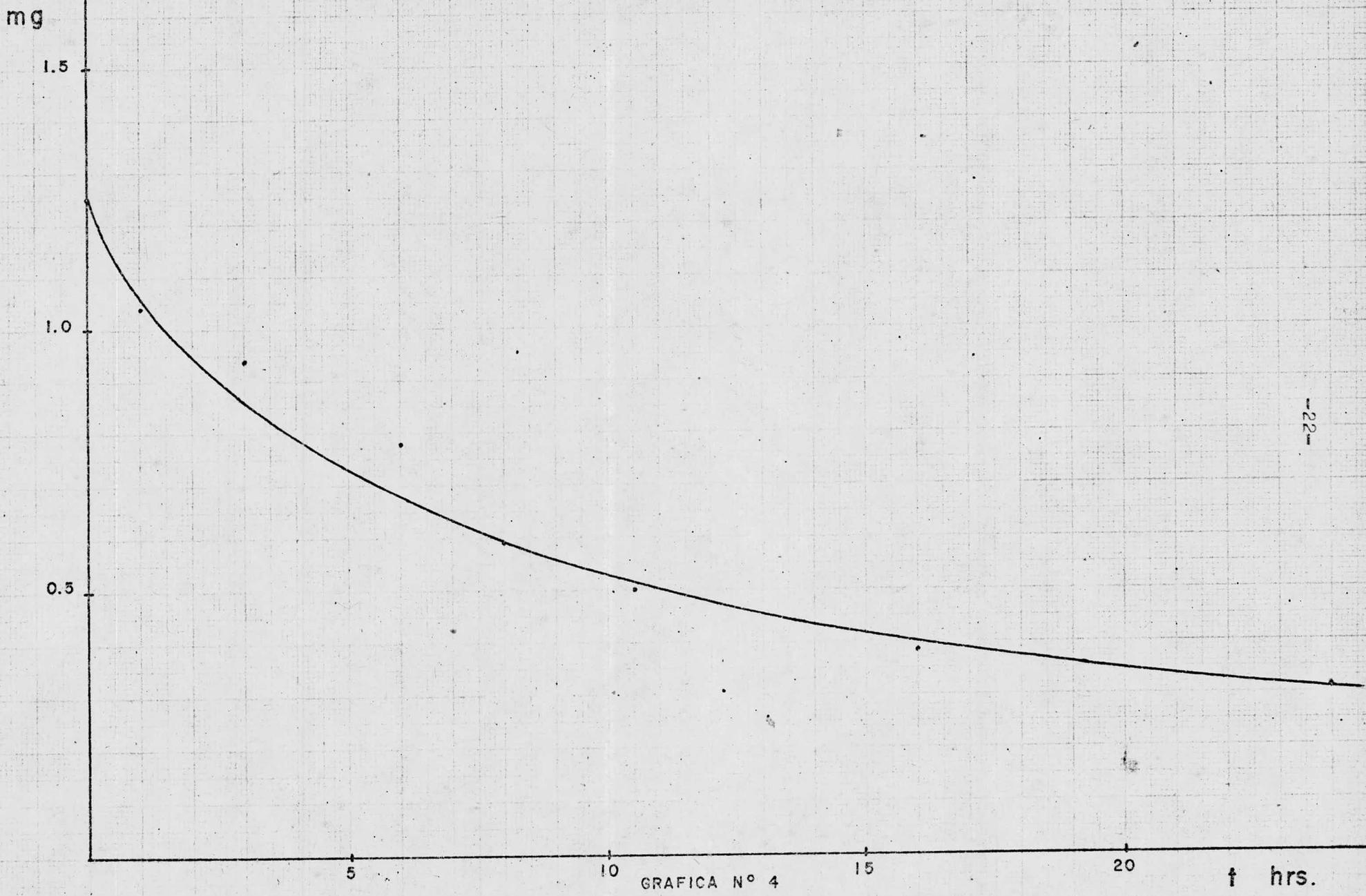
t hrs.

GRAFICA N° 3

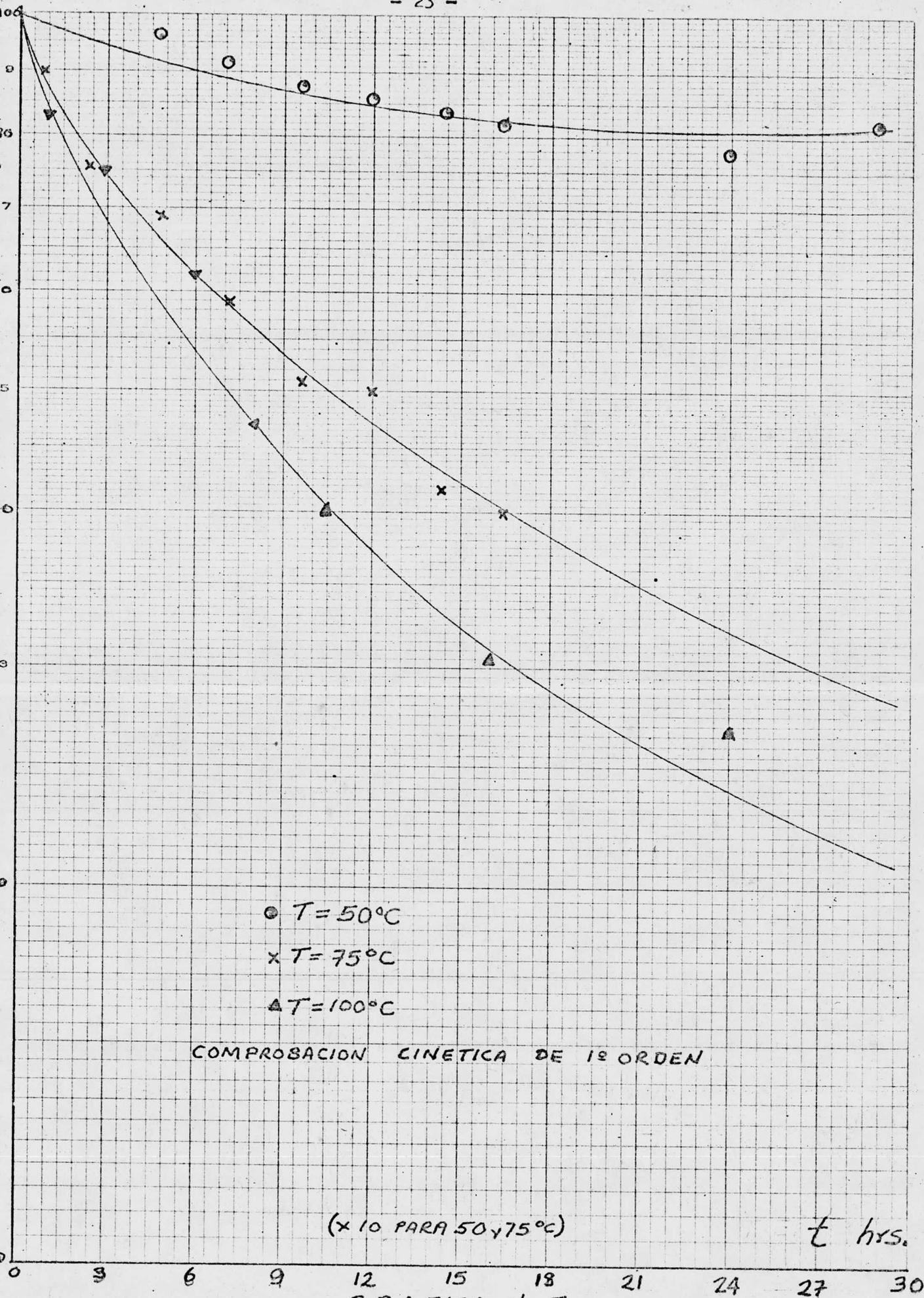
POLVO DE MALATHION AL 25% TRATADO TERMICAMENTE A T = 75°C .

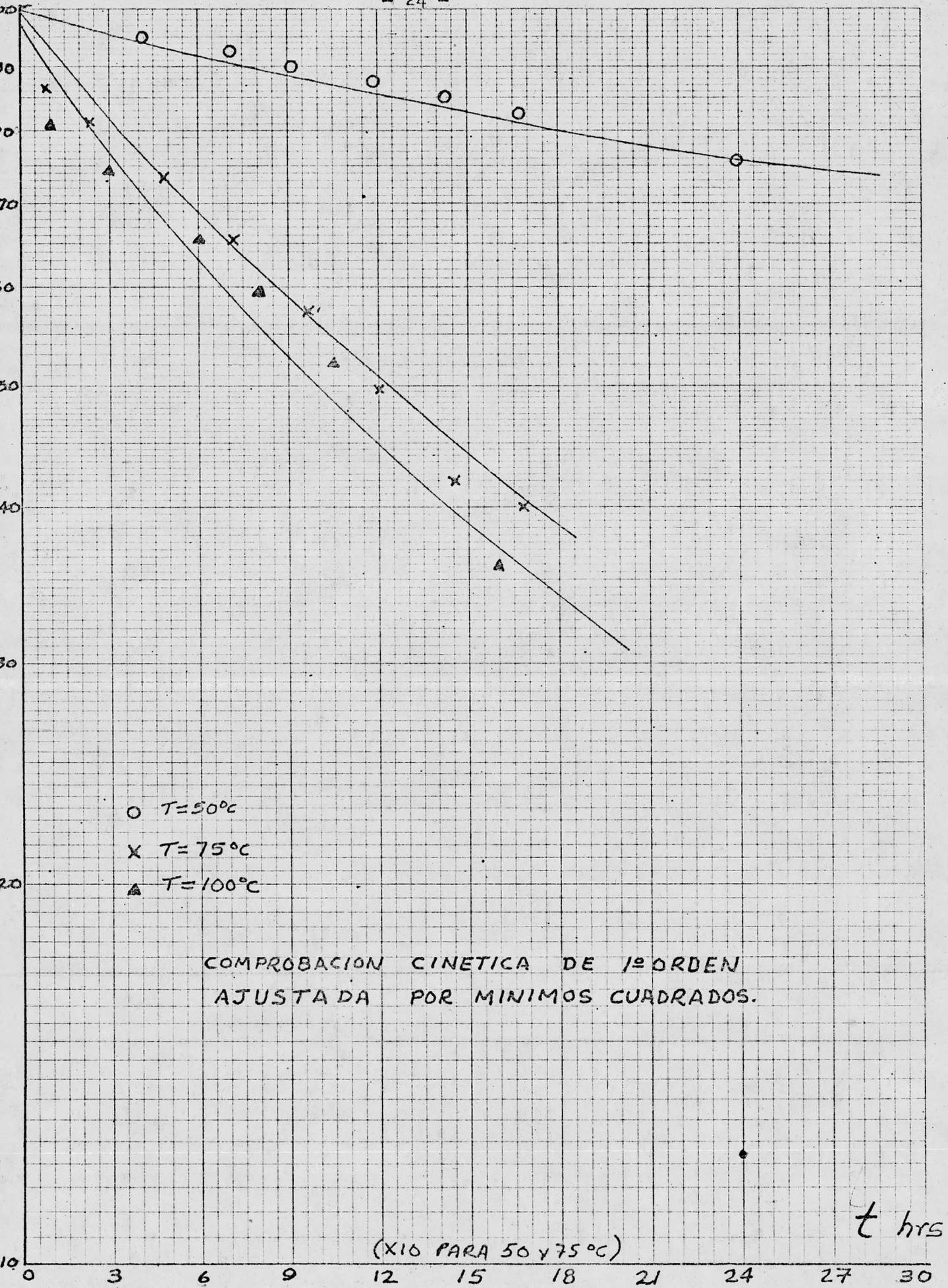
-21-





GRAFICA N° 4
POLVO DE MALATHION AL 25 % TRATADO TERMICAMENTE A 100 ° C .





GRAFICA No. 6

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 \int_0^t dt \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t \quad (8)$$

multiplicando por C_{A_0}

$$1 - \frac{C_{A_0}}{C_A} = k_2 C_{A_0} t \quad (9)$$

donde:

$$\frac{C_{A_0}}{C_A} = k_2 C_{A_0} t + 1 \quad (10)$$

En las gráficas 7, 8 y 9 se encuentra la comprobación para el modelo cinético, el cual es satisfactorio, debido a que es una recta con pendiente $k_2 C_{A_0}$ por lo tanto la descomposición térmica del malathion obedece un modelo cinético de una reacción de 2° orden:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 C_{A_0}^2 \quad (11)$$

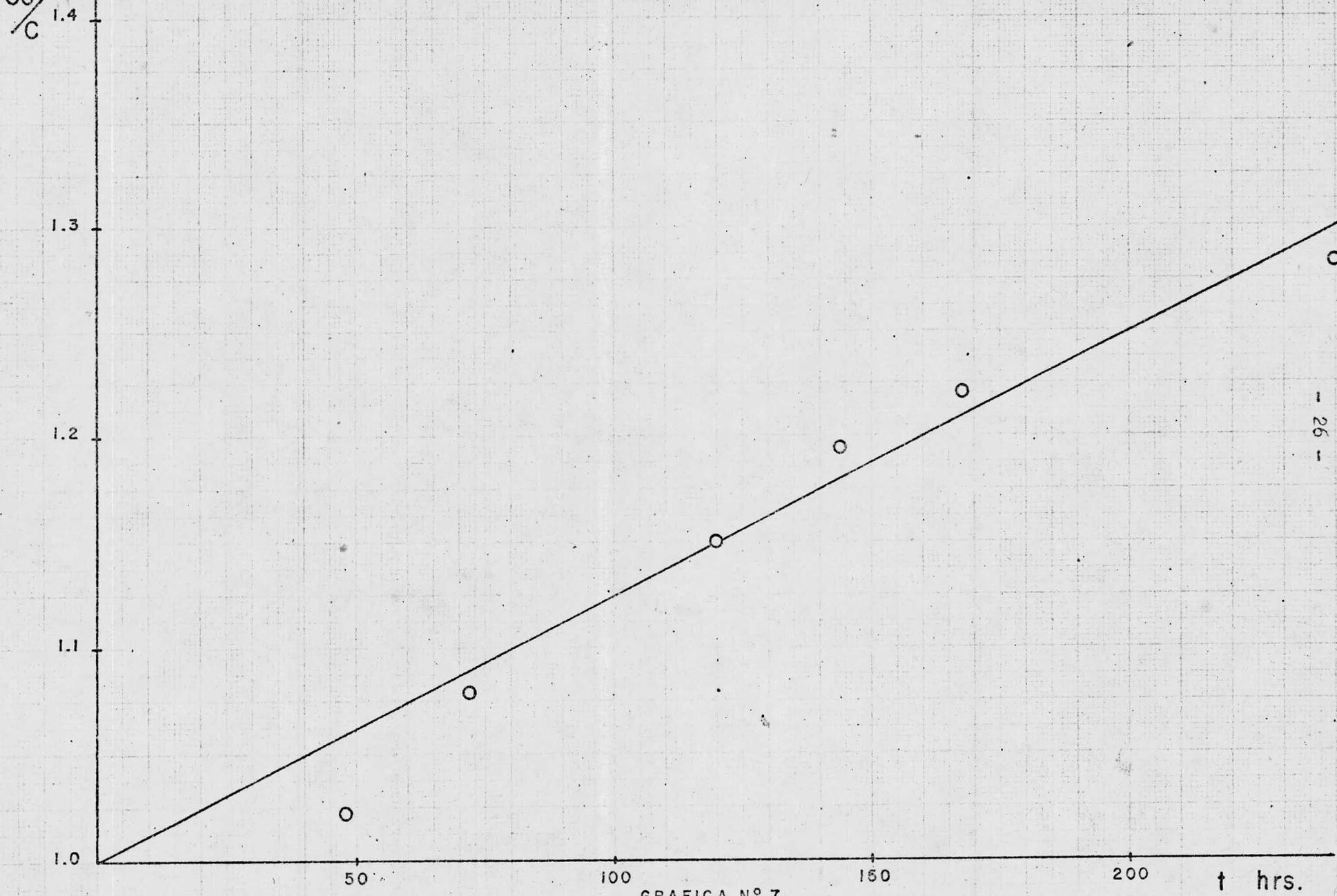
Además se calculó la energía de activación E_a para la reacción de segundo orden utilizando la Ley de Arrhenius (15).

$$k_2 = A_0 e^{-E_a/Rgt} \quad (12)$$

donde $A_0 = k_0$

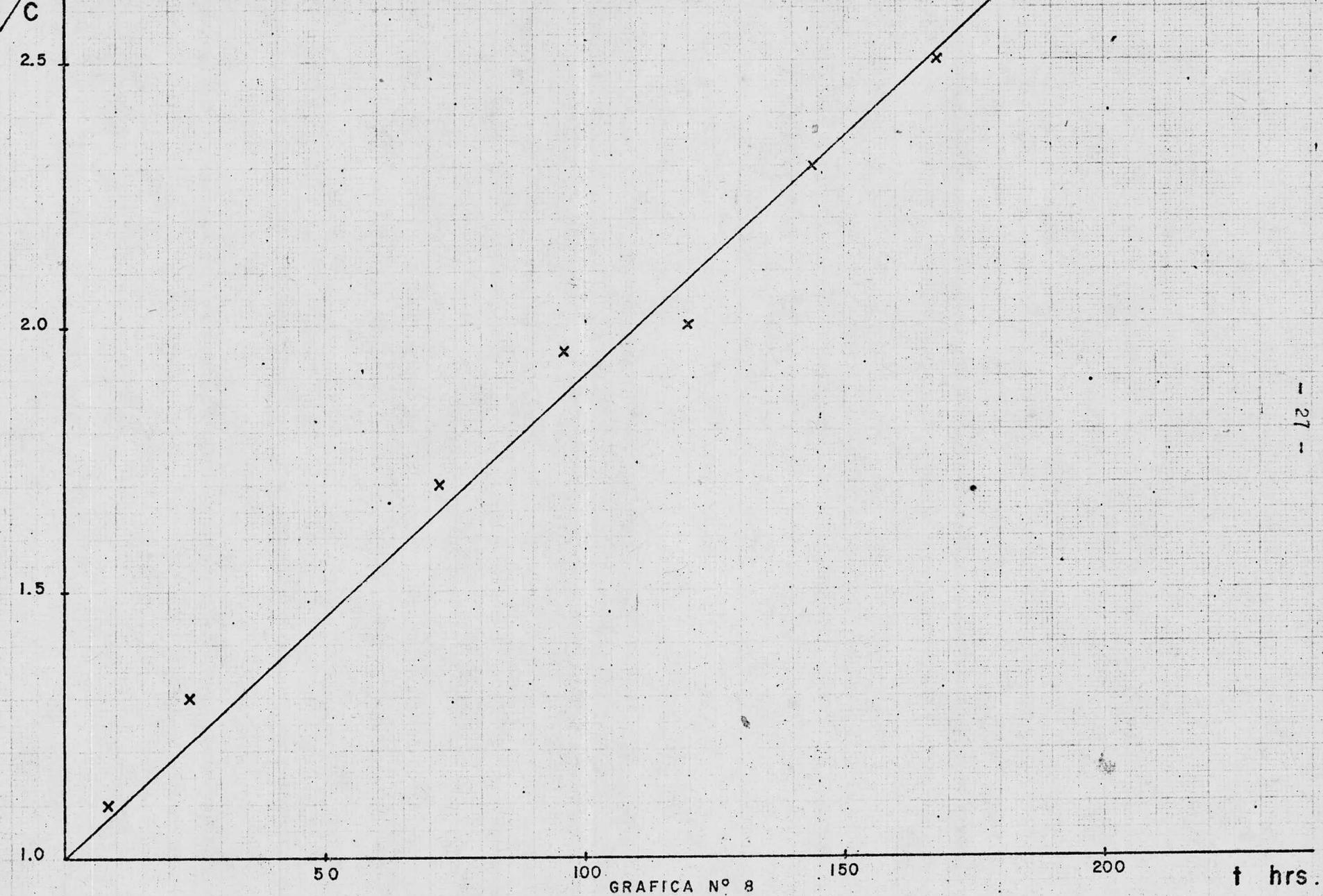
En la gráfica 10 se encuentran reportados los valores de las tablas del apéndice B, la recta obtenida tiene una pendiente igual a $-E_a/Rg$, la energía de activación para esta reacción es de 23.3 k cal/ g mol y el factor frecuencia k_0 de la ecuación 12 es $3.78 \times 10^8 \text{ mg}\cdot\text{seg}^{-1}$ cuyos cálculos se encuentran en el apéndice B.

De acuerdo con lo anterior se observa una descomposición del malathion por acción del calentamiento (50, 75 y 100°C) con esta evidencia se determinaron los



GRAFICA N° 7

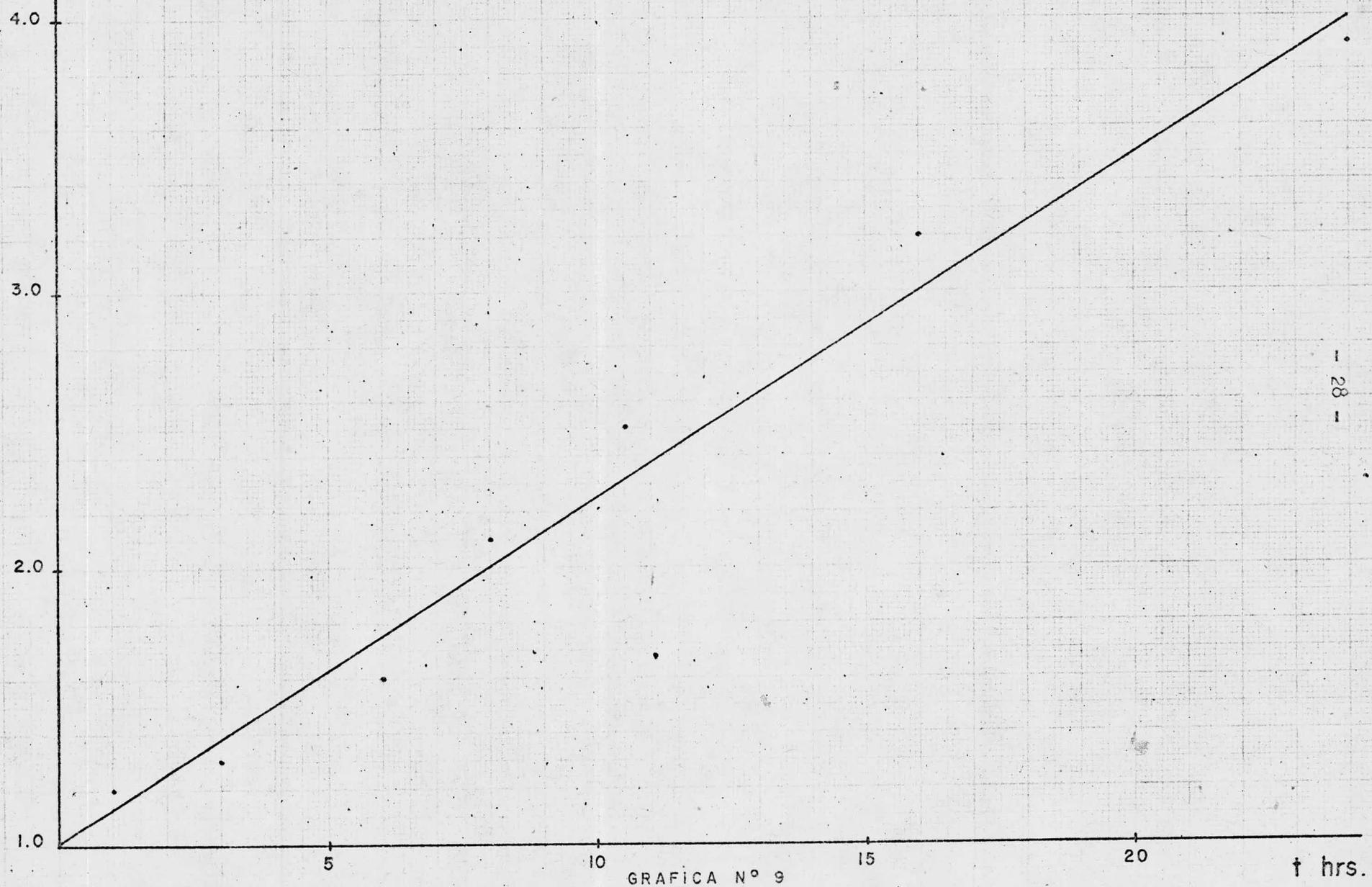
COMPROBACION CINETICA DE 2° ORDEN PARA POLVO DE MALATHION AL 25% A 50°C .



GRAFICA Nº 8

COMPROBACION CINETICA DE 2º ORDEN PARA POLVO DE MALATHION AL 25% A 75° C .

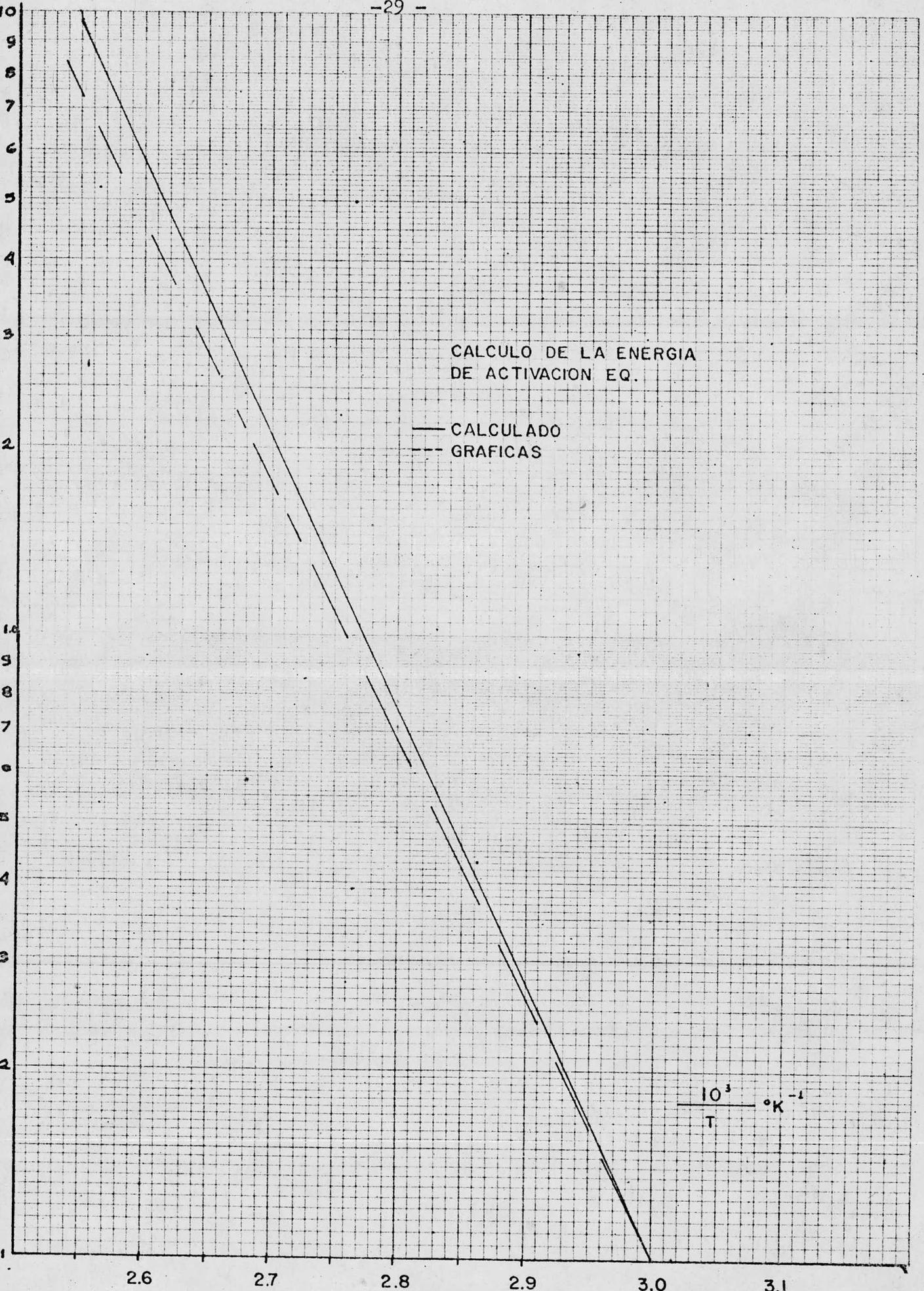
7C



- 28 -

GRAFICA N° 9

COMPROBACION DE LA CINETICA DE 2° ORDEN PARA POLVO DE MALATHION AL 25 % A T = 100 ° C .



GRAFICA No 10

productos de descomposición utilizando la espectrofotometría de I.R. cuya técnica se describe anteriormente.

Las muestras de malathion al 25% sobre polvo seco se trataron térmicamente a 100°C y 150°C y se obtuvieron espectros I. R. del malathion standard (gráfica 11), del malathion al 25% a 100°C (gráfica 12) y del malathion al 25% en polvo a 150°C (gráfica 13).

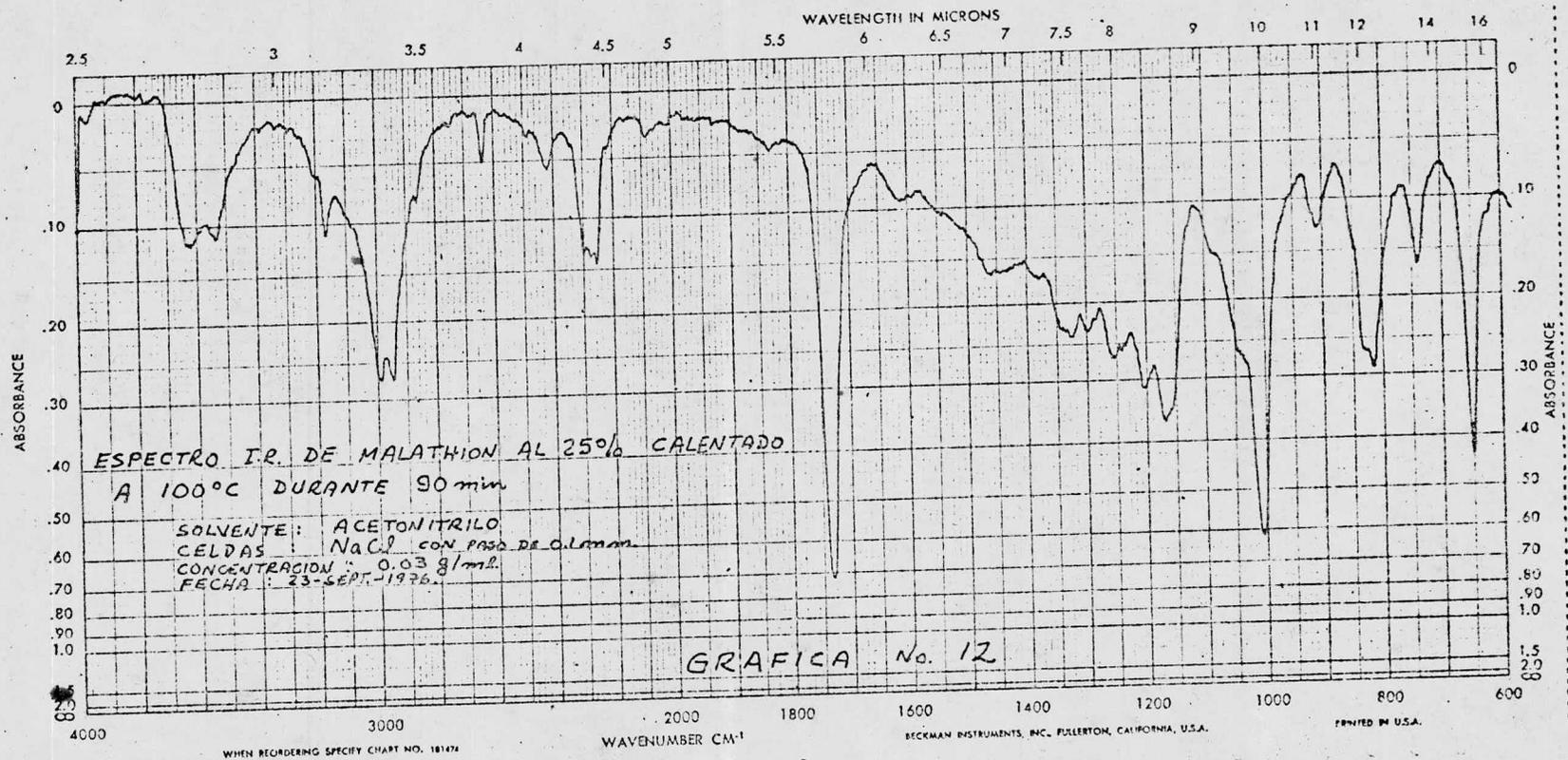
El espectro I. R. de malathion standard se identificó basándose en las consideraciones de Upham (9) y Balueja et al (8), siendo las bandas fundamentales las siguientes:

GRUPO	BANDA DE ABSORCION cm^{-1}
P = S	650
P - S - C	820
P - O - C	1010
P = O	1250
C = O	1725
CH ₃ δ	2990
CH ₂	3000

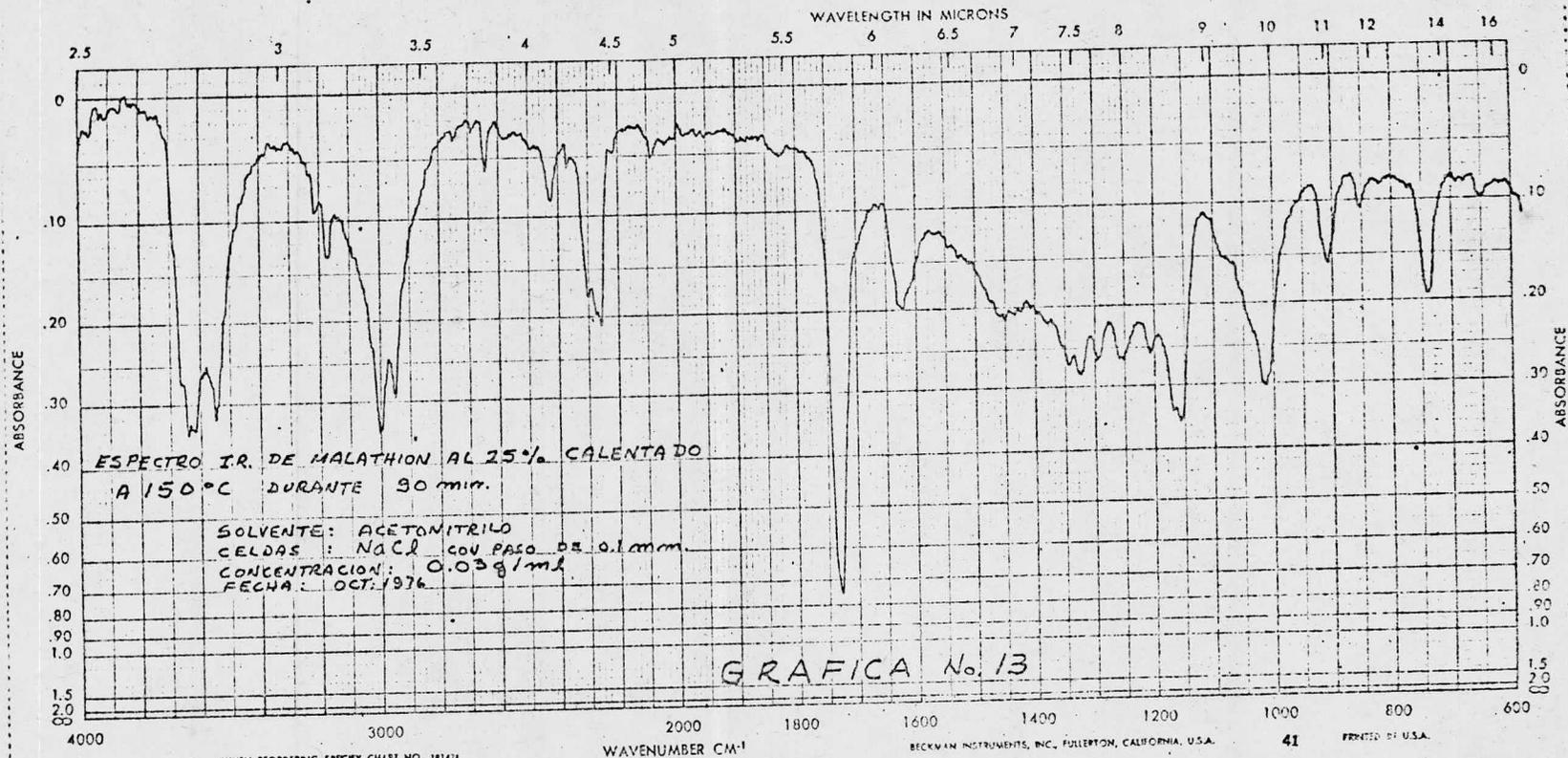
Además observando el espectro I.R. aparecen otras bandas de absorción fundamentales que se identificaron de acuerdo con Bellamy (14) y Colthup, Norman B (15) y son las siguientes:

GRUPO	BANDA DE ABSORCION cm^{-1}
C = C	735
RCH = CH ₂	900
R - CO - O - R	1150 - 1200
$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{O}:\text{O} \end{matrix}$	1300 - 1320
CH ₃ O	1450
C - C = N	2250
RR' P(S) SH	2410
P - S - H	2640

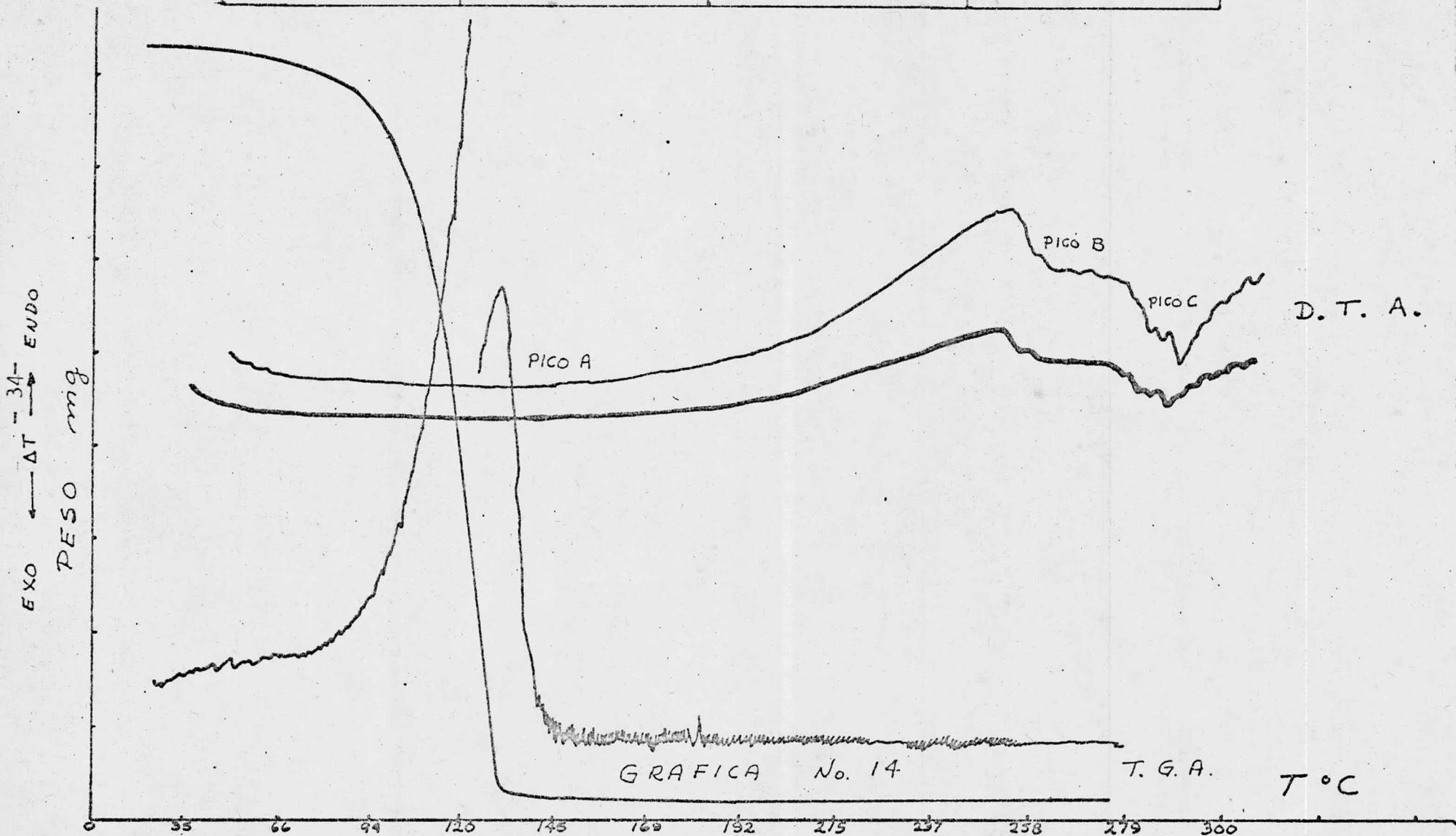




32

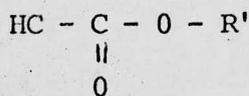
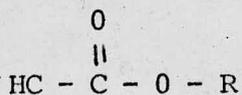


MUESTRA: MALATHION AL 25% POLVO SECO	T- AXIS ESCALA, °C/in 50 y 0.2 VEL. PROG. °C/min 10 y 20 CALENTAMIENTO	D.T.A. ESCALA °C/in 1 y 0.5 REFERENCIA: Al ₂ O ₃	T.G.A. ESCALA, mg/in 1.0 TIEMPO CONST. seg 1.0 dy (mg/min)/in VARIA
ATM: OXIGENÓ			
OPERADOR: RAEO-AZUMOSA.			

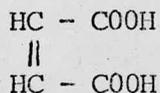


MUESTRA	T - AXIS	T. G. A.
POLVO DE MALATHION AL 25%	ESCALA, °C/in 50	ESCALA mg/in 1.0
	VEL. CALENT. °C/min 10	Supresión, mg 1.5
ATM.: NITROGENO	CALENTAMIENTO	TIEMPO CONST., seg. 1.0
PESO: 3.9 mg		dy (mg/in)/in 0.1
OPERADOR: Razo-Azomosa.		



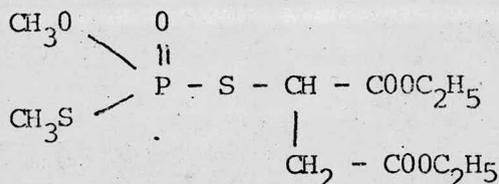


debido a que hay bandas de absorción entre $1150 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ que son características del grupo $=\text{CH} - \text{C}=\text{O} - \text{R}$ y bandas de absorción a 735 y 900 cm^{-1} para grupos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{RCH}=\text{CH}_2$, además, posiblemente la presencia del ácido maleico, ó algún compuesto similar.



por la presencia del grupo $\text{C}=\text{O}$ correspondiente a bandas de absorción de $1300 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ y del grupo $=\text{CH} - \text{C}=\text{O}$ (Maleatos) cuya banda de absorción aparece de $1150 - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

La presencia del grupo $\text{P} = \text{O}$ en el malathion standard es característica del isómero tiol.



Las siguientes bandas de absorción:

Banda de Absorción
1380 cm^{-1}
1510 cm^{-1}
1820 cm^{-1}
2070 cm^{-1}

Son vibraciones de las bandas de absorción fundamentales, identificadas por medio de un programa de computación SUMA, desarrollado específicamente para el caso, que se presenta en el apéndice C. Por medio de este programa, se identificaron los SUMMATION BANDS (vibraciones de las bandas de absorción fundamentales) y con este se comprobó que las bandas de absorción identificadas anteriormente son las fundamentales del espectro I.R. de malathion standard.

INTERPRETACION DE LA GRAFICA No. 13

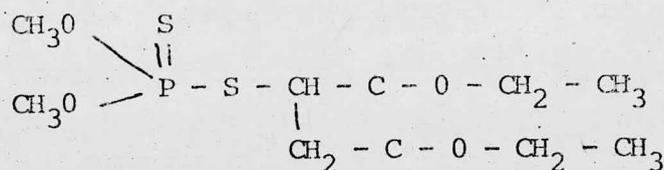
Esta gráfica corresponde al espectro I.R. de malathion al 25% en polvo a una $T = 150^{\circ}\text{C}$ (Temperatura del tratamiento térmico de la muestra), tomando como referencia lo expuesto por Upham (9), Balueja et al (8) y Colthep, Nor Man B (15), las bandas de absorción fundamentales son:

GRUPO	BANDA DE ABSORCION cm^{-1}
P = S	650
P - S - C	850
P - O - C	1015
C = O	1730
CH ₃ , CH ₂	2970 - 3000
C = C	740
RCH - CH - R	910
=CH - COOR	1160 - 1210
P = O	1260
CH ₃ - O	1460
C - O:O	1625
O	
C - C =	2250
RR'P(S)-SH	2420
P - S - H	2640
-CH ₂ - OH	3160 - 3630

Las bandas de absorción siguientes:

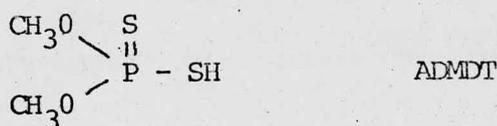
GRUPO	BANDA DE ABSORCION cm^{-1}
P = S	650
P - S - C	850
P - O - C	1015
C = O	1730
CH ₃ - O	1460
CH ₃ , CH ₂	2970 - 3000

Son las correspondientes a la estructura del malathion:

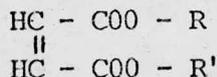


El solvente utilizado para la extracción es el Acetonitrilo CH₃CN, en el espectro I.R. aparece una banda de absorción a 2250 cm^{-1} , que es la correspondiente a un alquil-nitrilo o similar a la estructura del Acetonitrilo.

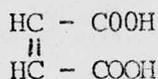
Las bandas de absorción a 2410 cm^{-1} y 2640 cm^{-1} corresponden a los grupos RR'P(S)SH y P - S - H respectivamente, por lo tanto es evidente la presencia del ácido Dimetilditiofosfórico ADMDT en los productos de descomposición.



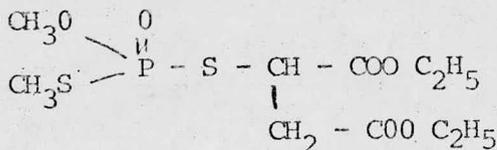
El maleato fue identificado por las bandas de absorción de 1150 - 1200 cm^{-1} son características del grupo = CH - COOR y las de 740 y 910 cm^{-1} del grupo RCH = CH - R



Debido a la banda de absorción de $1300 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ característico del grupo carboxil-ionizado $\text{C}=\text{O}:\ominus$ es evidente la presencia del ácido maleico, ó algún grupo orgánico similar.



Además, es posible tener como contaminante el isómero tiol:



por la banda de absorción a 1260 cm^{-1} correspondiente al grupo $\text{P} = \text{O}$. Otras bandas de absorción que no aparecían en el espectro de malathión standard (gráfica 11) y que se absorben de $3160 - 3630 \text{ cm}^{-1}$ son las correspondientes a grupos OH^- y $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ por lo tanto es posible la presencia de alcoholes de más de un átomo de carbono como producto de la descomposición del malathion.

Las bandas de absorción a $1300, 1330, 1340$ y 1375 cm^{-1} son vibraciones de las bandas fundamentales, fueron identificadas por medio del programa de computación SUMA (apéndice C) que confirma que la identificación efectuada corresponde a bandas de absorción fundamentales del espectro infra-rojo de malathion.

La gráfica No. 14 es el termograma TGA y DTA para el malathion técnico en una atmósfera de oxígeno, el DTA muestra 3 picos exotérmicos, el pic A correspondiente al Intervalo de temperatura de $60 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ y es la descomposición del malathión, los picos B y C corresponden a la descomposición de los productos de reacción del malathion técnico a 260°C y 288°C respectivamente. El TGA nos muestra solo un escalón de pérdida de masa produciéndose la descomposición entre 60 y 250°C .

La gráfica No. 15 es el termo grama TGA de polvo de malathion al 25% en

en atmósfera de Nitrógeno, en la gráfica se aprecian dos picos, el pico A se produce a 200°C indicando la descomposición total del malathión y el pico B a 250°C indica la descomposición de productos de reacción, siendo el intervalo de reacción de descomposición de 150°C a 220°C.

El TGA del polvo de malathión en atmósfera de oxígeno (gráfica No. 16) presenta mas claramente las dos descomposiciones, la primera es la más interesante y es la descomposición del malathion y la segunda es una descomposición secundario correspondiente a los productos de reacción del malathion.

El modelo cinético obtenido se compara con los datos reportados por Yost et al (3), obteniéndose el valor de $k_2 = 3.93 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{hr}^{-1}$ a 25°C de la ecuación de Arrhenius y con este valor los % de Malathion a diferentes tiempos (Tabla No. I)

T, meses	0	0.5	1.0	1.5	3.0	6.0	9.0	10.0
% Malathion	5.2	3.8	2.1	1.6	0.95	0.55	0.38	0.3
% Malathion*	5.2	---	---	---	---	3.1	2.0	---

* Reportado por Yost et al (3) en 1955

TABLA No. I

Estos valores se representaron en la gráfica 17, donde se observa una descomposición mas drástica con el modelo cinético de una reacción de segundo orden.

Los datos reportados por Konrad et al (1) que se encuentran representados en la gráfica 18, se compararon con los datos obtenidos para una reacción de primer orden (gráfica 5 y 6), observándose que estos no se ajustan al modelo cinético de una reacción de primer orden, además en la gráfica 18 se observa que los valores iniciales no corresponden a 100% de malathion en las muestras.

ESTRA	X AXIS	Y AXIS
10 DE MALATHION AL 25%	TEMP. ESCALA: 50 °C/in	ESCALA: 0.5 mg/in
: OXIGENO	VEL. CALENTAMIENTO: 10 °C/min	dY (mg/min)/in. 0.1
: 3.90 mg	TIEMPO CONSTANTE: 1 seg.	
	OPERADOR: RAZO-AZOMOSA.	

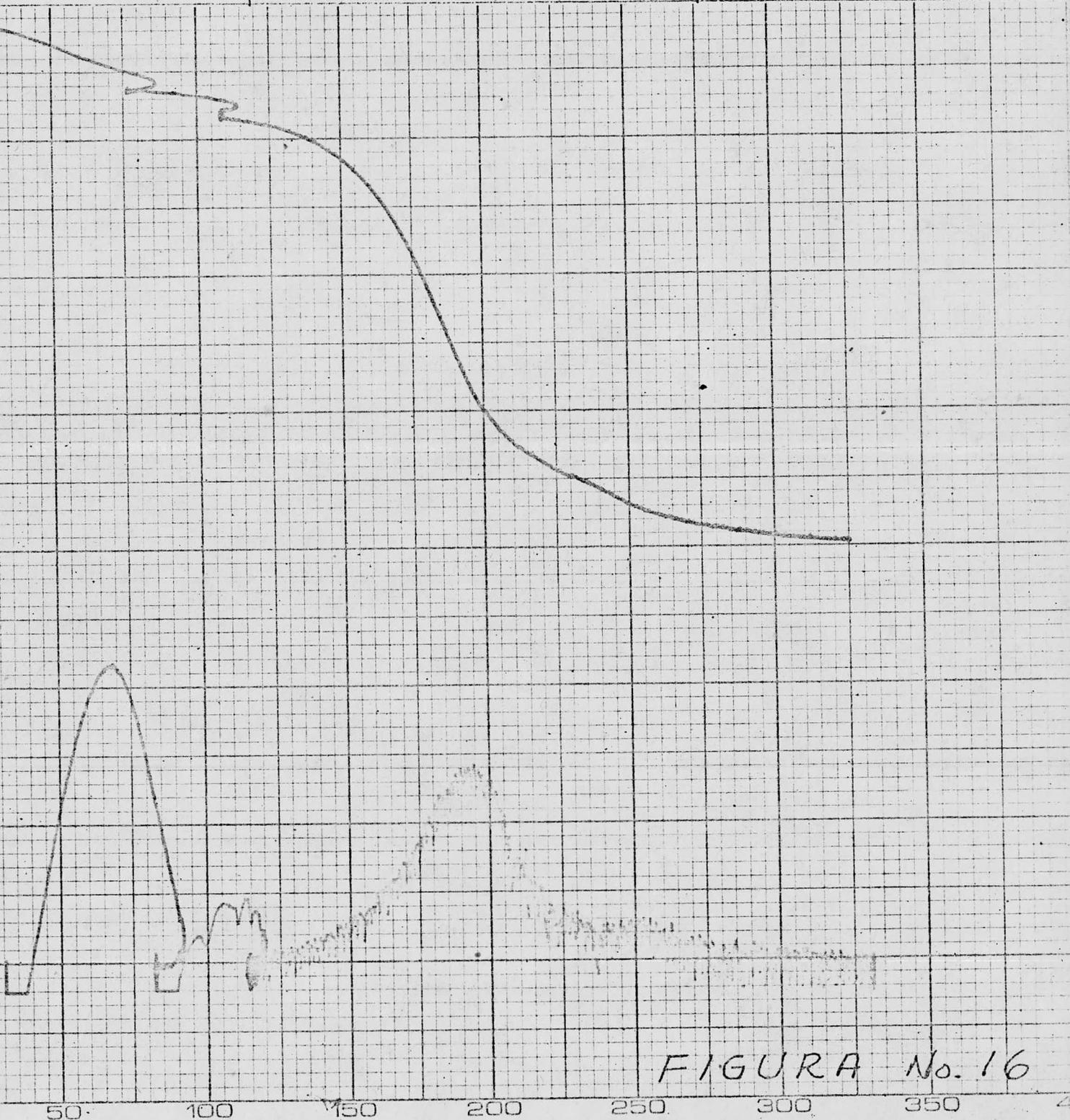
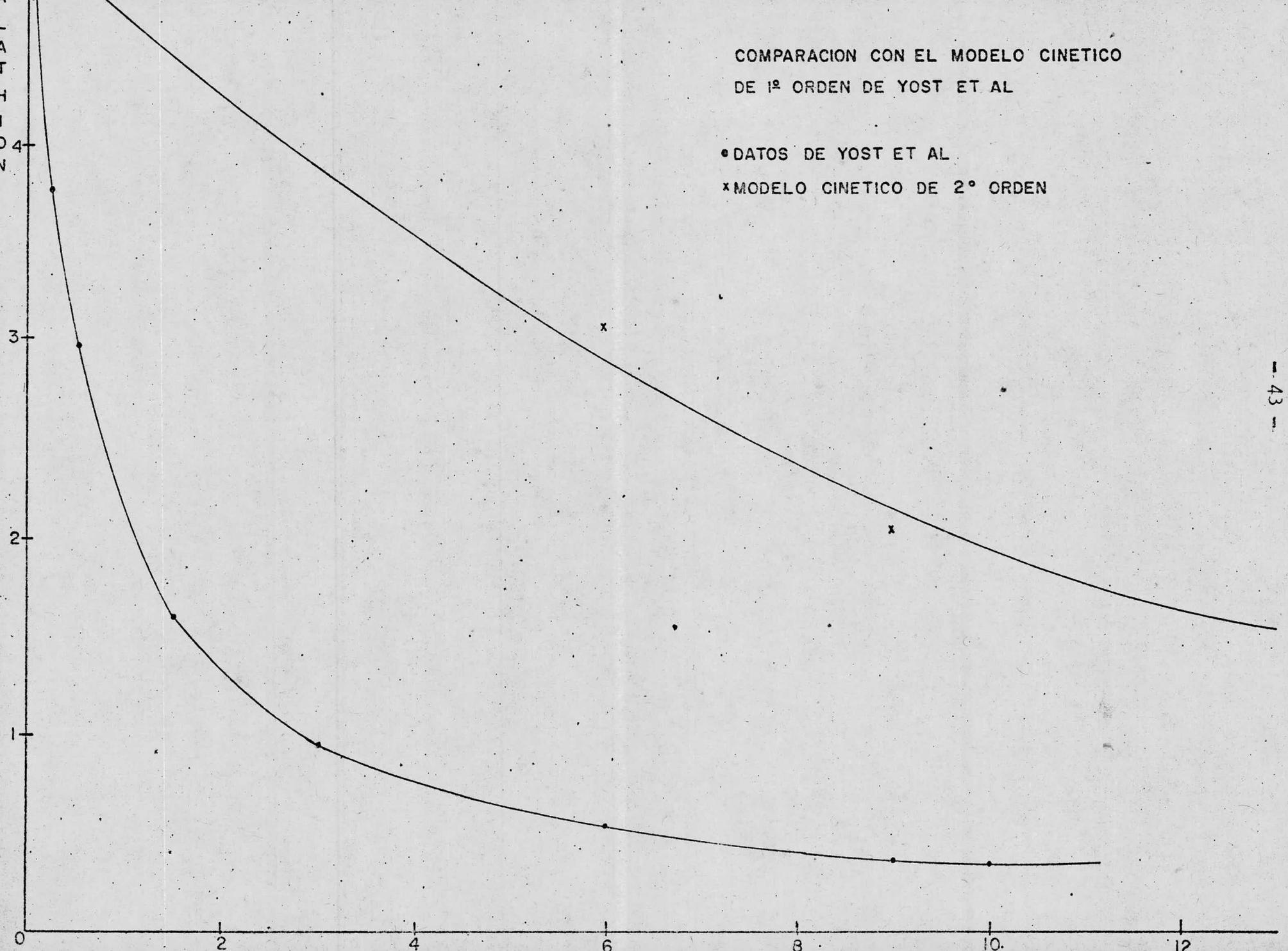


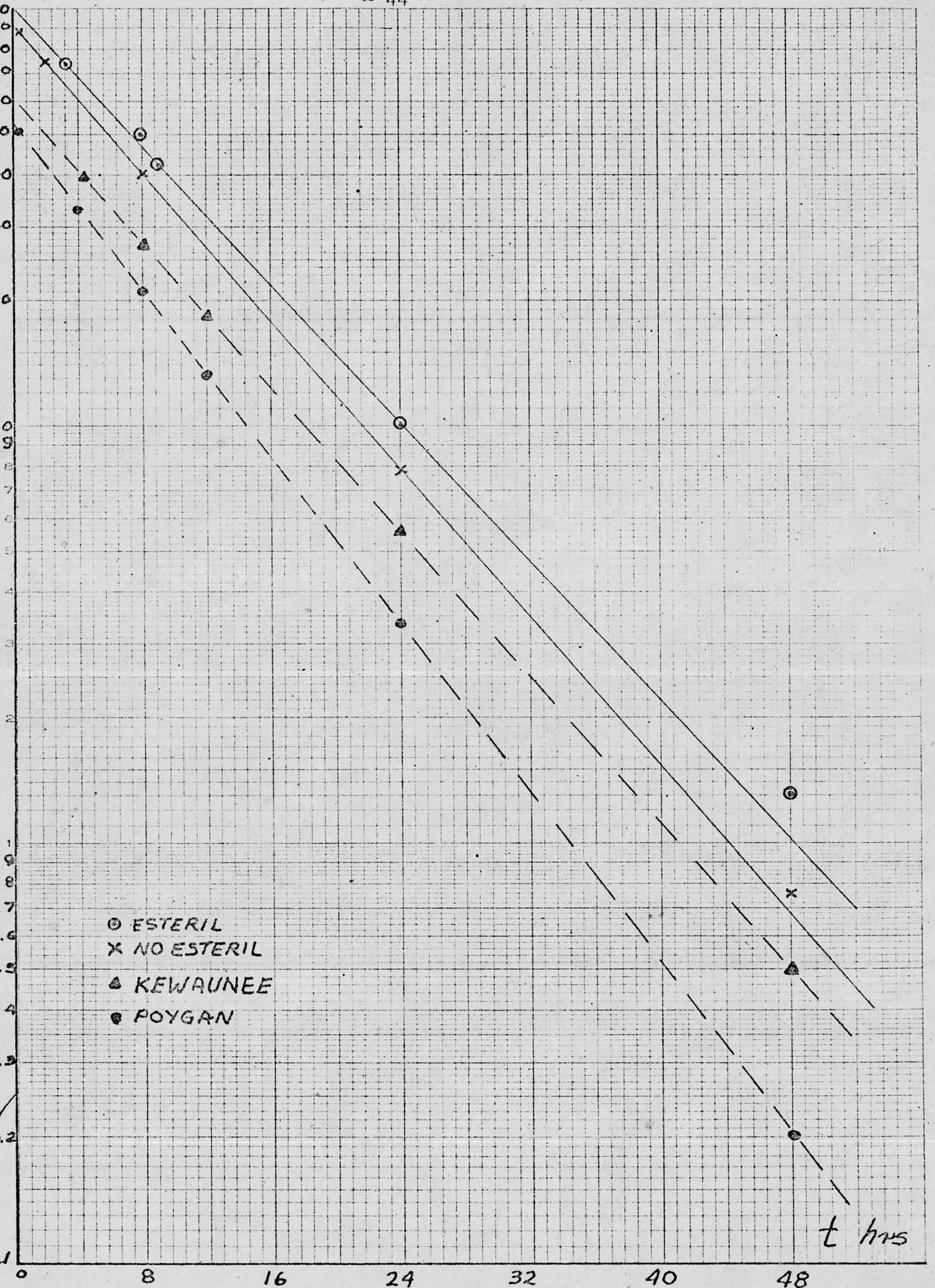
FIGURA No. 16

COMPARACION CON EL MODELO CINETICO
DE 1º ORDEN DE YOST ET AL

• DATOS DE YOST ET AL

* MODELO CINETICO DE 2º ORDEN





CONCLUSIONES:

A partir de los resultados obtenidos, los cuales se presentaron y discutieron en el capítulo anterior, podemos obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- La descomposición del Malation formulado al 25% con una arcilla tipo atapulgita como soporte, sigue una ecuación cinética de segundo orden con respecto a la concentración de malatión.
- 2.- La energía de activación para el proceso de descomposición es de 23.3 Kcal/g mol y el factor de frecuencia para la ecuación de Arrhenius es $k_0 = 3.78 \times 10^8 \text{ mg-seg}^{-1}$.
- 3.- Con el modelo cinético obtenido, se construyó una curva de descomposición a 25°C para compararla con los resultados publicados por Yost en 1955, encontrándose que nuestro modelo predice una degradación más drástica como puede observarse en la gráfica 17. Esta diferencia puede deberse a la naturaleza de la arcilla utilizada en cada caso, puesto que la única información que proporciona Yost es en el sentido de que utilizó arcilla tipo attapulgita, y es de esperarse que el "Tekies" ligero utilizado en este trabajo posea una mayor acidez. Sin embargo, consideramos que nuestros resultados deben ser más realistas, pues es un hecho conocido que las formulaciones sólidas de Malatión se degradan rápidamente.
- 4.- Cabe hacer notar que Harvey et al (5) encontraron que el Guthion (otro plaguicida tiofosforado), también se descompone siguiendo una ecuación cinética de segundo orden, aún cuando sus estudios fueron realizados para formulaciones líquidas. En nuestro caso la dependencia con respecto a la concentración al cuadrado, indica la interacción de dos moléculas de Malathion adsorbidas sobre la superficie del sólido, lo cual es más plausible que una

descomposición uni-molecular lo cual daría una cinética de -- primer orden como reporta Konrad (1) en sus estudios de degradación de malatión en diversas tierras de cultivo.

5.- Por lo que respecta al mecanismo de descomposición, los resultados del estudio con espectrometría infra-roja indican que -- los productos de descomposición son los siguientes:

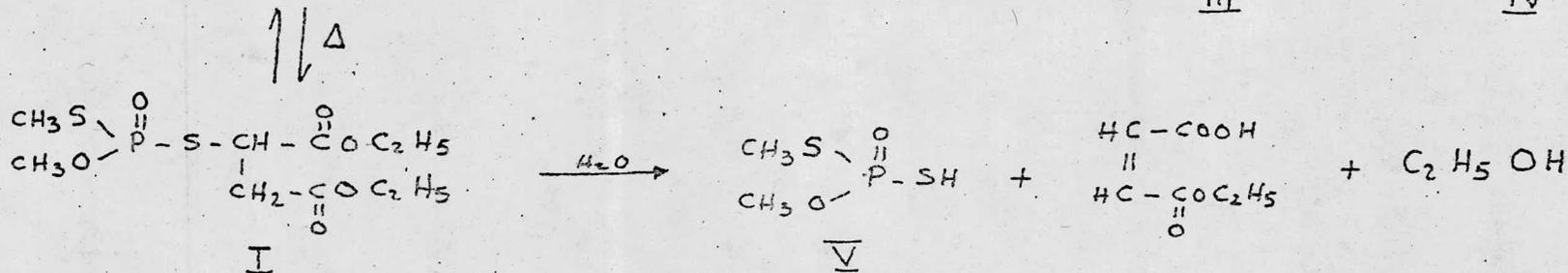
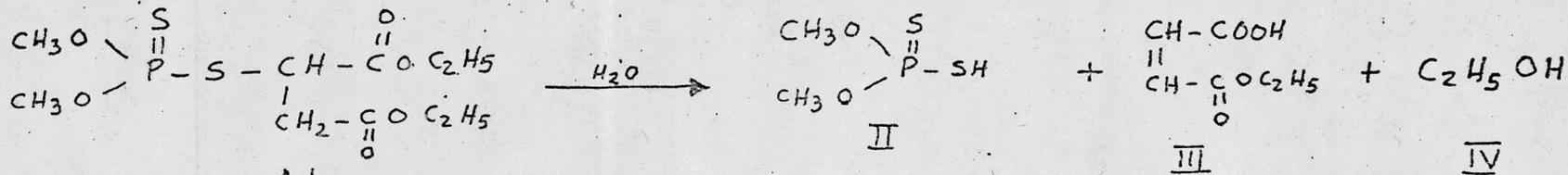
Acido Dimetil Ditioposfórico (ADMDT)
Maleato de Etilo
Isomero Tíol del Malathion
Alcoholes de más un carbono
Otros Maleatos.

6.- Los resultados del análisis térmico, indican que la descom-- posición debe producirse por un mecanismo catalítico, puesto que las muestras estaban "secas" y se observó descomposición -- tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante, por lo cual podemos descartar la posibilidad de hidrólisis común y corriente o de oxidación. En todo caso, podemos hablar de -- una hidrólisis catalizada.

Por otro lado, los termogramas indican la existencia de dos etapas en la descomposición, la primera de las cuales es al tamente exotérmica.

7.- Con base en la información anterior y revisando los mecanis-- mos propuestos anteriormente para hidrólisis y oxidación -- del malatión puro o formulado (1,3), nos permitimos propo-- ner el siguiente mecanismo para la descomposición del Mala-- tión formulado en arcillas tipo Attapulgita:

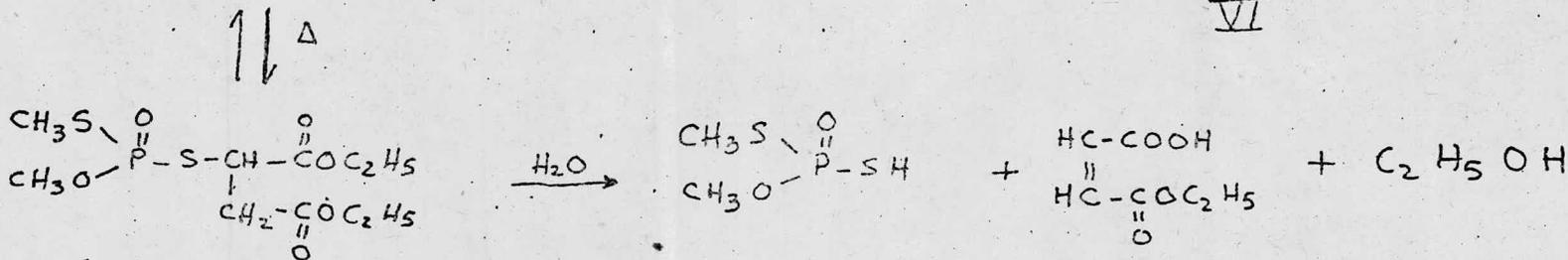
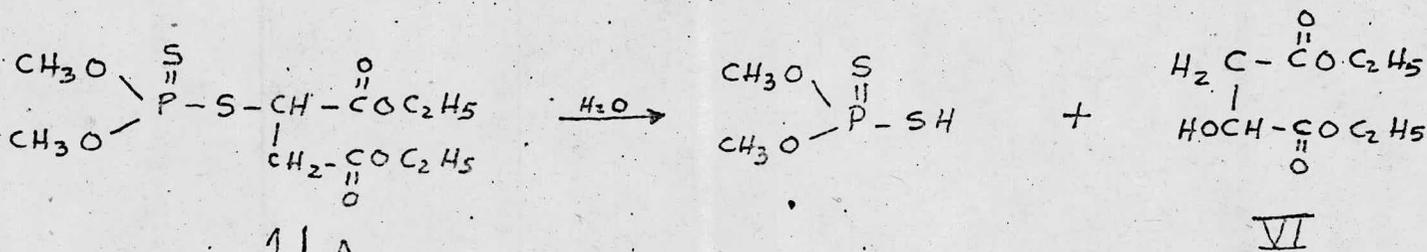
2



MECANISMO "A"

- 47 -

2



MECANISMO "B"

Estos mecanismos se proponen de acuerdo a los estudios de experimentación efectuados como la espectrometría de Infra Rojo.

Los productos de descomposición se enumeran y enlistan a continuación, además observamos concordancia de los mecanismos propuestos y la descomposición del malathión al 25% en polvo seco en atmósfera Inerte y Oxidante que se muestran en las gráficas 15 y 16 donde esta descomposición se lleva a cabo en 2 etapas:

Productos de descomposición.

- I) Isómero Tíol del malathión
- II) Acido Dimetil - Tiofosfórico
- III) Maleato de Etílo
- IV) Alcohol Etílico
- V)
- VI)

BIBLIOGRAFIA

- 1) Konrad et al, Soil degradation of malathion, a phosphoratioate Insecticide. Soil Sci. Amer. Proc. 33, 259-262. (1969)
- 2) Konrad et al, Soil degradation of diazinon, a phosphoratioate Insecticide, Agronomy Journal, 59, 591 - 594, Nov-Dec (1967)
- 3) Yost, Frederick and Migrdichian, Malathion Formulations, Agricultural Chemicals, 15 42-44-105, October (1955).
- 4) Razo, L. M. Asomoza M. Breve Introduccion al Análisis Térmico, Curso de Análisis Térmico U.A.M.-Iztapalapa, Abril (1975)
- 5) Harvey J., King G. and Young J., The descomposition of Guthion in N-Mehyl-2 Pyrrolidone and Butirolactone, Pesticidal formulations Research, 86, Amer. Chem. Soc. Pub. (1969)
- 6) Cowen, F. M., Citado en Faust, S.D. Suffet, I. H., Recovery, Separation and Identificación of Organic Pesticides from Natural and Potable Waters, Residue Reviews, 15, 44-116, (1966)
- 7) Melnikov, N. N., "Chemistry of Pesticides", Ia. ed. pp. 357-359 Springer-Verlag, N. Y. Inc. (1970), ibid pp 371-372; ibid pp 323-326.
- 8) Baluja, G. Castro, S. Franco, J. M., Murado. M. A., Resultados del Análisis de Malathion técnico por los Métodos colorimétrico, I. R. y Cromatografía gas líquido, A.T.A. 12 (4), 577-582, (1972).
- 9) Upham, S. D., Methods for determining Malathion, J. Ass. Off. Agr. Chem., 43, 360, (1960)
- 10) Norris, M. V., Vail, W. A., Averrell, R. P., Method for determining Malathion, J. Agr. Food Chem., 2, 570, (1954).
- 11) Ware, J. H., Methods for determining malathion, J. Ass. Off. Agr. Chem., 45, 529-530, (1962), Ibid, 44, 608-610, (1961).
- 12) Orloski, E. J., Determination of Malathion in formulations, J. Ass. Off. Agr. Chem., 47, 248-252, (1964).

- 13) Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics", 2a. Ed.,
Cap. 2 y 9, Mc Graw Hill, Kogakusha, LTD, (1970).
- 14) Bellamy, "Advances in Infrared Group Frecuencies,
Metheuen Co. LTD, (19).
- 15) Colthup, N. B., "Interpretation of infrared Spectra", 1a. ed.,
American Cyanamid Co., Am. Chem. Soc., Washington, D. C.,
(1974).

APENDICE "A"

CONCENTRACION mg	A B S O R B A N C I A		
	I	II	III
0.5	0.1330	0.1480	0.1540
1.0	0.3010	0.3090	0.3010
1.5	0.4620	0.4680	0.4490
2.0	0.6100	0.6020	0.6020
2.5	0.7440	0.7449	0.7440

DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACION DE

MALATHION

T A B L A N O . 1 .

Co=1.245 mg

TIEMPO	Hrs	A	C mg
0		0.3720	1.245
24		0.3720	1.245
48		0.3615	1.210
72		0.3467	1.150
96		0.3372	1.125
120		0.3306	1.100
144		0.3233	1.070
168		0.3142	1.040
240		0.2967	0.990

DATOS DEL TRATAMIENTO TERMICO DEL POLVO DE MALATHION
al 25% a 50°C

Co= 1.27 mg

TIEMPO	Hrs	A	C mg
0		0.3872	1.270
8		0.3372	1.150
24		0.2881	0.960
48		0.2636	0.875
72		0.2254	0.750
96		0.1972	0.650
120		0.1643	0.556
168		0.1520	0.510

DATOS DEL TRATAMIENTO TERMICO DE POLVO DE MALATHION
AL 15% A 75°C

Co=1.255 mg

TIEMPO	Hrs	A	C mg
0		0.3820	1.255
1		0.3098	1.040
3		0.2798	0.940
6		0.2254	0.780
8		0.1771	0.590
10:30		0.1518	0.500
16		0.1163	0.390
24		0.0969	0.320

DATOS DEL TRATAMIENTO TERMICO DE POLVO DE MALATHION
AL 25% A 100°C

Co=1.245 mg

TIEMPO	hrs	Co/C
0		1.000
24		1.000
48		1.020
72		1.080
96		1.130
120		1.150
144		1.190
168		1.220
240		1.280

DATOS PARA LA CINETICA DE 2o. ORDEN
T = 50°C
Co=1.27 mg

TIEMPO	Hrs	Co/C
0		1.000
8		1.100
24		1.300
48		1.450
72		1.700
96		1.950
120		2.000
144		2.300
168		2.500

DATOS PARA LA CINETICA DE 2o. ORDEN
T = 75°C

Co=1.255 mg

TIEMPO	Hrs	Co/C
0		1.000
1		1.200
3		1.300
6		1.600
8		2.100
10:30		2.500
16		3.200
24		3.900

DATOS PARA LA CINETICA DE 2o. ORDEN
T = 100°C

Ajuste de los datos para la reacción de 1er. orden por mínimos cuadrados.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad (4)$$

para T = 50°C

T Hrs	C/Co EXP	C/Co* CALC
0	1.0	1.0
48	0.972	0.947
72	0.923	0.923
96	0.885	0.899
120	0.861	0.876
144	0.842	0.852
168	0.818	0.828
240	0.779	0.757

$$M = 9.938 \times 10^{-4}$$

$$b = 0.995318$$

C/Co = obtenido experimentalmente

C/Co* = calculado por ajuste con mínimos cuadrados

T = 75°C

t	hrs	C/Co	C/Co*
	0	1.0	1.0
	8	0.905	0.866
	24	0.756	0.814
	48	0.689	0.734
	72	0.590	0.655
	96	0.512	0.575
	120	0.500	0.496
	144	0.437	0.416
	168	0.401	0.337

$$M = 3.31 \times 10^{-3}$$

$$b = 0.89345$$

T = 100 °C

T	hrs	C/Co	C/Co*
	0	1.0	1.0
	1	0.828	0.807
	3	0.750	0.744
	6	0.621	0.655
	8	0.471	0.596
	10.5	0.398	0.522
	16	0.310	0.359
	24	0.257	0.122

$$M = -2.963 \times 10^{-2}$$

$$b = 0.8333$$

T A B L A N O . 4

A P E N D I C E " B "

Ecuación de 2° orden:

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_A} = k_2 t \quad \text{ó} \quad 1 - \frac{C_0}{C_A} = k_2 C_0 t$$

$$C_0 = 1.245 \text{ mg}$$

$$T = 50^\circ\text{C}$$

C_0/C	t Hrs	$1 - C_0/c$	$C_0 t$	$K_2 \times 10^{-4}$
1.00	0	0	0	-
1.02	48	0.02	59.76	0.33
1.08	72	0.08	89.64	0.89
1.13	96	0.13	119.52	1.08
1.15	120	0.15	149.40	1.00
1.19	144	0.19	179.28	1.05
1.22	168	0.22	209.16	1.05
1.28	240	0.28	298.80	0.93

$$k_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ (mg Hr)}^{-1}$$

$$T = 50^\circ\text{C}$$

TABLA No. 5

TABLA No. 6

$C_0 = 1.27 \text{ mg}$

$T = 75^\circ\text{C}$

C_0/C	t	$1 - C_0/C$	$C_0 t$	$k_2 \times 10^{-3}$
1.0	0	0	0	0
1.1	8	0.1	10.16	9.8
1.3	24	0.3	30.48	9.8
1.45	48	0.45	60.96	7.3
1.70	72	0.70	91.44	7.6
1.95	96	0.95	121.92	7.8
2.0	120	1.0	152.4	6.6
2.3	144	1.3	182.88	7.1
2.5	168	1.5	213.36	7.0

$k_2 = 7.87 \times 10^{-3} \text{ (mg-Hr)}^{-1}$ $T = 75^\circ\text{C}$

TABLA No. 7

$C_0 = 1.255 \text{ mg}$

$T = 100^\circ\text{C}$

C_0/C	t	$1 - C_0/C$	$C_0 t$	k_2
1.0	0	0	0	-
1.2	1	0.2	1.255	0.16
1.3	3	0.3	3.765	0.80
1.6	6	0.6	7.53	0.80
2.1	8	1.1	10.04	0.109
2.5	10.30	1.5	13.17	0.113
3.2	16	2.2	20.08	0.109
3.9	24	2.9	30.12	0.096

$k_2 = 9.7 \times 10^{-2} \text{ (mg - Hr)}^{-1}$ $aT = 100^\circ\text{C}$

T°C	T°K	$k_2 \times 10^{-2}$	$1/T \times 10^{-3}$
50	323	0.1	3
75	348	0.787	2.8
100	373	9.7	2.6

TDA. 6. 7

Ecuación para la pendiente de una Línea Recta.

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

De la gráfica 7

$$X_1 = 2.93$$

$$Y_1 = 3.5$$

$$X_2 = 2.65$$

$$Y_2 = 0.2$$

$$m = \frac{(3.5 - 0.2)10^3}{2.65 - 2.93} = (-11.785)10^3 \quad Rg = 1.98 \text{ cal/g mol}$$

Donde:

$$Ea = m \times Rg$$

Por lo tanto la Energía de Activación Ea es:

$$Ea = +23.33 \text{ K cal/g mol}$$

CALCULO DE FACTOR DE FRECUENCIA A_0

De la ecuación de la ley de arrhenius (12)

$$k_2 = A_0 e^{-Ea/Rgt} \quad (12)$$

Tenemos:

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{Ea}{Rgt} \quad (13)$$

por lo tanto:

$$\ln A_0 = \ln k_2 + \frac{Ea}{RgT} \quad (14)$$

k_2 mg-Hr ⁻¹	0.1×10^{-2}	0.787×15^{-2}	9.7×10^{-2}
T °K	323	348	373

$$Ea = 23,330 \quad \text{cal/g mol.}$$

$$\ln A_1 = - 6.907 + 36.114 = 29.207$$

$$\ln A_2 = - 4.844 + 33.520 = 30.67$$

$$\ln A_3 = - 2.333 + 31.273 = 28.94$$

$$\therefore \ln \bar{A} = 29.6$$

por lo tanto:

$$A_0 = 1.396 \times 10^{12} \quad \text{mg-Hr}^{-1}$$

$$\delta \quad A_0 = 3.877 \times 10^8 \quad \text{mg-seg}^{-1}$$

APENDICE "C"

```

*****
**          PROGRAM "SUMA"
**          DIMENSION B(10),D(10),SD(10,520),F(10),K(10)
1  READ 15,NPRUB
2  DO 999 IJK=1,NPRUB
3  WRITE(6,115) IJK
4  READ 5,N,M,IND
5  WRITE (6,5) N,M,IND
6  READ 10,(B(J),J=1,N)
7  WRITE(6,110) (J,B(J),J=1,N)
8  READ 10,(D(K),K=1,M)
9  WRITE(6,110) (K,D(K),K=1,M)
10 JJ=1
11 DO 21 I=1,N
12 DO 20 J=JJ,N
13 IF(IND.EQ.1) GO TO 3
14 SB(I,J)=B(I)+B(J)
15 GO TO 20
16 3 SB(I,J)=B(I)-B(J)
17 20 CONTINUE
18 JJ=JJ+1
19 21 CONTINUE
20 DO 23 J=1,N
21 DO 22 I=1,N
22 IF(I.GE.J) GO TO 22
23 SB(J,I)=SB(I,J)
24 22 CONTINUE
25 23 CONTINUE
26 DO 51 I=1,N
27 DO 51 J=1,N
28 DO 50 K=1,N
29 T(K)=SB(I,J)+B(K)
30 DO 50 L=1,M
31 IF(ABS(D(L)-T(K)).GT.5.1) GO TO 50
32 WRITE(6,120) L,K,D(L),T(K),SB(I,J),I,J
33 50 CONTINUE
34 51 CONTINUE
35 120 FORMAT(2I4,3F10.1,2I4)
36 DO 31 K=1,M
37 DO 30 I=1,N
38 DO 30 J=1,N
39 IF(ABS(D(K)-SB(I,J)).GT.5.1) GO TO 30
40 WRITE (6,100) K,D(K),SB(I,J),I,J
41 30 CONTINUE
42 31 CONTINUE
43 DO 60 I=1,N
44 DO 60 J=1,N
45 DO 61 K=1,N
46 T(K)=SB(I,J)+B(K)
47 DO 62 L=1,N
48 F(L)=T(K)+B(L)
49 R(L)=T(K)-B(L)
50 DO 62 LL=1,M
51 IF(ABS(D(LL)-F(L)).GT.5.1) GO TO 63
52 WRITE (6,125)LL,D(LL),F(L),B(L),T(K),SB(I,J),I,J,K,L
53 63 CONTINUE
54 IF(ABS(D(LL)-R(L)).GT.5.1) GO TO 62
55 WRITE (6,125)LL,D(LL),R(L),B(L),T(K),SB(I,J),I,J,K,L
56 62 CONTINUE
57 61 CONTINUE
58 60 CONTINUE
59

```

```

60 125 FORMAT(14,5F10.1,4I4)
61 999 CONTINUE
62 5 FORMAT(3I4)
63 10 FORMAT(10F8.1)
64 15 FORMAT(I4)
65 100 FORMAT(14,2F10.1,2I4)
66 110 FORMAT(10X,14,5X,F10.2)
67 115 FORMAT(/////,'PROBLEMA NO.=',14,/)
68 RETURN
69 END

```

ENTRY

PROBLEMA NO.= 1

6 16 2

1	650.00
2	850.00
3	1015.00
4	1730.00
5	2940.00
6	3000.00
1	740.00
2	910.00
3	1160.00
4	1210.00
5	1260.00
6	1300.00
7	1330.00
8	1375.00
9	1460.00
10	1625.00
11	2250.00
12	2420.00
13	2640.00
14	3160.00
15	3540.00
16	3630.00

6	1300.0	1300.0	1	1					
6	1300.0	1300.0	650.0	1950.0	1300.0	1	1	1	1
6	1300.0	1300.0	850.0	2150.0	1300.0	1	1	2	2
14	3160.0	3165.0	1015.0	2150.0	1300.0	1	1	2	3
9	1460.0	1465.0	850.0	2315.0	1300.0	1	1	3	2
14	3160.0	3165.0	850.0	2315.0	1300.0	1	1	3	2
6	1300.0	1300.0	1015.0	2315.0	1300.0	1	1	3	3
6	1300.0	1300.0	1730.0	3030.0	1300.0	1	1	4	4
6	1300.0	1300.0	2940.0	4240.0	1300.0	1	1	5	5
6	1300.0	1300.0	3000.0	4300.0	1300.0	1	1	6	6
6	1300.0	1300.0	850.0	2150.0	1500.0	1	2	1	2
14	3160.0	3165.0	1015.0	2150.0	1500.0	1	2	1	3
7	1330.0	1335.0	1015.0	2350.0	1500.0	1	2	2	3
14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1500.0	1	2	3	1
9	1460.0	1465.0	850.0	2315.0	1665.0	1	3	1	2
14	3160.0	3165.0	850.0	2315.0	1665.0	1	3	1	2
6	1300.0	1300.0	1015.0	2315.0	1665.0	1	3	1	3

14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1665.0	1	3	2	1
6	1300.0	1300.0	1730.0	3030.0	2380.0	1	4	1	4
6	1300.0	1300.0	2940.0	4240.0	3590.0	1	5	1	5
6	1300.0	1300.0	3000.0	4300.0	3650.0	1	6	1	6
6	1300.0	1300.0	850.0	2150.0	1500.0	2	1	1	2
14	3160.0	3165.0	1015.0	2150.0	1500.0	2	1	1	3
7	1330.0	1335.0	1015.0	2350.0	1500.0	2	1	2	3
14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1500.0	2	1	3	1
7	1330.0	1335.0	1015.0	2350.0	1700.0	2	2	1	3
12	2420.0	2415.0	1015.0	3430.0	1700.0	2	2	4	3
16	3630.0	3625.0	1015.0	4640.0	1700.0	2	2	5	3
14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1865.0	2	3	1	1
12	2420.0	2415.0	1015.0	3430.0	2580.0	2	4	2	3
8	1375.0	1370.0	2940.0	4310.0	2580.0	2	4	4	5
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	2580.0	2	4	6	5
16	3630.0	3625.0	1015.0	4640.0	3790.0	2	5	2	3
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	3850.0	2	6	4	5
9	1460.0	1465.0	850.0	2315.0	1665.0	3	1	1	2
14	3160.0	3165.0	850.0	2315.0	1665.0	3	1	1	2
6	1300.0	1300.0	1015.0	2315.0	1665.0	3	1	1	3
14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1665.0	3	1	2	1
14	3160.0	3165.0	650.0	2515.0	1865.0	3	2	1	1
16	3630.0	3625.0	850.0	4475.0	2745.0	3	4	4	2
6	1300.0	1300.0	1730.0	3030.0	2380.0	4	1	1	4
12	2420.0	2415.0	1015.0	3430.0	2580.0	4	2	2	3
8	1375.0	1370.0	2940.0	4310.0	2580.0	4	2	4	5
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	2580.0	4	2	6	5
16	3630.0	3625.0	850.0	4475.0	2745.0	4	3	4	2
8	1375.0	1370.0	2940.0	4310.0	3460.0	4	4	2	5
16	3630.0	3625.0	850.0	4475.0	3460.0	4	4	3	2
11	2250.0	2250.0	2940.0	5190.0	3460.0	4	4	4	5
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	4730.0	4	6	2	5
6	1300.0	1300.0	2940.0	4240.0	3590.0	5	1	1	5
16	3630.0	3625.0	1015.0	4640.0	3790.0	5	2	2	3
6	1300.0	1300.0	3000.0	4300.0	3650.0	6	1	1	6
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	3850.0	6	2	4	5
13	2640.0	2640.0	2940.0	5580.0	4730.0	6	4	2	5

ROBLEMA NO.= 2

6 16 1

1	650.00
2	850.00
3	1015.00
4	1730.00
5	2940.00
6	3000.00
1	740.00
2	910.00
3	1160.00
4	1210.00
5	1260.00
6	1300.00
7	1330.00
8	1375.00

6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	0.0	3	3	1	1
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	0.0	3	3	5	4
3	1375.0	1375.0	850.0	2225.0	-715.0	3	4	5	2
4	1210.0	1210.0	1915.0	2225.0	-715.0	3	4	5	3
6	1300.0	1300.0	1730.0	-430.0	-1080.0	4	1	1	4
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	-1080.0	4	1	4	1
4	1210.0	1210.0	650.0	1860.0	-1080.0	4	1	5	1
2	910.0	985.0	1015.0	1920.0	-1080.0	4	1	5	3
4	1210.0	1210.0	850.0	2250.0	-850.0	4	2	5	2
3	1375.0	1375.0	850.0	2225.0	-715.0	4	3	5	2
4	1210.0	1210.0	1915.0	2225.0	-715.0	4	3	5	3
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	0.0	4	4	1	1
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	0.0	4	4	5	4
8	1375.0	1370.0	1730.0	-360.0	-1210.0	4	5	2	4
13	2640.0	2640.0	3000.0	-360.0	-1210.0	4	5	2	6
8	1375.0	1370.0	850.0	520.0	-1210.0	4	5	4	2
11	2250.0	2250.0	1730.0	520.0	-1210.0	4	5	4	4
13	2640.0	2640.0	850.0	1790.0	-1210.0	4	5	6	2
6	1300.0	1300.0	2940.0	-1640.0	-2290.0	5	1	1	5
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	-2290.0	5	1	5	1
8	1375.0	1370.0	1730.0	-360.0	-2090.0	5	2	4	4
13	2640.0	2640.0	3000.0	-360.0	-2090.0	5	2	4	6
13	2640.0	2640.0	1730.0	910.0	-2090.0	5	2	6	4
8	1375.0	1370.0	1730.0	-360.0	-1210.0	5	4	2	4
13	2640.0	2640.0	3000.0	-360.0	-1210.0	5	4	2	6
8	1375.0	1370.0	850.0	520.0	-1210.0	5	4	4	2
11	2250.0	2250.0	1730.0	520.0	-1210.0	5	4	4	4
13	2640.0	2640.0	850.0	1790.0	-1210.0	5	4	6	2
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	0.0	5	5	1	1
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	0.0	5	5	5	4
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	-60.0	5	5	6	4
6	1300.0	1300.0	3000.0	-1700.0	-2350.0	6	1	1	6
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	-2350.0	6	1	6	1
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	-60.0	6	5	6	4
6	1300.0	1300.0	650.0	650.0	0.0	6	6	1	1
4	1210.0	1210.0	1730.0	2940.0	0.0	6	6	5	4

ROBLEMA NO. = 3

13 9 1

1	645.00
2	810.00
3	1000.00
4	1165.00
5	1200.00
6	1250.00
7	1450.00
8	1725.00
9	2250.00
10	2410.00
11	2640.00
12	2950.00
13	2995.00
1	735.00
2	900.00

1	735.0	730.0	1000.0	1730.0	-520.0	1	4	9	3
1	735.0	735.0	645.0	90.0	-555.0	1	5	1	1
2	900.0	900.0	810.0	90.0	-555.0	1	5	1	2
3	1290.0	1290.0	1200.0	90.0	-555.0	1	5	1	5
7	1320.0	1815.0	1725.0	90.0	-555.0	1	5	1	8
2	900.0	900.0	645.0	255.0	-555.0	1	5	2	1
6	1510.0	1505.0	1250.0	255.0	-555.0	1	5	2	6
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-555.0	1	5	5	1
6	1510.0	1505.0	810.0	695.0	-555.0	1	5	6	2
7	1820.0	1815.0	645.0	1170.0	-555.0	1	5	8	1
3	1290.0	1290.0	1250.0	40.0	-605.0	1	6	1	6
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-605.0	1	6	6	1
2	900.0	895.0	1450.0	2345.0	-605.0	1	6	12	7
3	1290.0	1290.0	1450.0	-160.0	-805.0	1	7	1	7
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-805.0	1	7	7	1
9	3170.0	3170.0	2250.0	920.0	-805.0	1	7	8	9
9	3170.0	3170.0	1725.0	1445.0	-805.0	1	7	9	8
2	900.0	895.0	1250.0	2145.0	-805.0	1	7	12	6
5	1380.0	1380.0	810.0	2190.0	-805.0	1	7	13	2
1	735.0	740.0	1450.0	2190.0	-805.0	1	7	13	7
1	735.0	730.0	1165.0	-435.0	-1080.0	1	8	1	4
3	1290.0	1290.0	1725.0	-435.0	-1080.0	1	8	1	5
7	1820.0	1815.0	2250.0	-435.0	-1080.0	1	8	1	9
1	735.0	730.0	1000.0	-270.0	-1080.0	1	8	2	3
2	900.0	895.0	1165.0	-270.0	-1080.0	1	8	2	4
1	735.0	730.0	810.0	-80.0	-1080.0	1	8	3	2
1	735.0	730.0	645.0	85.0	-1080.0	1	8	4	1
2	900.0	895.0	810.0	85.0	-1080.0	1	8	4	2
3	1290.0	1285.0	1200.0	85.0	-1080.0	1	8	4	5
3	1290.0	1285.0	1165.0	120.0	-1080.0	1	8	5	4
4	1320.0	1320.0	1200.0	120.0	-1080.0	1	8	5	5
9	3170.0	3165.0	2995.0	170.0	-1080.0	1	8	6	13
7	1820.0	1820.0	1450.0	370.0	-1080.0	1	8	7	7
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-1080.0	1	8	8	1
7	1820.0	1815.0	645.0	1170.0	-1080.0	1	8	9	1
9	3170.0	3165.0	1250.0	1915.0	-1080.0	1	8	13	8
3	1290.0	1290.0	2250.0	-960.0	-1605.0	1	9	1	9
3	1290.0	1285.0	1725.0	-440.0	-1605.0	1	9	4	8
4	1320.0	1320.0	1725.0	-405.0	-1605.0	1	9	5	8
2	900.0	895.0	1250.0	-355.0	-1605.0	1	9	6	6
3	1290.0	1295.0	1450.0	-155.0	-1605.0	1	9	7	7
3	1290.0	1285.0	1165.0	120.0	-1605.0	1	9	8	4
4	1320.0	1320.0	1200.0	120.0	-1605.0	1	9	8	5
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-1605.0	1	9	9	1
3	1290.0	1290.0	2410.0	-1120.0	-1765.0	1	10	1	10
3	1290.0	1295.0	2250.0	-955.0	-1765.0	1	10	2	9
8	2070.0	2075.0	2640.0	-565.0	-1765.0	1	10	5	11
1	735.0	735.0	1250.0	-515.0	-1765.0	1	10	6	6
3	1290.0	1285.0	810.0	485.0	-1765.0	1	10	9	2
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-1765.0	1	10	10	1
8	2070.0	2075.0	1200.0	875.0	-1765.0	1	10	11	5
2	900.0	900.0	2250.0	-1350.0	-1995.0	1	11	1	9
3	1290.0	1290.0	2640.0	-1350.0	-1995.0	1	11	1	11
1	735.0	730.0	1725.0	-995.0	-1995.0	1	11	3	8
2	900.0	895.0	1725.0	-830.0	-1995.0	1	11	4	8
5	1510.0	1505.0	2250.0	-745.0	-1995.0	1	11	6	9
2	900.0	905.0	1450.0	-545.0	-1995.0	1	11	7	7
1	735.0	730.0	1000.0	-270.0	-1995.0	1	11	8	3
2	900.0	895.0	1165.0	-270.0	-1995.0	1	11	8	4
2	900.0	900.0	645.0	255.0	-1995.0	1	11	9	1

6	1510.0	1505.0	1250.0	255.0	-1995.0	1	11	9	6
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-1995.0	1	11	11	1
3	1290.0	1290.0	2950.0	-1660.0	-2305.0	1	12	1	12
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-2305.0	1	12	12	1
3	1290.0	1290.0	2995.0	-1705.0	-2350.0	1	13	1	13
2	900.0	900.0	2250.0	-1350.0	-2350.0	1	13	3	9
3	1290.0	1290.0	2640.0	-1350.0	-2350.0	1	13	3	11
6	1510.0	1510.0	2410.0	-900.0	-2350.0	1	13	7	10
2	900.0	900.0	1000.0	-100.0	-2350.0	1	13	9	3
6	1510.0	1510.0	1450.0	60.0	-2350.0	1	13	10	7
3	1290.0	1290.0	1000.0	290.0	-2350.0	1	13	11	3
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-2350.0	1	13	13	1
3	1290.0	1290.0	810.0	480.0	-165.0	2	1	1	2
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-165.0	2	1	2	1
5	1380.0	1380.0	1450.0	2830.0	-165.0	2	1	13	7
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	0.0	2	2	1	1
9	3170.0	3175.0	1725.0	1450.0	0.0	2	2	7	8
9	3170.0	3175.0	1450.0	1725.0	0.0	2	2	8	7
7	1820.0	1820.0	1200.0	620.0	-190.0	2	3	2	5
8	2070.0	2070.0	1450.0	620.0	-190.0	2	3	2	7
7	1820.0	1820.0	810.0	1010.0	-190.0	2	3	5	2
8	2070.0	2070.0	810.0	1260.0	-190.0	2	3	7	2
2	900.0	895.0	1165.0	2060.0	-190.0	2	3	9	4
3	1290.0	1285.0	1165.0	2450.0	-190.0	2	3	11	4
6	1510.0	1510.0	1250.0	2760.0	-190.0	2	3	12	6
3	1290.0	1290.0	1000.0	290.0	-355.0	2	4	1	3
3	1290.0	1290.0	645.0	645.0	-355.0	2	4	3	1
2	900.0	895.0	1000.0	1895.0	-355.0	2	4	3	3
1	735.0	730.0	1165.0	1895.0	-355.0	2	4	9	4
3	1290.0	1285.0	1000.0	2285.0	-355.0	2	4	11	3
2	900.0	900.0	645.0	255.0	-390.0	2	5	1	1
6	1510.0	1505.0	1250.0	255.0	-390.0	2	5	1	6
6	1510.0	1505.0	645.0	860.0	-390.0	2	5	6	1
5	1380.0	1375.0	645.0	2020.0	-390.0	2	5	10	1
7	1820.0	1820.0	1450.0	370.0	-440.0	2	5	2	7
9	3170.0	3170.0	2410.0	760.0	-440.0	2	5	5	10
7	1820.0	1820.0	810.0	1010.0	-440.0	2	6	7	2
4	1320.0	1325.0	645.0	1970.0	-440.0	2	6	10	1
9	3170.0	3170.0	1200.0	1970.0	-440.0	2	6	10	5
6	1510.0	1510.0	1000.0	2510.0	-440.0	2	6	12	3
9	3170.0	3165.0	2995.0	170.0	-640.0	2	7	2	13
9	3170.0	3165.0	2640.0	525.0	-640.0	2	7	4	11
9	3170.0	3165.0	1165.0	2000.0	-640.0	2	7	11	4
9	3170.0	3165.0	810.0	2355.0	-640.0	2	7	13	2
2	900.0	905.0	1450.0	2355.0	-640.0	2	7	13	7
1	735.0	730.0	1000.0	-270.0	-915.0	2	8	1	3
2	900.0	895.0	1165.0	-270.0	-915.0	2	8	1	4
2	900.0	895.0	1000.0	-105.0	-915.0	2	8	2	3
1	735.0	730.0	645.0	85.0	-915.0	2	8	3	1
2	900.0	895.0	810.0	85.0	-915.0	2	8	3	2
3	1290.0	1285.0	1200.0	85.0	-915.0	2	8	3	5
2	900.0	895.0	645.0	250.0	-915.0	2	8	4	1
3	1290.0	1285.0	1000.0	285.0	-915.0	2	8	5	3
9	3170.0	3175.0	2640.0	535.0	-915.0	2	8	7	11
9	3170.0	3175.0	1450.0	1725.0	-915.0	2	8	11	7
3	1290.0	1285.0	1725.0	-440.0	-1440.0	2	9	3	8
3	1290.0	1285.0	1000.0	285.0	-1440.0	2	9	8	3
3	1290.0	1295.0	2250.0	-955.0	-1600.0	2	10	1	9
1	735.0	730.0	1165.0	-435.0	-1600.0	2	10	4	4
3	1290.0	1290.0	1725.0	-435.0	-1600.0	2	10	4	8

A P E N D I C E " D "

Relación de toxicidad del malathión :

a) Humanos :

Acción Tóxica: Inhibe la colinesterasa y estimula el sistema nervioso

b) mamíferos :

Oral: LD-50 1375 mg/kg en ratas masculinas y LD-50 1000 mg/kg en ratas femeninas.

Piel: LD-50 4,444 mg/kg en ratas de los dos sexos.

Inhalación: no hay pruebas.

c) Irritaciones:

ojos :no

naríz y garganta: no

Piel: poco irritante a personas muy sensibles

d) Antídoto :

Sulfato de Atropina con cloruro de pralidoxima (2-PAM)

e) Toxicidad crónica:

No presenta efectos en ratas, en niveles de 5 mg/kg/día

f) Efectos tóxicos acumulados:

no presenta

g) Suministro diario permisible: (FAO/WHO)

0.02 mg/kg

h) Tolerancia en residuos:

1 - 135 ppm, 8 ppm como límite máximo en siembras o cosechas.

i) Precauciones:

Grupo III (ligeramente tóxico)

j) Medio ambiente; toxicidad

peces: altamente tóxico

aves: moderadamente tóxico

k) Persistencia en suelos:

generalmente no dura más de dos semanas después de aplicado .

1-3 días en siembras

2-4 semanas en superficies (suelos)

3-12 meses en productos almacenados

l) Espectro de Efectividad:

Insectos que atacan siembras como el algodón, caña de azúcar, papas, maíz, cítricos, plátanos, manzanas, sorgo, plantas ornamentales, alfalfa, café, cacao, té, tabaco, olivos, palmeras, etc.

Además de insectos en pasturas, mosquitos, insectos caseros, etc.

Arcillas:

Las arcillas utilizadas como "soportes" en las formulaciones son el "teckies" ligero y el pesado, a continuación se dan algunas de sus propiedades.

1.- "Teckies" Ligero:

$pK_a = 3.5$, representa la mitad de la actividad superficial de una attapulgita $pH = 7.45$ a $T = 23^\circ C$

poder de absorción = 70% garner-coleman

tipo attapulgita

densidad = 2.287 g/cm^3

2.- "Teckies" pesado.

$pK_a = 0$, debido a que es un carbonato de calcio

$pH = 9.0$ a $T = 23^\circ C$

tierra de cultivo identificada como un carbonato de calcio

DENSIDAD g/cm ³	MUESTRA	
	TECKIES LIGERO	TECKIES PESADO
d_{e1}	2.285	2.720
d_{e2}	2.290	2.751
\bar{d}_e	2.287	2.735

DENSIDADES ESPECIFICAS DE LAS ARCILLAS.

T A B L A No. 8