



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DE PICLORAM Y 2,4-D CON DIÓXIDO DE
MANGANESO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. A. EDUARDO FERNANDO SEGURA MORALES

TUTOR: DRA. ÁGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES DE PICLORAM Y 2,4-D CON
DIÓXIDO DE MANGANESO**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. A. EDUARDO FERNANDO SEGURA MORALES



Ciudad de México, junio de 2018

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL PROYECTO:

Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Edificio F, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Los avances de los resultados obtenidos fueron presentados en el 52° Congreso Mexicano de Química, 36° Congreso Nacional de Educación Química 2017 en Puerto Vallarta, Jalisco, gracias al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado, con el título:

“Estudio de las interacciones de plaguicidas con dióxido de manganeso para su posible uso en remediación de sitios contaminados”

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la formación académica brindada y los apoyos otorgados.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, bajo el número de becario 596694 y número de CVU 737869.

A la Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez por permitirme trabajar en este proyecto, por su apoyo, consejos e infinita paciencia.

A la M. en C. Norma Ruth López Santiago por su asesoría en la elaboración de este trabajo, por su disposición y apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado: Al M. en C. Francisco Rojo Callejas , al Dr. Arturo Aguirre Gómez, al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero, al Dr. Mario Villalobos Peñalosa y al Dr. Omar Amador Muñoz por sus comentarios y observaciones que ayudaron a mejorar este trabajo.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz, Jefa del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, por permitirme el uso del equipo e instalaciones a su cargo.

A la M. en C. Raquel Domínguez Martínez y a la Q. Leiny López Hernández, del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, por el apoyo en los análisis por ICP-OES.

A la Q.F.B. Reyna Roldán por su apoyo durante mi estadía en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental.

Dedicatoria

A mis padres, María Luisa Morales y Gabriel Segura, y a mis hermanos, Diana Liz y Luis Ángel, por su apoyo y cariño en todo momento, por creer en mí y ayudarme cuando lo necesito.

A mis amigos por los momentos memorables, felices, graciosos y tristes, que hemos compartido. La vida no sería igual sin su compañía y consejos.

A Karla Vizcaíno. Gracias por compartir esta experiencia conmigo y por todo el amor y confianza que me brindas. Conocerme ha sido una de las mejores coincidencias de la vida.

Contenido

Resumen.....	VII
Introducción	VIII
Objetivos	X
Objetivo general.....	X
Objetivos particulares	X
Justificación	XI
Hipótesis	XII
1 Marco teórico.....	1
1.1 Plaguicidas	1
1.1.1 Definición	1
1.1.2 Clasificación de plaguicidas.....	1
1.1.2.1 Por su concentración	2
1.1.2.2 Por los organismos que controlan	2
1.1.2.3 Por su persistencia.....	2
1.1.2.4 Por su familia química.....	2
1.1.2.5 Por su toxicidad	3
1.2 Herbicidas usados en el presente estudio.....	4
1.2.1 2,4-D.....	4
1.2.2 Picloram	5
1.2.3 Uso del 2,4-D y del picloram en México	7
1.3 Comportamiento y destino de los plaguicidas en el ambiente	8
1.3.1 Transferencia de los plaguicidas entre los diferentes componentes ambientales.	11
1.3.2 Destino metabólico de los plaguicidas	15
1.3.2.1 Destino metabólico del 2,4-D y el picloram	16
1.4 Métodos de remediación de sitios contaminados con plaguicidas.....	18
1.5 Procesos para la degradación del picloram y 2,4-D	20
1.6 Óxidos de manganeso.....	24
1.6.1 Acción de los óxidos de manganeso sobre compuestos y contaminantes orgánicos	27
2 Metodología.....	30

2.1	Reactivos y disolventes	30
2.2	Preparación de disoluciones.....	30
2.2.1	Disoluciones madre de los estándares de los herbicidas (100 mg/L).....	30
2.2.2	NaOH 0.5 M.....	31
2.2.3	H ₂ SO ₄ 5.56 M	31
2.2.4	Na ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M/ H ₂ SO ₄ 1.1 M.....	31
2.2.5	KMnO ₄ ≈ 0.075 M	31
2.2.6	HCl 1 M	31
2.2.7	CH ₃ COOH 4%.....	31
2.2.8	Fase móvil (Ácido acético 4%: Acetonitrilo (60: 40))	31
2.3	Síntesis del óxido de manganeso análogo a birnesita (δ-MnO ₂).....	32
2.3.1	Número de oxidación promedio del manganeso	33
2.3.1.1	Determinación de Número de Equivalentes Electrónicos	33
2.3.1.2	Determinación de Mn _T	35
2.3.2	Área superficial específica	36
2.3.3	Caracterización por Difracción de rayos X	36
2.4	Análisis por cromatografía líquida de alta resolución acoplada a Espectroscopía de Ultravioleta (CLAR-UV).....	37
2.4.1	Condiciones cromatográficas	37
2.4.2	Validación del método.....	37
2.4.3	Linealidad y sensibilidad.....	39
2.4.4	Precisión y veracidad	40
2.4.5	Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)	41
2.5	Experimentos de interacción herbicida-MnO ₂	42
2.5.1	Condiciones generales para los experimentos de interacción	42
2.5.2	Cinética de interacción	43
2.5.3	Análisis cualitativo de las interacciones herbicida-δ-MnO ₂	43
2.5.3.1	Análisis por espectroscopía UV-Visible	43
2.5.3.2	Preparación de muestras para análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR) y por cromatografía líquida de alta resolución-espectrometría de masas (CLAR-EM).	44
2.5.3.3	Análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR).	45

2.5.3.4	Análisis por cromatografía líquida de alta resolución-Espectrometría de masas (CLAR-EM).	45
2.6	Determinación de Mn(II) en disolución.....	45
3	Resultados y discusión.....	47
3.1	Caracterización del δ -MnO ₂ sintetizado.....	47
3.2	Experimentos de interacción herbicida-MnO ₂	49
3.2.1	Validación del método analítico.....	50
3.2.1.1	Parámetros de desempeño del método analítico.....	50
3.2.2	Cinética de remoción de los plaguicidas en presencia de MnO ₂	54
3.2.2.1	Parámetros cinéticos obtenidos	57
3.2.3	Seguimiento de remoción de una mezcla de estándares de picloram y 2,4-D 61	
3.2.4	Seguimiento de degradación de picloram y 2,4-D en un herbicida comercial en presencia de δ -MnO ₂	63
3.3	Análisis de la fracción líquida de las interacciones.....	65
3.3.1	Espectroscopía UV-Visible.....	65
3.3.2	Espectroscopía de infrarrojo.....	66
3.3.3	Cromatografía de líquidos de alta resolución-espectrometría de masas	71
3.3.3.1	Picloram	71
3.3.3.2	2,4-D	74
3.4	Análisis del δ -MnO ₂ después de su interacción con picloram y 2,4-D.....	79
3.4.1	Espectroscopía de infrarrojo.....	79
3.4.2	Determinación de Mn(II) en disolución.....	81
4	Conclusiones y perspectivas	87
5	Bibliografía.....	89
Anexo 1	98
Anexo 2	104

Índice de figuras

Figura 1. Estructura del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	4
Figura 2. Estructura del ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico (picloram).....	5
Figura 3. Mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente (Cauca, 2016).....	10
Figura 4. Mecanismo de reacción para la mineralización de picloram por radicales hidroxilo producidos por proceso electro-Fenton	21
Figura 5. Mecanismo de degradación de picloram por hierro cerovalente (Ghauch, 2001)	22
Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 2,4-D a pH 3 por los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton (Brillas et al., 2000)	23
Figura 7. Ejemplos de diferentes tipos de estructuras de los óxidos de Mn, de tipo cadena o túnel (todorokita, holandita y ramsdelita) y de tipo capa (birnesita)	25
Figura 8. Mecanismo de oxidación de diferentes sustratos clorados y constituyentes húmicos en presencia de birnesita	28
Figura 9. Mecanismo propuesto para la formación de hidroxiatrazina a partir de la reacción de atrazina con δ -MnO ₂ en medio ácido	29
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del δ -MnO ₂	48
Figura 11. Curva de calibración promedio de picloram	51
Figura 12. Curva de calibración promedio de 2,4-D	51
Figura 13. Degradación de picloram (Co = 10 mg/L) en presencia de δ -MnO ₂	54
Figura 14. Degradación de 2,4-D (Co = 10 mg/L) en presencia de δ -MnO ₂	55
Figura 15. Cinética de pseudo primer orden para la reacción de picloram con MnO ₂	59
Figura 16. Cinética de pseudo primer orden para la reacción de 2,4-D con MnO ₂	59
Figura 17. Estructura química y estado de oxidación de los átomos de carbono (rojo) de a) picloram y b) 2,4-D.....	60
Figura 18. Degradación de picloram (Co = 10 mg/L) y 2,4-D (Co = 10 mg/L) en mezcla sintética en presencia δ -MnO ₂	62
Figura 19. Reacciones de formación de radicales libres de picloram y 2,4-D en presencia de δ -MnO ₂	63
Figura 20. Herbicida comercial Tordon 101 [®]	64
Figura 21. Degradación de la mezcla comercial Tordon 101 [®] (picloram 6.4 mg/L; 2,4-D 24 mg/L) en presencia de δ -MnO ₂	64
Figura 22. Espectros UV de a) picloram (10 mg/L) y b) 2,4-D (10mg/L) después de interaccionar con δ -MnO ₂ por un periodo de 24 h.	66
Figura 23. Espectros de Infrarrojo de las disoluciones de picloram y de picloram-MnO ₂	67
Figura 24. Espectro de infrarrojo de picloram en fase gaseosa	68
Figura 25. Estructura del posible producto de degradación de picloram	68
Figura 26. Espectros de infrarrojo de las disoluciones de 2,4-D y de 2,4-D-MnO ₂	69
Figura 27. Espectro de infrarrojo de 2,4-D en fase gaseosa.....	70
Figura 28. Estructura química del 2,4-diclorofenol	70
Figura 29. Cromatogramas de a) picloram 100 mg/L y b) sobrenadante de la interacción de picloram con δ -MnO ₂	71
Figura 30. Espectrómetro de masas de picloram en polaridad positiva	72
Figura 31. Espectrómetros de masas de los productos de la interacción de picloram con δ -MnO ₂	73
Figura 32. Ruta de degradación propuesta para picloram por medio de su interacción con δ -MnO ₂	74

Figura 33. Cromatogramas de a) 2,4-D 100 mg/L y b) sobrenadante de la interacción de 2,4-D con δ -MnO ₂	75
Figura 34. Espectrómetro de masas de 2,4-D en polaridad negativa.....	75
Figura 35. Espectrómetros de masas de los productos de la interacción de 2,4-D con δ -MnO ₂	76
Figura 36. Ruta de degradación propuesta para 2,4-D por medio de su interacción con δ -MnO ₂	77
Figura 37. Espectros de infrarrojo de δ -MnO ₂ después de su interacción con picloram y 2,4-D	80
Figura 38. Esquema de reacción propuesto para la reacción de oxidación de triclosan con MnO ₂ (Zhang y Huang, 2003).....	85
Figura 39. Mecanismo de oxidación de fluoreno por medio de óxidos tubulares de manganeso (OMS-2) propuesto por Opembe et al. (2008) donde se muestra la participación del oxígeno como oxidante.....	86

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas con base en su familia química.....	3
Tabla 2. Clasificación toxicológica de los plaguicidas con base en su DL50 en ratas (OMS, 2009)	4
Tabla 3. Herbicidas comerciales de 2,4-D y picloram disponibles en México.....	7
Tabla 4. Límites máximos de residuos permitidos para 2,4-D y picloram en México (COFEPRIS, 2015)	8
Tabla 5. Factores del suelo, clima y propias que afectan el destino de los plaguicidas en el ambiente (Gavrilescu, 2005)	11
Tabla 6. Influencia de las características del suelo, del clima y del plaguicida en su potencial de contaminación.....	14
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de el picloram y el 2,4-D.....	14
Tabla 8. Potenciales de reducción estándar para los pares Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III) y Mn(IV)/Mn(II)	27
Tabla 9. Plan de validación de los parámetros de desempeño de la metodología CLAR-UV .	38
Tabla 10. Cantidades requeridas para cada nivel de concentración (V de aforo = 5 mL)	40
Tabla 11. Experimentos de interacción herbicida-MnO ₂	43
Tabla 12. Caracterización del óxido de manganeso utilizado	49
Tabla 13. Parámetros estadísticos de la linealidad del sistema para la cuantificación de picloram y 2,4-D por CLAR-UV	52
Tabla 14. Parámetros de desempeño del método para la cuantificación de picloram y 2,4-D por CLAR-UV.....	53
Tabla 15. Parámetros cinéticos calculados con la ecuación de pseudo primer orden en el intervalo de tiempo de 0.5-1.5 horas.....	60
Tabla 16. Análisis de las interacciones picloram-MnO ₂ y sus posibles productos de degradación	78
Tabla 17. Análisis de las interacciones 2,4-D-MnO ₂ y sus posibles productos de degradación	79
Tabla 18. Concentración de Mn (II) determinada para las interacciones de 2,4-D y picloram con δ-MnO ₂	82
Tabla 19. Datos experimentales de las curvas de calibración de picloram	98
Tabla 20. Datos experimentales de las curvas de calibración de 2,4-D	99
Tabla 21. Estadísticos descriptivos para la prueba de Levene	101
Tabla 22. Estadísticos descriptivos para la prueba de Levene	102
Tabla 23. Datos experimentales de la evaluación de límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC) para picloram y 2,4-D.....	103
Tabla 24. Datos experimentales de la evaluación de repetibilidad y recobro para picloram y 2,4-D.....	103
Tabla 25. Datos experimentales de la evaluación de precisión intermedia para picloram y 2,4-D	103
Tabla 26. Parámetros de desempeño del método para determinación de Mn por ICP-OES..	104

Resumen

La contaminación de diversos ecosistemas por plaguicidas es un tema de preocupación a nivel mundial, lo que ha llevado al desarrollo y propuesta de diferentes procesos para su atenuación en cuerpos de agua y suelo.

En el presente trabajo se estudiaron a nivel laboratorio las interacciones de un dióxido de manganeso, sintetizado y caracterizado en el laboratorio como δ -MnO₂, con dos herbicidas de amplio espectro comúnmente usados en México: picloram y 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético).

Los estudios se llevaron a cabo, por lote, en metanol como disolvente, y se hizo el seguimiento de las concentraciones remanentes por Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplado a UV (CLAR-UV). Los resultados de las interacciones individuales muestran que el δ -MnO₂ es capaz de reducir la concentración inicial de picloram y 2,4-D, en un 94 y 98% respectivamente después de un tiempo de interacción de 4 horas, mientras que en una mezcla sintética de ambos herbicidas se logra la reducción del 97% de la concentración inicial de picloram y el 100% de la de 2,4-D. La aplicación de la experimentación en un producto comercial mostró una reducción de la concentración de ambos plaguicidas, en menor porcentaje que en la mezcla sintética.

Por Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (CLAR-EM) se lograron identificar tres productos de la interacción de picloram con δ -MnO₂, mientras que para 2,4-D se logró identificar a un compuesto derivado de este. Se plantea que ambos herbicidas pueden sufrir una transformación a través de una reacción de oxidación, la cual se inicia por formación de radicales libres en la que el δ -MnO₂ funciona como aceptor de electrones, reduciéndose a Mn(II).

Introducción

Desde el siglo pasado la producción agrícola se ha acelerado debido al incremento de la población mundial. Este crecimiento ha propiciado el uso de plaguicidas sintéticos para mejorar la productividad y aumentar el rendimiento de los cultivos por unidad de superficie.

Los plaguicidas son ampliamente usados para minimizar infestaciones por plagas, evitar pérdidas de cosecha y reducción de la calidad del producto. Ciertamente, los plaguicidas han mejorado la calidad de vida de la población humana, además, su uso constituye un importante aspecto de la agricultura moderna, ya que representan una manera económica y sencilla para el control de plagas. No obstante, el uso desmedido de estas novedosas prácticas agrícolas también ha traído consigo una gran controversia causada por los efectos adversos que estos compuestos tienen como contaminantes en el ambiente, y en la salud humana.

Los plaguicidas han sido relacionados con varios desórdenes fisiológicos y resultados reproductivos adversos en humanos y en distintas especies animales, así como con enfermedades incluyendo cáncer, neuropatías periféricas, desórdenes neuroconductuales, funciones inmunológicas alteradas y reacciones de sensibilización alérgicas, particularmente en la piel.

El destino y la biodisponibilidad de los plaguicidas en el ambiente es variado y dependerá tanto de sus propiedades fisicoquímicas como de las características del suelo y de las condiciones ambientales, así como de los organismos a los que impacta. Bajo ciertas condiciones se favorecerá su inmovilización, quedando no biodisponibles y atenuando así su potencial tóxico, pero en otros entornos, su transporte y biodisponibilidad serán factibles, así como su transformación, mediante procesos bióticos y/o abióticos, descomponiéndose en compuestos de menor o mayor toxicidad para el ambiente.

Por otro lado, debido a la creciente preocupación respecto a la contaminación ambiental por plaguicidas es importante el desarrollo de técnicas eficientes para la remediación de sitios afectados. La investigación científica ha propuesto diversas

metodologías capaces de inmovilizar, degradar y/o mineralizar dichos compuestos con el fin de reducir ó eliminar los riesgos que representan para los seres vivos. Sin embargo, muchos de los procedimientos propuestos, si bien son eficientes, tienen la problemática de requerir un suministro de energía, reactivos e instrumentación que puede traducirse en altos costos a gran escala, mientras que otros producen desechos que requieren un tratamiento o almacenamiento adicional, lo que representa un inconveniente.

Aunque tal vez no se trate de la principal vía de transformación de contaminantes orgánicos en el suelo, la transformación abiótica puede contribuir significativamente a la detoxificación de diversos ecosistemas. Las superficies de óxidos de manganeso en suelos ejemplifican esta posibilidad, por su capacidad de degradación de una serie de compuestos orgánicos xenobióticos mediante procesos de sorción y de oxidación.

Los óxidos de manganeso poseen considerable reactividad superficial interna, dada su alta área superficial, presencia de sitios catiónicos vacantes en su estructura, y su carga negativa en un amplio intervalo de pH; lo cual los hace buenos removedores de metales pesados y de contaminantes orgánicos en agua.

La naturaleza oxidante de los óxidos de manganeso, así como su ubicuidad en el ambiente, los han convertido en objeto de diversas investigaciones para conocer su influencia en el destino metabólico de diferentes contaminantes orgánicos, incluyendo algunos plaguicidas. En el presente trabajo se presenta el estudio de la interacción de dos herbicidas de amplio uso, picloram y 2,4-D, con un óxido de manganeso sintético, con el fin de obtener información que permita establecer la factibilidad de su uso como atenuante de sitios contaminados con estos herbicidas, así como dilucidar el mecanismo por el que se logra la remoción de estos contaminantes.

Objetivos

Objetivo general

- Evaluar, a nivel laboratorio, la interacción de dos herbicidas (picloram y 2,4-D) con un óxido de manganeso(IV) sintético.

Objetivos particulares

- Realizar la caracterización fisicoquímica y elemental de un óxido de manganeso (IV), tipo birnesita, sintetizado en el laboratorio.
- Monitorear la interacción de picloram y 2,4-D con óxido de manganeso (IV) en función del tiempo por CLAR-UV.
- Evaluar la capacidad del óxido de manganeso sintetizado, para degradar picloram y 2,4-D contenidos en un producto comercial.
- Identificar algunos de los productos resultantes de la interacción entre el dióxido de manganeso (IV) y ambos herbicidas.
- Proponer mecanismos de interacción entre el óxido de manganeso (IV) y los plaguicidas estudiados.
- Evaluar la factibilidad del óxido de manganeso para ser considerado como alternativa para el tratamiento de sitios contaminados con plaguicidas.

Justificación

El uso cotidiano, y en muchas ocasiones desmedido, de plaguicidas (herbicidas, insecticidas, etc...), se ha vuelto un problema de índole internacional. Esto ha sido producto de los efectos adversos que tienen estos compuestos en el ambiente, aunados a su persistencia, movilidad y biodisponibilidad en múltiples ecosistemas. Es por ello que se ha realizado investigación científica para proponer diversas metodologías con las que se puedan inmovilizar, degradar y/o mineralizar dichos compuestos con el fin de reducir o eliminar los riesgos que representan para los seres vivos. Sin embargo, muchos de los procedimientos propuestos, si bien son eficaces, tienen la problemática de requerir un suministro de energía, reactivos e instrumentación que puede traducirse en altos costos a gran escala, mientras que otros producen desechos que requieren un tratamiento o almacenamiento adicional, lo que representa un inconveniente.

Se ha descubierto que los óxidos de manganeso son minerales altamente oxidantes, capaces de reaccionar con una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Existen investigaciones que demuestran que también pueden ser capaces de interactuar con compuestos como los herbicidas, ayudando a reducir sus concentraciones en cuerpos de agua y en suelos, mediante fenómenos de sorción, o bien a través de reacciones químicas. Este tipo de tratamiento presenta varias ventajas, una de ellas basada en que los óxidos de manganeso son muy abundantes en la corteza terrestre, pues son producidos por procesos geoquímicos y biológicos de manera natural. Por ello, en esta investigación se estudiará la interacción entre el $\delta\text{-MnO}_2$ y dos herbicidas ampliamente usados: 2,4-D y picloram, con el fin de proponer el posible uso de este tipo de óxidos de manganeso en la remediación de ambientes contaminados con plaguicidas.

Hipótesis

El óxido de manganeso sintetizado en el laboratorio, por sus propiedades altamente reactivas y oxidantes, será capaz de transformar las moléculas de 2,4-D y picloram en disolución mediante reacciones de oxidación, generando compuestos con estructura química más simple.

1 Marco teórico

1.1 Plaguicidas

1.1.1 Definición

De acuerdo con la FAO (Food and Agriculture Organization, 2006), los plaguicidas pueden ser definidos como

"cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies de plantas o animales indeseables que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, de madera y alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas, en, o sobre sus cuerpos. El término incluye a las sustancias utilizadas como reguladoras del crecimiento de las plantas, a los defoliantes, a los desecantes, a los agentes para reducir la densidad de fruta o para evitar la caída prematura de la misma, y a las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte".

Los plaguicidas son productos químicos muy empleados y su correcta aplicación es la medida más aceptada para lograr la máxima producción y mejor calidad de los cultivos (Bolognesi, 2003).

1.1.2 Clasificación de plaguicidas

Existen diferentes formas de clasificar a los plaguicidas con base en diversos criterios. Las más comunes, de acuerdo con el catálogo de plaguicidas de la COFEPRIS (2015), son las siguientes:

1.1.2.1 Por su concentración

- a) Plaguicida técnico: la máxima concentración del ingrediente activo obtenida como resultado final de su fabricación, del que se parte para preparar un plaguicida formulado.
- b) Plaguicida formulado: mezcla de uno o más plaguicidas técnicos, con uno o más ingredientes conocidos como "inertes", cuyo objeto es dar estabilidad al ingrediente activo o hacerlo útil y eficaz; constituye la forma usual de aplicación de los plaguicidas.

1.1.2.2 Por los organismos que controlan

- a) Insecticida: Control de insectos
- b) Acaricida: Control de ácaros
- c) Fungicida: Control de hongos y levaduras
- d) Bactericida: Control de bacterias
- e) Antibiótico: Control de bacterias
- f) Herbicida: Control de hierba y maleza
- g) Rodenticida: Control de roedores
- h) Molusquicida: Control de moluscos

1.1.2.3 Por su persistencia

- a) Ligeramente persistentes. Menos de cuatro semanas
- b) Poco persistentes. De cuatro a veintiséis semanas
- c) Moderadamente persistentes. De veintiséis a cincuenta y dos semanas
- d) Altamente persistentes. Más de un año y menos de veinte
- e) Permanentes. Más de veinte años

1.1.2.4 Por su familia química

Los plaguicidas pueden clasificarse en función del grupo o familia química a la que pertenecen. Las familias químicas más notables son las mostradas en el Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas con base en su familia química

Familia química	Ejemplos ^a
a) Organoclorados	Pentaclorofenato de sodio, pentaclorofenol
b) Organofosforados	Malatión, paratión
c) Carbamatos	Pirimicarb, thiodicarb
d) Piretroides	Tralometrina, acrinatrina
e) Sales de cobre	Octanoato de cobre, sulfato de cobre
f) Tiocarbamatos	Pebulato, mancozeb
g) Ftalimidias	Folpet, flubendiamide
h) Carboxamidas	Flumioxazin, oxicarboxin
i) Guanidinas	Clorhidrato de dodecilguanidina, guazatina
j) Organoestánicos	Dimetipin
k) Organosulfurado	Propargite
l) Clorfenoxi	2,4-D, diclofop metil
m) Dinitrofenoles	Orizalin, oxifluorfen
n) Derivados de la urea	Pencycuron, prosulfuron
o) Triazinas	Pimetrozina, simazina
p) Derivados de los ácidos tricloroacético y tricloropicolínico	Picloram, triclopir
q) Bipiridilicos	Diquat, paraquat
r) Otros	Azufre elemental, aceite mineral, parafina

^a (COFEPRIS, 2015)

1.1.2.5 Por su toxicidad

La evaluación y clasificación de los plaguicidas por su toxicidad, se realiza, de acuerdo con lo recomendado por la OMS, con base en la dosis letal media, DL₅₀, definida como la cantidad mínima de una sustancia que es capaz de matar al 50% de una población de animales de prueba. Por convención, la DL₅₀ se reporta en mg/Kg. En la Tabla 2 se presenta la clasificación toxicológica de los plaguicidas de acuerdo con la OMS.

Tabla 2. Clasificación toxicológica de los plaguicidas con base en su DL50 en ratas (OMS, 2009)

Clasificación	Descripción	DL ₅₀ aguda en ratas (mg/kg de peso corporal)	
		Oral	Dérmica
Ia	Extremadamente peligrosos	<5	<50
Ib	Altamente peligrosos	5-50	50-200
II	Moderadamente peligrosos	50-2000	200-2000
III	Ligeramente peligrosos	2000-5000	2000-5000
IV	Improbable que representen un grave peligro	>5000	

1.2 Herbicidas usados en el presente estudio

1.2.1 2,4-D

Dentro de los herbicidas comercializados actualmente, la familia más ampliamente usada a nivel mundial son los herbicidas clorofenoxis. De éstos, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es el más común, y es una de las sustancias químicas agrícolas mejor estudiadas, así como de las más comercializadas en México y en los Estados Unidos. Se trata de uno de los plaguicidas sintéticos más antiguos, fue sintetizado durante la segunda guerra mundial y reconocido por ser un componente del controversial *Agente naranja* utilizado en la guerra de Vietnam (Ramos García, 2004). Actualmente Dow Agro Sciences es el mayor productor de este plaguicida (Tu et al., 2001). Su estructura se muestra en la Figura 1.

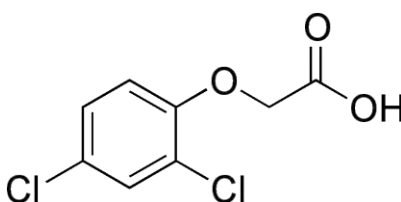


Figura 1. Estructura del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

Desde su introducción en el mercado, en 1945, el 2,4-D ha sido ampliamente usado para el control del crecimiento de hierbas en los campos agrícolas y forestales, así como en los entornos urbanos y residenciales. Cuando se aplica a las plantas, el 2,4-D se absorbe en las raíces y se distribuye a través del líber (OMS, 1984). Posteriormente, el 2,4-D elimina a las plantas por imitación del efecto de las auxinas (hormonas reguladoras del crecimiento), desencadenando

una sobre-estimulación de células jóvenes, que resulta en un patrón anormal de crecimiento y en la subsecuente muerte de las plantas (Mullison, 1987).

El 2,4-D normalmente se formula en disolución acuosa en forma de sales y/o como aminas solubles en agua, con pequeñas cantidades de aditivos, tales como los acondicionadores de agua y los agentes antiespumantes (Kennepohl et al., 2010). Diversas formulaciones del 2,4-D se combinan con ingredientes fertilizantes, para dar una función extra al producto, o con otros herbicidas, a fin de aumentar el espectro para el control de las malezas.

El 2,4-D puede irritar la piel y las vías respiratorias, en forma de ácido y de sal. Además, se considera un grave irritante de los ojos. Tiene una DL_{50} en ratas de 375 mg/kg y consecuentemente entra en la clase II (moderadamente peligroso) de acuerdo con la clasificación de plaguicidas de la OMS (OMS, 2009).

En 2015, la Organización Mundial de la Salud (OMS), clasificó a este herbicida como "*posiblemente carcinogénico para humanos*". Esta clasificación se hizo con base en la fuerte evidencia, obtenida mediante estudios *in vivo* e *in vitro*, de que el 2,4-D induce estrés oxidativo en humanos, y en la moderada evidencia de que también puede causar inmunosupresión. Sin embargo, estudios epidemiológicos no demuestran de manera consistente un incremento en el riesgo de padecer linfoma o algún otro tipo de cáncer debido a la exposición al 2,4-D (OMS, 2015).

1.2.2 Picloram

El picloram, o ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico (Figura 2), es un herbicida orgánico sintético perteneciente a la familia de las piridinas y también clasificado como derivado clorado del ácido picolínico (Brown et al., 2015).

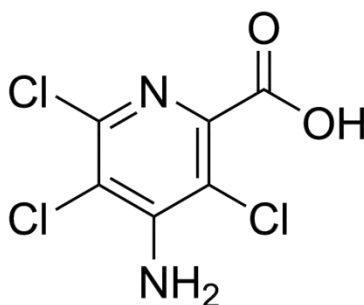


Figura 2. Estructura del ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico (picloram)

Fue registrado en Estados Unidos en 1964 y fabricado principalmente por Dow Chemical Company, se introdujo en el mercado en 1963 bajo los nombres comerciales de Tordon y Grazo. Existe en tres formas principales registradas para su uso como herbicidas: el picloram ácido se usa únicamente como precursor para elaborar las otras formas de picloram, que son las sales de potasio y de triisopropanolamina (Dumancas, 2014).

Por su actividad está reportado como un herbicida sistémico que regula el crecimiento de plantas. Se utiliza ampliamente para el control de malas hierbas de hoja ancha, enredaderas y plantas leñosas herbáceas profundamente enraizadas en cultivos de cereales como el trigo, la cebada, la caña de azúcar y la avena (FAO, 2012). De igual forma, el picloram es de gran utilidad en el manejo de vegetación no deseada en pastizales y silvicultura, así como en sitios ajenos a las tierras de cultivo, tales como instalaciones industriales y militares, carreteras, vías férreas, aeropuertos, líneas eléctricas y tuberías.

La DL_{50} de picloram en ratas es de 8200 mg/kg por lo que, de acuerdo con la clasificación de plaguicidas por toxicidad de la OMS, se encuentra en la categoría IV (poco probable que ocasione un peligro grave bajo condiciones normales de uso) (OMS, 2015). Aunque se han reportado casos de piel y ojos irritados en trabajadores expuestos a formulaciones de picloram como principio activo (USDA, 2000).

Una vez aplicado, el picloram puede permanecer activo en suelo durante cierto periodo de tiempo, dependiendo del tipo, humedad y temperatura del suelo. Por lo general, muestra mayor afinidad por suelos arcillosos y con alto contenido de materia orgánica, por lo que, en suelos con bajo, o nulo, contenido de estos componentes, el picloram se lixivia fácilmente por el agua. Puede existir en niveles tóxicos para las plantas por más de 1 año después de su aplicación en cantidades normales. La persistencia del picloram en suelo varía, de acuerdo con lo reportado, desde un mes, bajo condiciones ambientales favorables, hasta más de 4 años en regiones áridas (USDA, 1989).

1.2.3 Uso del 2,4-D y del picloram en México

En 2014, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO, reportó que el consumo de plaguicidas en México fue de 98,814 toneladas, lo que deja ver la importancia de esta industria a nivel económico en el país.

A nivel comercial es posible encontrar a estos dos herbicidas, picloram y 2,4-D, ya sea con solo uno de ellos como único principio activo, o con una combinación de ambos para aumentar el espectro de acción del producto. En la Tabla 3 se enlistan algunos productos comerciales que contienen a uno o ambos herbicidas en su formulación.

Tabla 3. Herbicidas comerciales de 2,4-D y picloram disponibles en México

Empresa	Clasificación toxicológica	Nombre comercial	Uso	Ingrediente activo
Técnica Agrícola Chiapas, S.A. de C.V.	III	Tacsaron	Control de malezas en los cultivos de arroz, cebada, maíz, sorgo y trigo.	2,4-D
Chemnova Agro de México	III	Kamikaze Técnico 98%	Para uso exclusivo en plantas formuladoras de plaguicidas agrícolas	2,4-D
Química Sagal, S.A. de C.V.	III	Herbidex	Control de malezas en los cultivos de maíz, sorgo	2,4-D
United Phosphorus de México	III	Uniamina 480/ Dioweed 480	Control de malezas en los cultivos de arroz, cebada, maíz, sorgo, trigo	2,4-D
Dupont México, S.A. de C.V.	III	Navajo/ Sheriff	Uso urbano para control de maleza de hoja ancha en vías de comunicación y áreas urbanas	2,4-D
Insumos y Agroquímicos Stockton, S.A. de C.V.	IV	Piclotion Tech 95%	Para uso exclusivo en plantas formuladoras de plaguicidas	Picloram
Agroquímicos Versa, S.A. de C.V.	IV	Picloram 24 Stockton	Aplicación foliar en los cultivos de jitomate, chile, papa, berenjena, entre otros.	Picloram
Dow Agrosciences de México, S.A. de C.V.	IV	Tordon 22 K	Para uso exclusivo en plantas formuladoras de plaguicidas agrícolas	Picloram
Helm de México, S.A.	IV	Picloram 94 TC	Industrial, exclusivamente para plantas formuladoras de plaguicidas	Picloram
Dow Agrosciences de México, S.A. de C.V.	III	Tordon 101/ Prosper/ Gana Pro 101	Control de malezas en los cultivos de pastizales, potreros	Picloram + 2,4-D
Dow Agrosciences de México, S.A. de C.V.	III	Tordon 472-M	Control de Malezas en los cultivos de caña de azúcar, maíz, pastizales, potreros	Picloram + 2,4-D
Monsanto Comercial, S.A. de C.V.	III	Mon 1001/Mon 48340	Control de malezas en los cultivos de pastizales	Picloram + 2,4-D
Dow Agrosciences de México, S.A. de C.V.	IV	Flash	Control de malezas en cultivos de caña de azúcar, maíz, pastizales, sorgo.	Picloram + 2,4-D
Koor Intercomercial, S.A. de C.V.	IV	Picloram + 2,4-D	Control de malezas en los cultivos de pastizales establecidos en potreros	Picloram + 2,4-D
Makhteshim-Agan de México, S.A. de C.V.	IV	Paso D/ Troton SL	Control de malezas en los cultivos de pastizales establecidos en potreros	Picloram + 2,4-D

Fuente: (COFEPRIS, 2015)

La exposición ocupacional a 2,4-D y picloram puede ocurrir durante su fabricación y aplicación, y la población en general puede estar expuesta a través de los alimentos, agua y polvo. Por ello la aplicación de las formas comerciales tanto de picloram y 2,4-D, en actividades agrícolas, debe hacerse considerando los límites máximos de residuos (LMR) y límites máximos de residuos extraños (LMRE), permitidos para cada cultivo, Tabla 4.

Tabla 4. Límites máximos de residuos permitidos para 2,4-D y picloram en México (COFEPRIS, 2015)

Cultivo	LMR (mg/kg)	
	2,4-D	Picloram
Arroz	0.1	-
Avena	0.5	-
Cebada	0.5	-
Centeno	0.5	-
Maíz	0.5	0.20
Sorgo	0.5	0.20
Trigo	0.5	-
Caña de azúcar	2.0	0.05
Pastizales	1000	80
Potreros	1000	80

Fuente: (COFEPRIS, 2015)

Adicionalmente, la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite máximo permisible para 2,4-D en agua para uso y consumo humano es de 50.0 mg/L, mientras que la EPA fija un límite de 0.07 mg/L. Sin embargo, en México no existe aún un límite máximo permitido para picloram, aunque se tiene como referencia que la EPA establece como límite máximo del contaminante en agua potable una concentración de 0.5 mg/L (Secretaría de Salud, 1994; EPA, 1995).

1.3 Comportamiento y destino de los plaguicidas en el ambiente

La evaluación del impacto ambiental de un plaguicida debe hacerse considerando su destino y distribución en suelo, agua y aire.

El destino ambiental o comportamiento de un plaguicida depende de la afinidad natural del producto químico con respecto a uno de los cuatro compartimentos

ambientales: fase sólida (materiales minerales y carbono orgánico en partículas), fase líquida (solubilidad en aguas superficiales y aguas del suelo), fase gaseosa (volatilización) y biota (FAO, 1997)

El potencial de un plaguicida para contaminar el agua subterránea o superficial depende de varios factores que incluyen las propiedades del suelo, las propiedades del compuesto contaminante, la carga hidráulica en el suelo y las prácticas de mantenimiento del cultivo (Gavrilescu, 2005).

El destino de los plaguicidas en el ambiente es influenciado por muchos sistemas que determinan su persistencia y movilidad. La interacción de plaguicidas con el suelo, aguas superficiales y subterráneas es compleja y se controla por numerosos y simultáneos procesos biológicos, físicos y químicos (Figura 3).

Las principales fuentes de contaminación de los ambientes acuáticos son: (i) contaminación directa de pozos por aguas de escorrentía superficial, derrames y retrosifonaje de la disolución del plaguicida del equipo atomizador al pozo; (ii) lixiviación de sitios donde tractores y atomizadores se enjuagan; (iii) lixiviados de vertederos municipales y depósitos de desechos; (iv) infiltración de agua contaminada con plaguicidas en lagos y ríos; y (v) filtración de plaguicidas aplicados en la superficie a través de flujo masivo o macroporos de flujo preferencial (Barceló & Hennion, 2003).

Es esencial considerar la distribución ambiental de los plaguicidas y sus productos de transformación tanto en ambientes acuáticos como en suelo debido a que su aplicación se hace directamente sobre estos ecosistemas o bien, pueden llegar a ellos por medio de diferentes vías (escorrentías, sedimentación, lixiviación, adsorción, etc.).

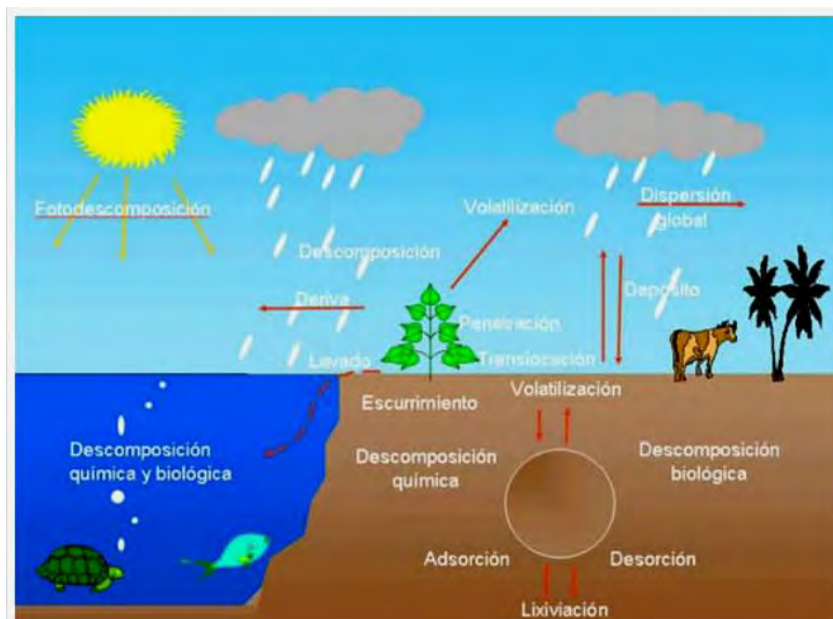


Figura 3. Mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente (Cauca, 2016)

En general, los procesos ambientales que deciden el comportamiento y destino de un plaguicida tanto en el suelo, aire, como en cuerpos de agua pueden clasificarse en tres diferentes tipos (Gavrilescu, 2005):

- Procesos de transporte, los cuales lo alejan de su punto inicial de introducción al ambiente y a través del sistema de agua superficial.
- Procesos de transferencia, que controlan su movimiento entre compartimentos ambientales, tales como agua, biota, sedimentos y la atmósfera. Se refieren a las formas en que un plaguicida está distribuido entre sólidos y líquidos, o entre sólidos y gases.
- Procesos de transformación, referentes a los procesos geoquímicos y biológicos que modifican la estructura de un plaguicida o que lo degradan completamente.

Dichos procesos se verán favorecidos o afectados en función de diversos factores individuales del suelo, clima y el plaguicida en cuestión. En la Tabla 5 se enlistan cada uno de estos factores.

Tabla 5. Factores del suelo, clima y propias que afectan el destino de los plaguicidas en el ambiente (Gavrilescu, 2005)

Suelo	Clima	Plaguicida
Textura Permeabilidad Profundidad pH Contenido de materia orgánica Pendiente	Frecuencia de lluvia/irrigación Viento, movimientos del aire Temperatura Radiación solar	Solubilidad en agua Volatilidad Tendencia de adsorción sobre partículas del suelo Persistencia en el ambiente

Fuente: (Gavrilescu, 2005)

1.3.1 Transferencia de los plaguicidas entre los diferentes componentes ambientales.

Los plaguicidas tienen la capacidad de moverse tridimensionalmente en muchos ecosistemas al grado de que pueden estar presentes en suelo, agua, aire y en tejidos de diferentes organismos (plantas, aves, peces y mamíferos). Las vías por las que se transfieren de un compartimento ambiental a otro son: adsorción/desorción, volatilización, lixiviación, escurrimiento y captación.

La adsorción al suelo es un importante fenómeno fisicoquímico que decide en gran parte el destino de un plaguicida en el ambiente (Kan et al., 1994).

La capacidad de un plaguicida, i , para adsorberse al suelo se mide por el coeficiente de distribución, K_d , que indica la tendencia de los compuestos a adherirse a las partículas de suelo (Suthersan, 2001)

$$Kd_i = \frac{n_i}{c_i}$$

Ecuación 1. Coeficiente de distribución para un compuesto i

donde n_i es el número de moles de la especie i adsorbidos por kilogramo de suelo seco, mientras que c_i representa la concentración de la especie i en la disolución del suelo (Sposito, 2008). El valor de K_d varía en función del contenido de materia orgánica y de arcillas en el suelo (Gavrilescu, 2005). Por ello, a menudo el coeficiente K_d es normalizado en función de la fracción de carbono orgánico en el suelo (f_{oc}), por lo que se obtiene el coeficiente de reparto, K_{oc} (Sposito, 2008).

$$K_{oc_i} = \frac{Kd_i}{f_{oc}}$$

Ecuación 2. Coeficiente de reparto para un compuesto i

Altos valores de K_{oc} (>1000) indican que se trata de un plaguicida que está fuertemente adsorbido a la materia húmica del suelo y, por lo tanto, es poco probable su transporte a menos de que se produzca la erosión del suelo. Bajos valores (<300) corresponden a plaguicidas que tienden a moverse con el agua y tienen la capacidad de lixiviar o desplazarse con el escurrimiento superficial. Este parámetro está estrechamente relacionado con la solubilidad, pues a medida que esta última incrementa, el valor del coeficiente de reparto disminuye (Sposito, 2008).

La solubilidad en agua se mide en mg/L y determina qué tan fácilmente un plaguicida se puede lavar de los cultivos, filtrar en el suelo o mover con la escorrentía superficial. Plaguicidas con solubilidades menores a 1 mg/L tienden a permanecer sobre la superficie del suelo. Plaguicidas con una solubilidad mayor a 30 mg/L tienen mejor probabilidad de lixiviarse del suelo y de los cultivos.

Los suelos con alto contenido de materia orgánica, textura fina, baja permeabilidad y gran profundidad tienden a retener y atenuar porcentajes importantes de los contaminantes orgánicos ya que, bajo estas condiciones, hay un mayor tiempo de interacción entre las partículas que lo conforman y los compuestos xenobióticos.

Plaguicidas con alta solubilidad (>30 mg/L), baja afinidad para adsorberse sobre partículas del suelo y una larga vida media en el ambiente poseen el mayor potencial de transferirse a los cuerpos acuáticos.

La persistencia de un plaguicida se establece en términos de su vida media (esto es, el tiempo requerido para que un plaguicida se degrade en el suelo a la mitad de su cantidad original (Gavrilescu, 2005). A mayor tiempo de vida media, mayor es el potencial de movimiento de un plaguicida.

La volatilización de un plaguicida determina su movimiento, por corrientes de aire, lejos de las superficies tratadas (Whitford et al., 1995). El potencial de un plaguicida para volatilizar está expresado por su constante de Henry (H):

$$H_i = \frac{P_{vi}}{S_i}$$

Ecuación 3. Constante de Henry (Gavrilescu, 2005)

Donde P_{v_i} es la presión de vapor del plaguicida y s_i es la solubilidad del mismo. Un alto valor de esta constante indica una tendencia del plaguicida a volatilizarse y perderse en la atmósfera. Aunque existe un intercambio del aire del suelo con la atmósfera, el proceso es tan lento que las pérdidas por volatilización de plaguicidas son escasas. Además, los plaguicidas que se han volatilizado pueden redepositarse por efecto de la lluvia. Para la mayoría de los plaguicidas las pérdidas por volatilización son insignificantes en comparación con las pérdidas superficiales o por lixiviación (Gavrilescu, 2005).

Todos estos procesos influyen en la velocidad y el grado en que el producto químico se liberará del subsuelo en el ambiente y, por lo tanto, estará biodisponible para los receptores ecológicos y humanos. La diseminación de un contaminante después de su liberación al ambiente se determina por su reparto entre el agua, el suelo y los sedimentos, las fases atmosféricas, y su degradabilidad a través de medios bióticos y/o abióticos. Estos procesos determinan tanto el impacto como la extensión de su diseminación. En la Tabla 6 se presenta un resumen de cómo el potencial contaminante de un plaguicida es influenciado por sus características fisicoquímicas, así como por las características del suelo y condiciones climáticas.

Debido a que las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas son determinantes para la movilidad y destino de los mismos, la Tabla 7 muestra las principales propiedades fisicoquímicas para ambos herbicidas en estudio.

Con base en los factores anteriormente expuestos y relacionandolos con las propiedades fisicoquímicas del picloram y el 2,4-D (Tabla 7), como son su alta solubilidad (>30 mg/L); bajo coeficiente de reparto ($K_{oc} < 300$ mg/g) y escasa volatilidad (baja presión de vapor), se puede establecer que los principales riesgos ambientales de ambos plaguicidas se relacionan con la contaminación de agua superficial y subterránea, y con el daño a cultivos y plantas que no son su objetivo, localizados en áreas adyacentes a la zona de aplicación, vía escorrentías o difusión. Como resultado de estos fenómenos los cultivos en las áreas adyacentes

pueden estar expuestos a concentraciones superiores a los niveles asociados con efectos tóxicos en mamíferos terrestres y animales acuáticos.

Tabla 6. Influencia de las características del suelo, del clima y del plaguicida en su potencial de contaminación

Riesgo de contaminación del agua subterránea		
	Bajo riesgo	Alto riesgo
Características del plaguicida		
Solubilidad en agua	Baja	Alta
Adsorción en el suelo (log K_{oc})	Alta	Baja
Persistencia (vida media)	Baja	Alta
Características del suelo		
Textura	Arcilla fina	Arena gruesa
Contenido de materia orgánica	Alto	Bajo
Macroporos	Pocos y pequeños	Muchos y amplios
Profundidad	Profundo	Llano
Volumen de agua		
Lluvia/irrigación	Pequeños volúmenes en intervalos poco frecuentes	Grandes volúmenes en intervalos frecuentes

Fuente: (Gavrilescu, 2005)

Debido a las propiedades descritas, la persistencia en suelos, principalmente del picloram, y su uso extensivo no solo en la industria agrícola, ambos plaguicidas pueden provocar contaminación de cuerpos de agua superficial y subterránea. Se ha reportado en la literatura que estos plaguicidas se encuentran con mayor frecuencia en el agua potable (Donald et al., 2007).

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de el picloram y el 2,4-D

Propiedad fisicoquímica	2,4-D	Picloram
Peso molecular	221.04	241.46
Punto de fusión ⁽¹⁾	135-142°C	218.5°C
Punto de ebullición ⁽¹⁾	160°C	NA
Densidad relativa	1.42 g/cm ³	1.16 g/cm ³
pKa	2.93 ⁽²⁾	2.30 ⁽³⁾
Solubilidad en agua ⁽³⁾ a 25 °C	900 mg/L	430 mg/L
Coefficiente de reparto (K_{oc}) ⁽³⁾	20 L/Kg (adsorción débil a materia húmica del suelo)	35 L/Kg (adsorción débil a materia húmica del suelo)
Presión de vapor a 25°C ⁽³⁾	5.5x10 ⁻⁷ Pa	8.2x10 ⁻⁵ Pa
log K_{ow}	2.81	0.30
Constante de Henry (H) (atm.m³/mol) ⁽³⁾	1.81x10 ⁻¹² (No volátil)	4.55x10 ⁻¹⁰ (No volátil)
Vida media en suelo (t_{1/2}) (días) ⁽³⁾	10	90 ⁽⁴⁾
Índice de lixiviación ⁽³⁾	2.69	4.79

NA: No aplica. ⁽¹⁾(Bejarano, 2007) ⁽²⁾ (Cheney et al., 1996) ⁽³⁾ (Barceló & Hennion, 2003) ⁽⁴⁾ (Alfaro, 2013) ⁽⁵⁾ (Chen et al., 2010)

1.3.2 Destino metabólico de los plaguicidas

El destino metabólico de los plaguicidas depende de las condiciones abióticas ambientales (temperatura, humedad, pH, etc.), comunidades microbianas y/o especies de plantas presentes, características del plaguicida (K_{oc} , solubilidad) y de las reacciones químicas y biológicas que sucedan en el entorno. La degradación abiótica de los plaguicidas se debe principalmente a su transformación química y física por procesos como fotólisis, hidrólisis, oxidación, reducción y rearrreglos estructurales (Gouma, 2009). La transformación enzimática, la cual es principalmente mediada por plantas y microorganismos, es por mucho, la mayor ruta de detoxificación (van Eerd et al., 2003). Aun así, en muchas situaciones todos estos procesos actúan en conjunto en la degradación de contaminantes orgánicos (Connell, 2005).

El metabolismo de los plaguicidas puede involucrar un proceso de tres fases (van Eerd, 2003):

Fase 1. Las propiedades iniciales del compuesto original se transforman por medio de oxidación, reducción, o hidrólisis para, generalmente, producir un compuesto más soluble en agua y, usualmente, menos tóxico que su predecesor.

Fase 2. La segunda fase incluye la conjugación de un plaguicida, o de uno de sus metabolitos con un azúcar o aminoácido, lo cual incrementa aún más su solubilidad y los hace menos tóxicos.

Fase 3. La tercera fase comprende la conversión de los metabolitos de la fase 2 en conjugados secundarios, que tampoco son tóxicos. En estos procesos, los hongos y las bacterias están involucrados produciendo enzimas intra o extracelulares incluyendo enzimas hidrolíticas, peroxidasas, oxigenasas, entre otras.

Sin embargo, los plaguicidas pueden no encontrarse biodisponibles a causa de su fijación al suelo, la cual ocurre como resultado de su adsorción a las partículas del

suelo sin sufrir alteración en su estructura química, en este caso los procesos químicos pueden cobrar mayor relevancia.

El grado en el que un plaguicida se oxida en un ambiente acuático dependerá, además de las características propias del plaguicida, de las características de la columna de agua, tales como la disponibilidad de oxígeno, temperatura, profundidad de penetración de la luz solar y el tiempo de residencia del contaminante en la zona fótica (Abrajano et al., 2005).

La fotodegradación se inhibe considerablemente cuando el agua presenta turbidez o en ambientes con poca o nula incidencia de luz solar, tales como suelos, sedimentos o acuíferos (Abrajano et al., 2005; Connell, 2005).

1.3.2.1 Destino metabólico del 2,4-D y el picloram

En el ambiente, el 2,4-D y picloram permanecen principalmente en cuerpos de agua y suelo, donde su forma aniónica es la predominante considerando que el pH de los cuerpos de agua y del suelo en el ambiente se encuentra entre 5.0 y 7.0. La descomposición de ambos puede ser por fotodegradación y/o degradación microbiana. La degradación microbiana puede realizarse por dos vías: aerobia y anaerobia. Su velocidad en cuerpos acuáticos dependerá de la concentración de nutrientes presentes, temperatura, disponibilidad de oxígeno y el grado de contaminación del agua con ese plaguicida o con algún otro de la misma familia química (Howard, 1991).

En el caso del 2,4-D, la degradación microbiana es la de mayor rapidez, aunque en medio anaerobio es relativamente lenta con una vida media de alrededor de 300 días (Walters, 1999). Si bien la degradación microbiana de 2,4-D es posible, su factibilidad es ampliamente dependiente de las características del agua. Las aguas naturales superficiales son generalmente frías con concentraciones de nutrientes menores que las requeridas por las poblaciones capaces de llevar a cabo la degradación, lo que limita el crecimiento de estos microorganismos (Ghassemi et al., 1981).

Los productos de este proceso de degradación metabólico, que se han reportado, son 2-clorohidroquinona, 2,4-diclorofenol y dióxido de carbono, principalmente en condiciones aerobias, mientras que en condiciones anaerobias únicamente se han observado 2,4-diclorofenol y dióxido de carbono como productos mayoritarios (Walters, 1999).

Por otro lado, el picloram es un herbicida más persistente que 2,4-D. A menos que se encuentre en agua poco profunda o aguas con tiempos de residencia hidráulicos cortos, es decir que pasen con facilidad y rapidez de un reservorio a otro, se espera que el picloram sea persistente en las aguas superficiales (USEPA, 1995). El picloram es susceptible a fotólisis directa en agua, pero no a hidrólisis abiótica o volatilización. La degradación biológica será lenta en condiciones aerobias o anaerobias, aunque algunas condiciones, como la temperatura, pueden incrementar la velocidad de degradación por parte de los microorganismos (Tu et al., 2001).

En el suelo, las rutas de degradación del 2,4-D son similares a las que se presentan en ambientes acuáticos, la degradación microbiana es la principal vía de descomposición. El mecanismo más importante implica la remoción de ácido acético de la molécula para producir 2,4-diclorofenol, seguido del rompimiento del anillo aromático y la posterior producción de ácidos alifáticos (Ghassemi et al., 1981). La velocidad de degradación por parte de los microorganismos depende de la actividad del agua, profundidad, composición y temperatura del suelo. Un suelo, en el que la actividad del agua sea baja, contribuye a la inhibición del proceso de mineralización por una reducción en la movilidad del plaguicida y en la actividad metabólica de los microorganismos. Por otro lado, un alto contenido de materia orgánica también reduce la rapidez de degradación debido a que se favorece la adsorción de 2,4-D al suelo, dejando cantidades biodisponibles muy bajas.

En el caso del picloram, la destrucción causada por la luz solar y por microorganismos son las principales vías por las que este plaguicida se degrada en el suelo. Por lo general, el picloram se degrada más rápidamente bajo

condiciones anaerobias que en condiciones aerobias (Krzyszowska et al., 1994). En estos casos, dióxido de carbono es el producto final mayoritario de la degradación del picloram en suelo (USDA, 2000), aunque durante su degradación también se pueden producir otros subproductos potencialmente peligrosos al ambiente como el 4-amino-2-piridylcarbinol (Bauer et al., 1972).

La fotodescomposición en el medio ambiente de ambos plaguicidas, tanto en suelo como en agua, no se espera que sea significativa debido a la débil radiación ultravioleta de la luz solar y a la presencia de materia orgánica la cual reduce el efecto de la radiación solar (Ghassemi et al., 1981). A esto se suma que la vida media de los contaminantes incrementa con la profundidad a la que se encuentran por la disminución del alcance de la luz.

Estudios han demostrado que los productos mayoritarios de la fotodegradación del 2,4-D son 1,2,4-benzotriol, 2,4-diclorofenol y dióxido de carbono (Cohen & Tamma-Vithala, 1989) (Hautala, 1978). Mientras que la fotólisis del picloram en disoluciones acuosas ha resultado en la generación de al menos dos ácidos orgánicos: el ácido oxámico y el 3-oxo- β -alanina (Woodburn et al., 1989).

1.4 Métodos de remediación de sitios contaminados con plaguicidas

Anteriormente, la solución más común para tratar con suelos contaminados era su excavación y aislamiento. Una práctica que maneja temporalmente el problema, destruyendo la estructura del suelo y, además, sin combatir los compuestos que ocasionan la contaminación. Recientemente, a causa de los cambios regulatorios impuestos en países desarrollados, se han desarrollado nuevas técnicas para la remediación de sitios contaminados. Dichas técnicas pueden clasificarse, con base en la naturaleza del tratamiento, como biológicas (biorremediación), físicas y químicas (Castelo-Grande et al., 2010).

La biorremediación es el proceso que usa principalmente microorganismos, plantas o enzimas, microbianas o vegetales, para detoxificar diferentes tipos de ecosistemas contaminados. Al tratarse de un proceso natural, normalmente tiene un impacto reducido en los ecosistemas y requiere de la aplicación de ciertas

técnicas adicionales para mejorar su rendimiento (bioaumentación y bioestimulación).

Sin embargo, la biorremediación presenta ciertas desventajas. La principal es que su aplicación se limita a compuestos biodegradables. Asimismo, en algunos casos se ha presentado la problemática de que los productos de la biorremediación pueden ser más persistentes o más tóxicos que los compuestos iniciales. Además, es complicado el proceso de extrapolar los resultados obtenidos en estudios realizados a pequeña escala, bajo condiciones controladas, a operaciones a gran escala en campo abierto (Gouma, 2009).

Otro punto a considerar es que todos los procesos biológicos son altamente específicos, lo que complica su aplicación en el ambiente ya que por lo general el suelo y los cuerpos de agua están contaminados por una mezcla de compuestos que interaccionan con los sistemas biológicos de manera que se puede alterar su toxicidad como compuestos individuales (Hernando *et al.*, 2003) y complejos y, por ende, toman más tiempo que otros métodos de remediación (Vidali, 2001).

Los métodos físicos de remediación son aquellos que no cambian las propiedades físico-químicas de los contaminantes acumulados en el agua y/o suelo. Dentro de estas técnicas están los procesos de extracción y almacenamiento, sedimentación, flotación y filtración de contaminantes (Castelo-Grande *et al.*, 2010). Estos métodos han mostrado ser efectivos al retirar parcialmente algunos plaguicidas. Sin embargo, son solo procedimientos de transferencia de fase en los que se requiere una disposición de los residuos generados, lo que representa un gran inconveniente en términos económicos y logísticos.

Por su parte, los métodos químicos de remediación permiten la degradación, total o parcial, de los contaminantes, reduciendo así su potencial peligro ecológico. Estas técnicas son desarrolladas con base en procesos químicos como: reacciones óxido-reducción y precipitación. Entre sus principales ventajas están su amplio espectro de aplicabilidad, ya que son viables para la remoción o degradación de contaminantes inorgánicos u orgánicos independientemente de su

estructura química; su alta eficiencia, debido a que se las reacciones químicas se favorecen termodinámicamente (cuantitativas); y su alta especificidad de aplicación para contaminantes individuales, aunque también han mostrado versatilidad para aplicarse en mezclas de contaminantes. La principal problemática que presentan es que requieren de una fuerte inversión para su aplicación a gran escala debido a los reactivos y operaciones que se utilizan (SAFEMANMIN, 2011). Empero, existen en el ambiente minerales sintetizados química y biológicamente capaces de interactuar, mediante reacciones químicas, con compuestos xenobióticos, interviniendo en su destino y comportamiento en el ambiente.

1.5 Procesos para la degradación del picloram y 2,4-D

En el caso del 2,4-D, hay estudios documentados referentes al uso de óxidos de manganeso para su oxidación, mientras que para el picloram se han estudiado otras técnicas.

Ali Özcan *et al.* (2008) degradaron picloram utilizando el proceso electro-Fenton, proceso electroquímico de oxidación avanzada (AOEP) que consiste en la generación *in situ* de radicales hidroxilo, altamente reactivos, a partir de la reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 , los cuales son regenerados electroquímicamente, logrando la mineralización del 95% del carbono orgánico total (COT) en 8 h para una concentración inicial de picloram de 240 mg/L. Durante el proceso se identificaron intermediarios de reacción como el ácido 3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico, el ácido 4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxipiridin-2-carboxílico, y ácidos alifáticos carboxílicos que, con excepción del ácido oxálico, al reaccionar con los radicales hidroxilo producían compuestos e iones inorgánicos (Özcan *et al.*, 2008). El mecanismo de degradación se detalla en la Figura 4.

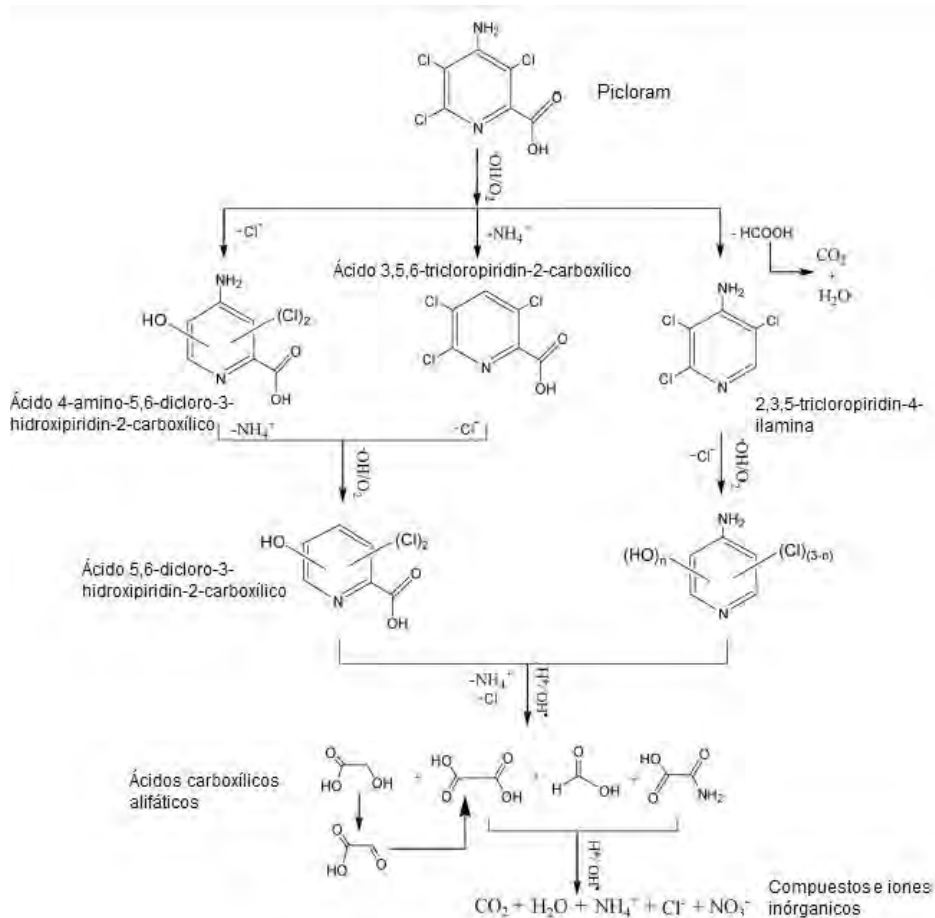


Figura 4. Mecanismo de reacción para la mineralización de picloram por radicales hidroxilo producidos por proceso electro-Fenton
Tomado de (Özcan et al., 2008)

En 2001, Ghauch realizó la degradación de picloram, y otros plaguicidas, utilizando hierro cero-valente como agente reductor en un sistema piloto cónico aerobio. Los análisis mostraron una completa desaparición del picloram, en una concentración inicial de 1.20 mg/L, después de 20 minutos de reacción. Como intermediarios de reacción, se obtuvo principalmente subproductos de clorados, hasta obtener el producto final que fue identificado como el 4-amino-2-piridilcarbinol (Ghauch, 2001). En la Figura 5 se muestra el mecanismo propuesto en dicho estudio.

Hasta nuestro conocimiento, no se ha reportado la posibilidad de usar óxidos de manganeso (IV) para la remoción de picloram en disolución.

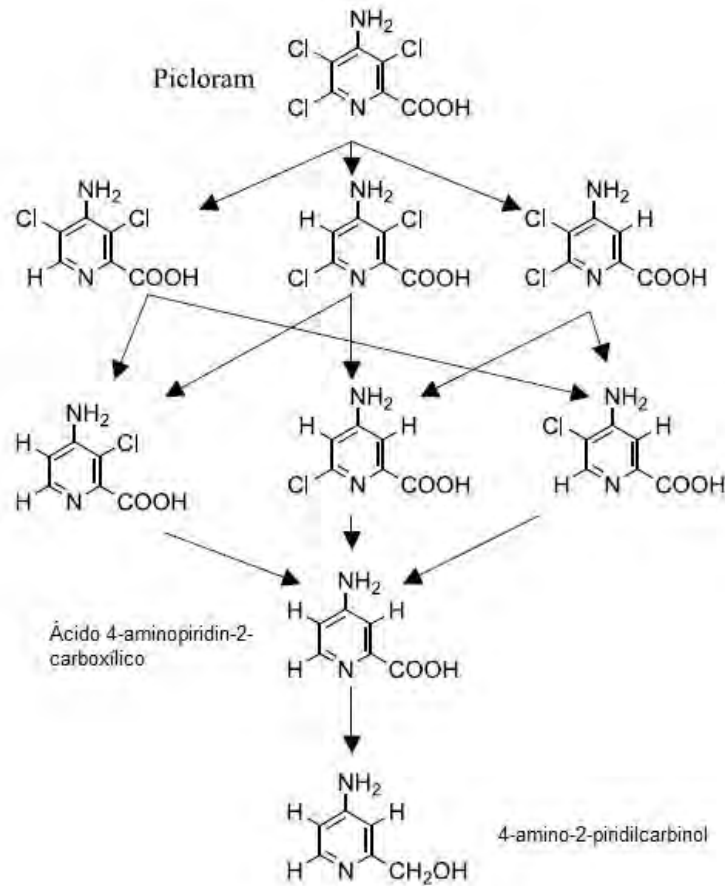


Figura 5. Mecanismo de degradación de picloram por hierro cerovalente (Ghauch, 2001)

Brillas et al. (2000) degradaron 2,4-D mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada, tales como los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, este último tiene la particularidad de usar radiación UV para potenciar la degradación. A una concentración inicial de 230 mg/L de 2,4-D y pH=3, lograron la mineralización del 90% de 2,4-D en 4 horas. Como intermediarios de reacción lograron identificar 2,4-diclorofenol, 4,6-diclororesorcinol, clorohidroquinona y clorobenzoquinona, que aún podían reaccionar con radicales hidroxilo para formar ácidos orgánicos. El mecanismo general de reacción propuesto en dicho estudio se presenta en la Figura 6.

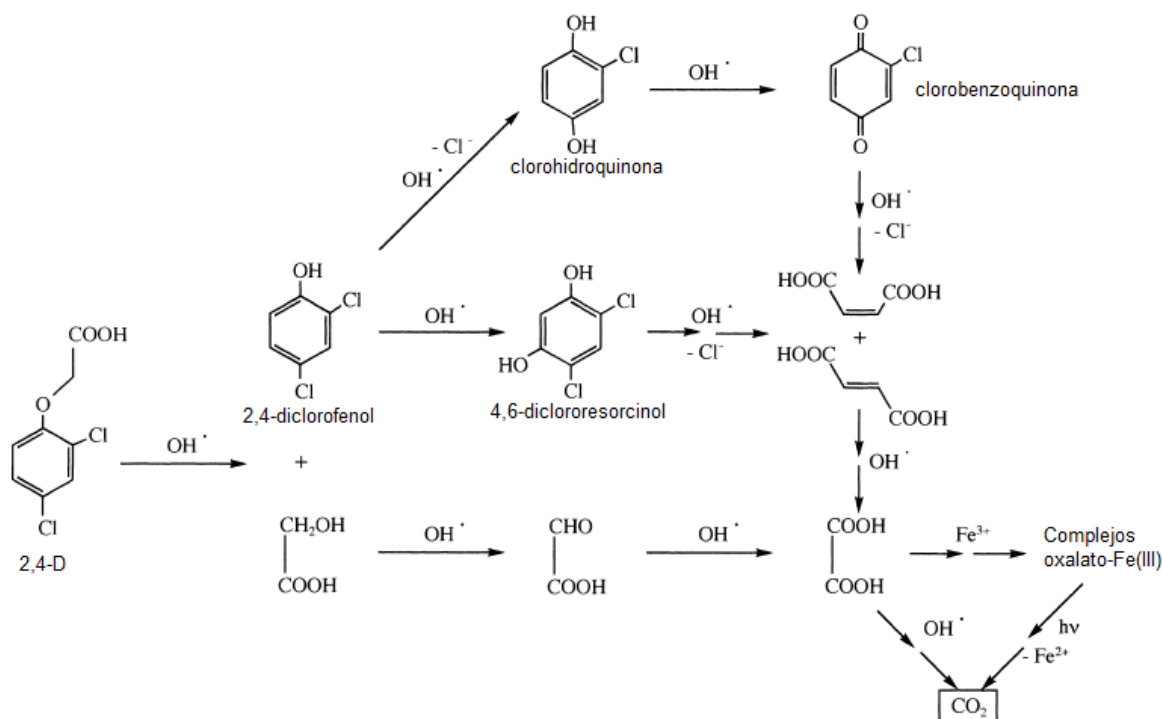


Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 2,4-D a pH 3 por los procesos electro-Fenton y fotoelectro-Fenton (Brillas et al., 2000)

Nasser et al. (2000) llevaron a cabo la degradación mecanoquímica de 2,4-D adsorbido sobre birnesita sintética. Después de 48 h de contacto, la concentración de 2,4-D había disminuido en más de 50%, en una relación inicial de 0.33 $\text{mmol/g}_{\text{birnesita}}$ mientras que en el mismo tiempo para una relación de 9.00 $\text{mmol/g}_{\text{birnesita}}$ el porcentaje de remoción apenas había superado el 30%. Los únicos productos de degradación detectados fueron 2,4-diclorofenol y CO_2 , aunque atribuyeron todo el proceso de mineralización a la acción oxidante del mineral ya que no detectaron consumo de oxígeno durante la reacción (Nasser et al., 2000).

Cheney et al. (1995) también usaron birnesita en la degradación de 2,4-D, en éter etílico como disolvente, en una relación de 400 mg del mineral con 3.0 μmol de 2,4-D. El resultado fue la degradación de más del 60% del plaguicida después de 28 h de contacto. Aunque a diferencia con Nasser et al. (2000), solo encontraron CO_2 como producto de la reacción, sin la detección de intermediario. Además, debido a que detectan el consumo de oxígeno durante la reacción, ellos proponen

a la birnesita como un catalizador para la oxidación de 2,4-D por acción del oxígeno presente en el aire.

Si bien, tanto Cheney et al. (1995) como Nasser et al. (2000) ya reportaron la degradación de 2,4-D con óxidos de manganeso tipo birnesita, ambos difieren en las condiciones bajo las que se realizaron sus experimentos. En el primero, la degradación se lleva a cabo en un medio no polar, lo que hace que los resultados sean muy poco extrapolables a lo que sucede en el ambiente. Por su parte, en el segundo se realizaron bajo condiciones de muy baja humedad, ya que el mineral y el plaguicida se molieron en fase sólida (degradación mecanoquímica), lo que limita la interacción plaguicida-mineral.

Tomando como punto de partida los estudios anteriores, se pueden llevar a cabo nuevos experimentos, usando óxidos de manganeso tipo birnesita, bajo condiciones que se asemejen más, en la medida de lo posible, a las ambientales. Un punto importante, sería modificar el medio de reacción, usando un disolvente más polar en el que 2,4-D, y sus posibles productos de degradación, sean solubles.

1.6 Óxidos de manganeso

El manganeso es el segundo metal de transición más abundante en la corteza terrestre después del hierro y se caracteriza por existir en múltiples estados de oxidación en el ambiente, además de que es un micronutriente esencial para la mayoría de los organismos. Entre sus diversos estados de oxidación, II, III y IV son los más comunes en la naturaleza. En el medio ambiente generalmente se le encuentra en forma de óxidos e hidróxidos, como parte de diversos minerales.

Los óxidos de manganeso (término colectivo que engloba óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos) se caracterizan por tener estructuras poco cristalinas, grandes valores de área superficial y cargas negativas en su estructura que se balancean con cationes metálicos intercambiables, tales como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} .

Estos minerales se localizan en una amplia variedad de escenarios geológicos y son prácticamente ubicuos en suelos y sedimentos. Pueden encontrarse como agregados finos, nódulos o concreciones en océanos y ríos, cortezas, dendritas y coberturas depositadas sobre otras partículas minerales o superficies rocosas (Post J. , 1999)

La unidad básica de la mayoría de los óxidos de manganeso es el octaedro de MnO_6 . Estos octaedros pueden ordenarse de distintas formas para dar lugar a estructuras de tipo lámina, cadena o túnel (Figura 7).

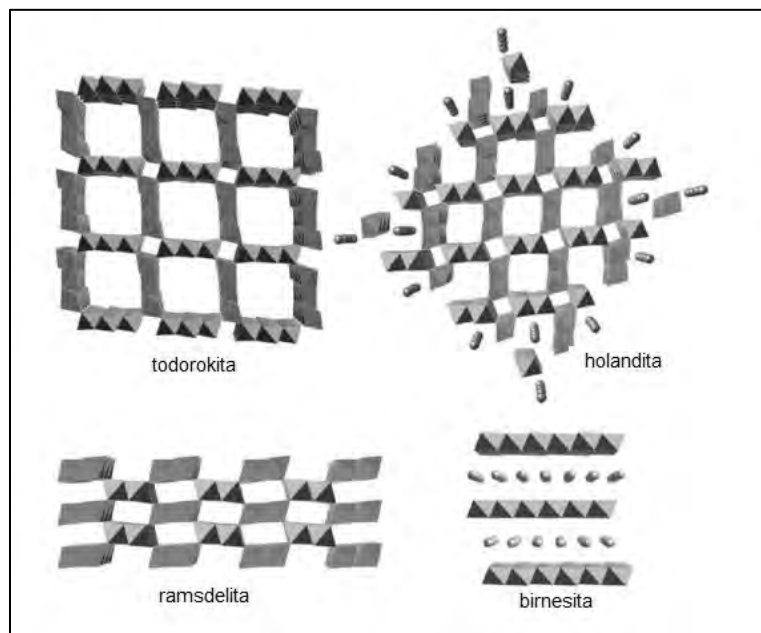


Figura 7. Ejemplos de diferentes tipos de estructuras de los óxidos de Mn, de tipo cadena o túnel (todorokita, holandita y ramsdelita) y de tipo capa (birnesita) Tomado de (Tebo et al., 2004).

Los óxidos de manganeso se forman en la naturaleza por oxidación del Mn (II), liberado a través de la intemperización de rocas que contienen este elemento. La oxidación del Mn(II) a Mn(III,IV) también puede estar mediada por hongos y bacterias. De hecho, se cree que los óxidos de manganeso (IV) producidos por medio de actividad microbiana, son los minerales de Mn más abundantes y altamente reactivos en el ambiente. Los óxidos de este tipo más comunes en el suelo son la birnesita y la vernadita (Theng & Yuan, 2008), mientras que estudios previos acerca de la mineralogía de nódulos oceánicos concluyen que los óxidos

de manganeso dominantes son birnesita, todorokita o vernadita (Burns & Burns, 1977).

Los compuestos tipo birnesitas (también conocidos como δ -MnO₂, buseritas o filomanganatos) son óxidos no estequiométricos, el nombre genérico corresponde a mezclas de óxidos formados por el arreglo bien organizado de capas de [MnO₆] octaédricos compartiendo aristas.

Por lo general, los óxidos de manganeso se encuentran como nanopartículas (20-100 nm) poco cristalinas, formando recubrimientos en otras superficies minerales o nódulos en asociación con óxidos e hidróxidos de hierro y otros constituyentes del suelo. Comúnmente este tipo de minerales tienen un punto de carga cero bajo (pH < 4), por lo que se encuentran cargados negativamente en su superficie, en el rango de pH de la mayoría de los suelos (4.5-7.5), debido a esto son adsorbentes eficientes de cationes de metales pesados y de moléculas orgánicas cargadas positivamente (McKenzie, 1989; Tebo et al., 2004). Además, los pares Mn(III)/Mn(II) y Mn(IV)/Mn(II) poseen altos potenciales de óxido-reducción, lo que convierte a los óxidos de Mn(III) y Mn(IV) en algunos de los oxidantes más fuertes encontrados en la naturaleza y, como tales, participan en una amplia gama de reacciones redox con especies químicas orgánicas e inorgánicas (Tebo et al., 2004).

Todas estas propiedades han ocasionado la propuesta del uso de óxidos de manganeso para diferentes aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales; remediación de suelos y sedimentos, contaminados con compuestos orgánicos e inorgánicos; recuperación de metales; y como catalizadores, sorbentes y conductores eléctricos (Tebo et al., 2004).

1.6.1 Acción de los óxidos de manganeso sobre compuestos y contaminantes orgánicos

Los valores de la Tabla 8 muestran que los potenciales de reducción estándar de los pares Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III) y Mn(IV)/Mn(II) son relativamente altos, lo que ubica a los óxidos de manganeso entre los oxidantes más fuertes encontrados en el ambiente (Tebo et al., 2004).

Tabla 8. Potenciales de reducción estándar para los pares Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III) y Mn(IV)/Mn(II)

Par redox	Semirreacción	E° (V)
Mn(III) / Mn(II)	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.570
Mn(III) / Mn(II)	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.485
Mn(IV) / Mn(III)	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.950
Mn(IV) / Mn(II)	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.230

Los óxidos de manganeso promueven la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos, incluyendo sustancias húmicas, hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), bifenilos policlorados, fenoles y fenoles clorados, anilinas, y de contaminantes ampliamente distribuidos como la atrazina (Stone & Morgan, 1984; Stone, 1987; Ulrich & Stone, 1989; Villalobos et al., 2014) por diferentes mecanismos de reacción. Estos procesos incluyen oxidación por radicales libres, adición nucleofílica para formar quinonas (Figura 8) (Park et al., 1999), oxidación del contaminante y liberación de CO₂ sin intermediarios orgánicos (Cheney et al., 1996; Nasser et al., 2000), y dealquilación en la superficie del mineral facilitada por una hidrólisis previa (Figura 9) (Cheney et al., 1998).

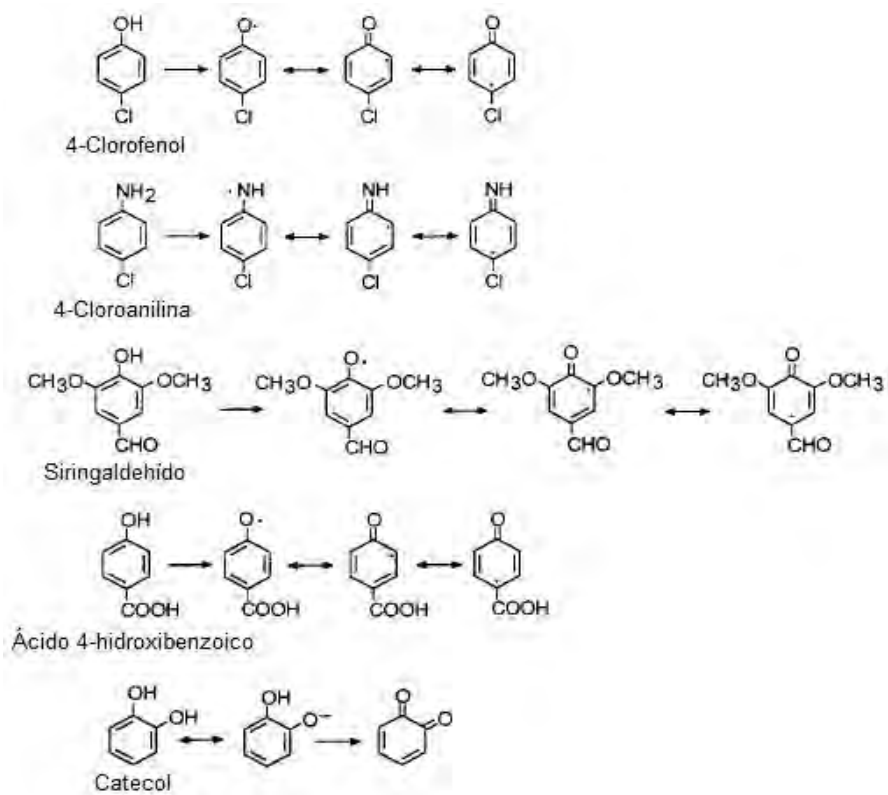


Figura 8. Mecanismo de oxidación de diferentes sustratos clorados y constituyentes húmicos en presencia de birnesita
Fuente (Park et al., 1999)

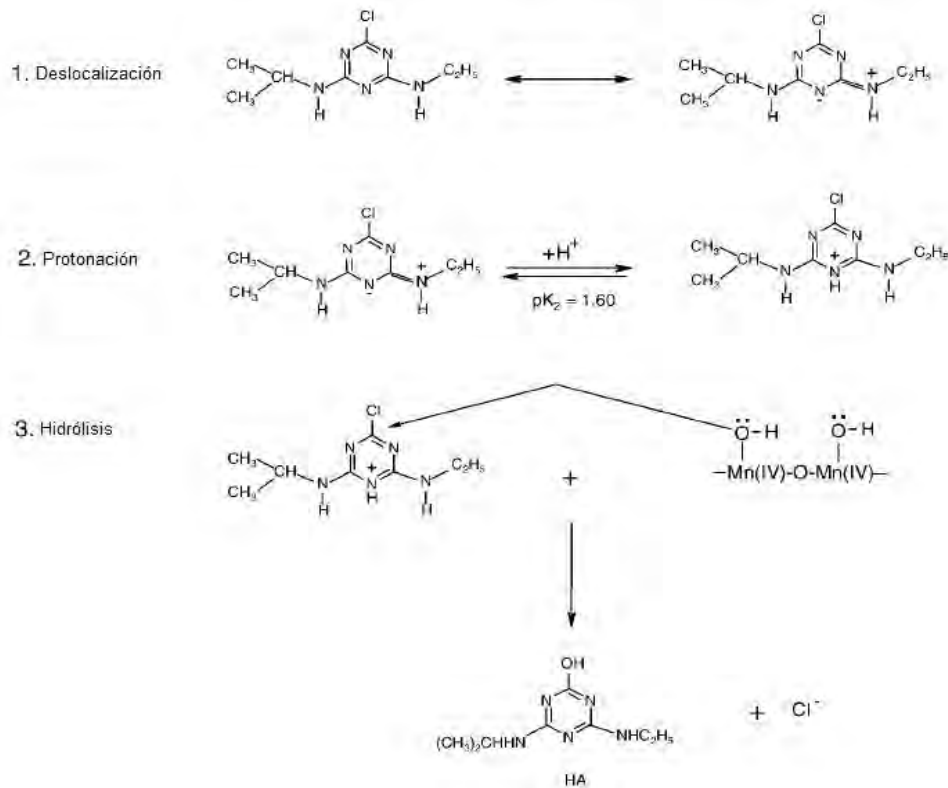


Figura 9. Mecanismo propuesto para la formación de hidroxiatrazina a partir de la reacción de atrazina con δ -MnO₂ en medio ácido
Fuente (Cheney et al., 1998)

Estos óxidos también pueden utilizarse en combinación con otros procesos de degradación, funcionando como aceptor final de electrones en procesos de degradación bacteriana de contaminantes orgánicos como el tolueno (Langenhoff et al., 1997).

2 Metodología

2.1 Reactivos y disolventes

Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Chem Service, pureza del 99.5%, lotes: 4457200 y 5361700

Picloram, Chem Service, pureza del 98.6%, lotes: 4303300 y 5362800

Ácido acético glacial, J.T.Baker, pureza del 99.7%

Ácido clorhídrico (HCl), J.T. Baker, pureza del 36.5%

Ácido sulfúrico (H₂SO₄), Meyer, pureza de 95-98%

Acetonitrilo (ACN), J.T. Baker, grado CLAR

Cloruro de manganeso (MnCl₂), J.T. Baker, pureza del 97%

Permanganato de potasio (KMnO₄), J.T. Baker, pureza del 97%

Agua desionizada Tipo I con un sistema NANOpure (resistividad: 18.0 MΩ)

Hidróxido de sodio, J.T. Baker, pureza del 97.0%

Metanol (MeOH), Honeywell, grado CLAR

Tiosulfato de sodio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5 H₂O), J.T. Baker, pureza del 102.45%

Oxalato de sodio (Na₂C₂O₄), J.T. Baker, pureza del 99 %

2.2 Preparación de disoluciones

Todos los reactivos se pesaron en una balanza analítica Sartorius modelo 1416MP8.

2.2.1 Disoluciones madre de los estándares de los herbicidas (100 mg/L)

Se pesaron 0.005 g de picloram y de 2,4-D, se disolvieron en metanol grado HPLC y se llevaron al aforo a 50 mL con el mismo disolvente. Ambas disoluciones se transfirieron a viales ámbar y se almacenaron a 4°C hasta su uso.

2.2.2 NaOH 0.5 M

Se pesaron 2 g de NaOH, se disolvieron en un poco de agua desionizada y se llevó al aforo en un matraz volumétrico de 100 mL con el mismo disolvente.

2.2.3 H₂SO₄ 5.56 M

Para preparar 50 mL de disolución se midieron 15 mL de H₂SO₄ concentrado y se llevaron al aforo con agua desionizada.

2.2.4 Na₂C₂O₄ 0.1 M/ H₂SO₄ 1.1 M

Se pesaron 1.3467 g de oxalato de sodio, se disolvieron con agua desionizada y se agregaron 5.9 mL de ácido sulfúrico concentrado, la disolución se transfirió a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó al aforo con agua desionizada.

2.2.5 KMnO₄ ≈ 0.075 M

Se pesaron 0.5956 g de permanganato de potasio, se disolvieron y se llevaron al aforo de 50 mL con agua desionizada.

2.2.6 HCl 1 M

Se preparó midiendo 8.4 mL de ácido clorhídrico concentrado, transfiriéndolos a un matraz volumétrico de 100 mL y llevando al aforo con agua desionizada.

2.2.7 CH₃COOH 4%

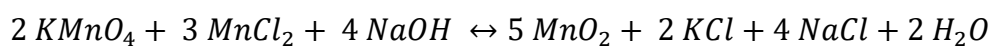
Se midieron 20 mL de ácido acético glacial y se llevaron al aforo con agua desionizada en un matraz volumétrico de 500 mL.

2.2.8 Fase móvil (Ácido acético 4%: Acetonitrilo (60: 40))

La fase móvil se preparó a partir de la disolución de ácido acético explicada en el punto anterior y de acetonitrilo grado CLAR. Midiendo las cantidades con ayuda de una probeta de 1000 mL.

2.3 Síntesis del óxido de manganeso análogo a birnesita (δ -MnO₂)

El análogo sintético del mineral birnesita, δ -MnO₂, se sintetizó mediante el método denominado "redox" (Villalobos et al., 2003), que consiste en la oxidación de Mn(II) y la reducción de Mn(VII) utilizando cantidades estequiométricas de permanganato y Mn²⁺ de acuerdo con la siguiente reacción:



Ecuación 4. Reacción química de formación de dióxido de manganeso

1. Se pesaron 14.5 g de cloruro de manganeso y 7.25 g de permanganato de potasio y se disolvieron por separado en la menor cantidad de agua desionizada posible. La disolución de MnCl₂ se mezcló con la de NaOH 0.5 M en un matraz Erlenmeyer de 1000 mL con agitación constante.
2. Posteriormente, con ayuda de una bureta y agitación vigorosa, se fue añadiendo gota a gota la disolución de KMnO₄ a la mezcla anterior hasta formar un precipitado color negro.
3. La suspensión resultante se dejó sedimentar durante 2 horas y se decantó la mayor cantidad de agua posible. Después la suspensión se transfirió a tubos Falco de 50 mL y se centrifugó a 10,000 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante fue descartado, la fase sólida se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 1000 mL.
4. Los lavados se realizaron 8 veces agregando agua desionizada a la fase sólida y la mezcla se dejó agitar variando los tiempos de 0.5 a 10 horas. Una vez transcurrido dicho tiempo, la disolución se transfirió a tubos Falco y se repitió el proceso de centrifugado mencionado.
5. Una vez hecho el último lavado, la pasta resultante se secó a 100 °C durante 3 horas, se molió en un mortero de ágata con pistilo, hasta tener un polvo fino, y se almacenó a 4°C en viales ámbar hasta su uso.

El MnO₂ obtenido se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), se le determinó su área superficial específica (ASE) por el método BET, así como el estado de oxidación promedio (EOP) del manganeso. Únicamente se preparó un lote del óxido, del cual se tomaron muestras para realizar los experimentos de interacción.

2.3.1 Número de oxidación promedio del manganeso

La determinación del estado de oxidación promedio (EOP) en el óxido de manganeso se realizó siguiendo la metodología descrita por Villalobos *et al.* (2003) mediante la determinación, por separado, del Número de Equivalentes Electrónicos (NEE) para reducir todo el manganeso a Mn (II) y la cuantificación del Mn total (Mn_T) en el compuesto (ambos normalizados por gramo de δ-MnO₂) para obtener la relación y calcular el EOP mediante la siguiente fórmula:

$$EOP = 2 + \frac{\frac{NEE}{g MnO_{2(NEE)}}}{\frac{Mn_T}{g MnO_{2(Mn_T)}}}$$

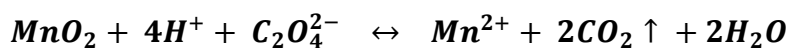
Ecuación 5. Cálculo del estado de oxidación promedio del Mn en óxidos de manganeso

Donde $g MnO_{2(NEE)}$ y $g MnO_{2(Mn_T)}$ son las masas de δ-MnO₂ pesadas para la determinación de NEE y de Mn_T, respectivamente.

2.3.1.1 Determinación de Número de Equivalentes Electrónicos

Para obtener el NEE se realiza una titulación por retroceso, agregando un exceso conocido de oxalato de sodio, el cual reacciona con el Mn (IV) y Mn (III) del MnO₂, como titulante primario y permanganato de potasio como titulante secundario, utilizando a este último como autoindicador.

Así, al agregarse oxalato de sodio en exceso, todo el Mn (III) y Mn (IV) presente en la muestra de óxido de manganeso se reduce a Mn (II) y, por lo tanto, se logra la completa disolución del óxido. El agente reductor sin reaccionar se titula con permanganato de potasio previamente normalizado con oxalato de sodio como patrón primario. Las reacciones involucradas en el procedimiento se muestran a continuación:



Ecuación 6. Reacción de disolución reductiva del MnO₂ con oxalato



Ecuación 7. Reacción de titulación del oxalato por retroceso y de normalización del permanganato de potasio

El procedimiento para la determinación del NEE fue el siguiente:

- **Estandarización de $\text{KMnO}_4 \approx 0.075 \text{ M}$**

Se tomó una alícuota de 10 mL de la disolución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M/ H_2SO_4 1.1 M y se vertió en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Manteniendo una agitación magnética constante se calentó la disolución hasta ebullición y se mantuvo en ese estado durante todo el procedimiento. Posteriormente se llenó la bureta de 25 mL con la disolución de KMnO_4 y se tituló la disolución de oxalato hasta observar el vire a color rosa tenue. El procedimiento se realizó por triplicado.

La molaridad de la disolución de KMnO_4 se determinó de acuerdo con la ecuación 8:

$$M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} * M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 V_{\text{KMnO}_4}}$$

Ecuación 8. Cálculo de molaridad de la disolución de KMnO_4

Donde $V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ es el volumen, en L, de alícuota de la disolución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ es la molaridad de la misma disolución, V_{KMnO_4} es el volumen, en L, de titulante gastado en el punto final, y 2/5 representa la estequiometría de la reacción.

- **Digestión y titulación por retroceso de $\delta\text{-MnO}_2$**

Se pesaron 0.05 g de $\delta\text{-MnO}_2$ y se transfirieron a un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 5 mL de H_2SO_4 5.56 M y 15 mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M/ H_2SO_4 1.1 M. La suspensión resultante se calentó, con agitación constante, a 70 °C hasta su completa disolución. Se llenó la bureta de 25 mL con la disolución de KMnO_4 y se tituló la muestra hasta observar el vire de color a rosa tenue. El procedimiento se realizó por triplicado.

El cálculo del número de equivalentes de electrones (NEE) por gramo de birnesita se hizo de acuerdo con la ecuación 9:

$$\frac{NEE}{g_{MnO_2}} = \frac{\left[\left(V_{Na_2C_2O_4} * M_{Na_2C_2O_4} \right) - \left(V_{KMnO_4} * M_{KMnO_4} * \frac{5}{2} \right) \right] * 2}{g_{MnO_2}}$$

Ecuación 9. Cálculo del número de equivalentes de electrones (NEE) por gramo de birnesita

Donde $V_{Na_2C_2O_4}$ es el volumen, en L, de alícuota de la disolución de $Na_2C_2O_4$, $M_{Na_2C_2O_4}$ es la molaridad de la misma disolución, V_{KMnO_4} es el volumen, en L, de titulante gastado en el punto final, M_{KMnO_4} es la molaridad del titulante, $5/2$ representa la estequiometría de la reacción y g_{MnO_2} es la masa de dióxido de manganeso, en gramos. La diferencia en el numerador se hace para obtener los moles de oxalato que reaccionan con el Mn de la birnesita, se multiplica por 2 debido a que el ión oxalato pierde 2 electrones en la reacción.

2.3.1.2 Determinación de Mn_T

La metodología consiste en la digestión de la muestra con la disolución de $Na_2C_2O_4/H_2SO_4$ descrita anteriormente para reducir todo el Mn presente a Mn (II) y la posterior cuantificación del metal por emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Villalobos et al., 2003). El procedimiento experimental fue el siguiente:

- **Digestión de δ -MnO₂**

Se pesaron 0.05 g de δ -MnO₂ y se transfirieron a un matraz erlenmeyer de 250 mL junto con 5 mL de H₂SO₄ 5.56 M y 15 mL de Na₂C₂O₄ 0.1 M/H₂SO₄ 1.1 M. La suspensión resultante se calentó, con agitación constante, a 70 °C hasta su completa disolución. La disolución se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL y se llevó al aforo con agua destilada para su posterior análisis por ICP-OES.

Los análisis se realizaron en un equipo de ICP-OES Thermo Electron, modelo IRIS Intrepid XSP II con un flujo de la muestra de 1.72 mL/ min., flujo de gas auxiliar argón 4.8 plasma de 0.5 L/min., presión del nebulizador en 30 psi y radio frecuencia de 1350 W (EPA 6010C).

El cálculo para obtener el número de moles de Mn_T por gramo de birnesita se hizo de acuerdo con la ecuación 10:

$$\frac{Mn_T}{g_{MnO_2}} = \frac{\frac{mg_{Mn}}{L} * V_{digesti\ n}}{PA_{Mn} * g_{MnO_2} * 1000}$$

Ecuación 10. Cálculo de manganeso total por gramo de birnesita

Donde $V_{digesti\ n}$ se refiere al volumen, en L, de aforo al que se llevan las digestiones, PA_{Mn} corresponde al peso atómico del manganeso, g_{MnO_2} es la masa de birnesita y el factor de 1000 es para la conversión de mg a g.

Finalmente, los datos obtenidos se sustituyen en la ecuación 2 para obtener el EOP del Mn en la birnesita.

2.3.2 Área superficial específica

El área superficial específica (ASE) se calculó por medio del análisis Brunauer, Emmett, and Teller (BET), que consiste en la realización de isotermas de adsorción de N_2 sobre el material de estudio (Ugalde, 2016). Este análisis se hizo usando el equipo Autosorb-1 Quantachrome localizado en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). La preparación de la muestra consistió en molerla en un mortero de ágata con pistilo y tamizarla a través de una malla no. 100 (tamaño de partícula $\leq 150 \mu m$).

2.3.3 Caracterización por Difracción de rayos X

El análisis estructural del mineral se realizó en un difractómetro de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINVI. La medición se realizó en un intervalo angular de 0° a 90° con una velocidad de barrido de $0.001^\circ / min$ con una fuente de radiación de Cu y de Mo.

La identificación se llevó a cabo con ayuda del software Diffrac Measurement Center y una base de datos PDF4/Minerals. La preparación de la muestra

consistió en molerla en un mortero de ágata con pistilo y tamizarla a través de una malla no. 100 (tamaño de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$).

2.4 Análisis por cromatografía líquida de alta resolución acoplada a Espectroscopía de Ultravioleta (CLAR-UV)

2.4.1 Condiciones cromatográficas

Para la separación analítica se utilizó una columna Symmetry Waters C18 de 4.6 x 150 mm y tamaño de partícula de 5 μm , un sistema de bombeo Waters 510 con un controlador Water Automated Gradient Controller acoplados a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus de Thermo Separation Products, las longitudes de onda de detección fueron 254 y 286 nm para el picloram y el 2,4-D, respectivamente (Wells & Michael, 1987). La fase móvil fue ácido acético al 4%: acetonitrilo en proporción 60:40 %(v/v). El volumen de inyección fue de 20 μL .

2.4.2 Validación del método

La validación del método de cuantificación de picloram y 2,4-D por CLAR fue parcial y se realizó acorde a la guía Eurachem (Eurachem, 2016), evaluando los siguientes parámetros: intervalo de trabajo, sensibilidad, exactitud, precisión, límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC). El plan de validación se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Plan de validación de los parámetros de desempeño de la metodología CLAR-UV

Parámetro	Procedimiento	Obtener	Criterio
Intervalo lineal y de trabajo	Se preparó una curva de calibración con 7 niveles de concentración a partir de una stock de 100 mg/L. La curva de área vs concentración obtenida se ajustó por mínimos cuadrados. El ensayo se realizó por triplicado	Coefficiente de correlación (r)	$r \geq 0.99$
		Coefficiente de determinación (r^2)	$r^2 \geq 0.98$
Sensibilidad		Pendiente (m)	IC no debe incluir al 0
Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)	Se prepararon 6 repeticiones, de manera independiente, de una disolución con concentración igual al punto más bajo de la curva de calibración (preparadas a partir de estándares de lote distinto al utilizado para las curvas de calibración) y se analizaron por CLAR-UV	LDD=3s/m LDC=6s/m s: desviación estándar de la respuesta analítica m: pendiente de la curva de calibración.	LDD < LDC LDC debe ser menor que la concentración más baja del intervalo lineal
Repetibilidad	En un mismo día se analizaron, por triplicado, 6 muestras estándar de concentración cercana a un punto medio de la curva de calibración, y 6 muestras de igual concentración que el punto más bajo de la curva de calibración (preparadas a partir de estándares de lote distinto al utilizado para las curvas de calibración)	$DER = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100\%$ <p>DER: Desviación estándar relativa</p> <p>s: Desviación estándar de la concentración obtenida de las repeticiones</p> <p>$\bar{x}_{obtenida}$: Media de la concentración obtenida de las repeticiones.</p>	DER \leq 2.00%
Precisión intermedia	Se prepararon, en 6 días diferentes, disoluciones estándar de concentración cercana a un punto medio de la curva de calibración (preparadas a partir de estándares de lote distinto al utilizado para las curvas de calibración) y se analizaron por triplicado		
Veracidad (Recobro)	En un mismo día se prepararon 6 disoluciones de concentración cercana al punto medio de la curva de calibración (preparadas a partir de estándares de lote distinto al utilizado para las curvas de calibración) y se analizaron por CLAR-UV	$\%R = \frac{\bar{x}_{obtenida}}{C_{esperada}} \times 100\%$ <p>$\bar{x}_{obtenida}$: Media de la concentración obtenida de las repeticiones. $C_{esperada}$: Concentración esperada.</p>	98-102% Con una DER \leq 2.00%

2.4.3 Linealidad y sensibilidad

Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. Dentro del intervalo de trabajo existe el intervalo lineal en el cual la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito (Eurachem, 2016).

Para su evaluación se realizaron tres curvas de calibración con siete niveles de concentración tanto para picloram (0.25-3.0 mg/L) como para 2,4-D (1.0-4.0 mg/L). Cada una de las disoluciones utilizadas se preparó a partir de una disolución madre de 100 mg/L (preparada con estándares de picloram y 2,4-D No. de lote: 4303300 y 4457200, respectivamente). Los volúmenes requeridos de las disoluciones madre para la preparación de cada punto de la curva de calibración se especifican en la Tabla 10. Las condiciones de análisis por CLAR fueron las descritas en la sección 2.4.1. Las gráficas de área en función de concentración del analito se ajustaron mediante una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados. Como parte de la evaluación de la linealidad en la respuesta del detector en función de la concentración del analito se calculó el coeficiente de correlación de Pearson (r), a partir del cual se puede calcular el coeficiente de determinación (r^2), el cual indica qué porcentaje de la variación en la variable dependiente se explica por el modelo de regresión.

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}}$$

Ecuación 11. Cálculo del coeficiente de correlación de Pearson (r)

La sensibilidad es la variación de la respuesta del detector que corresponde a una variación de la magnitud medida, es decir, el gradiente de la curva de respuesta (Eurachem, 2016). La sensibilidad del método se representa con la pendiente (m) de las curvas de calibración, la cual está descrita por la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{X})^2}$$

Ecuación 12. Cálculo de la pendiente (m) de una línea recta

Tabla 10. Cantidades requeridas para cada nivel de concentración (V de aforo = 5 mL)

mL de picloram (100 mg/L)	Concentración (mg/L)	mL de 2,4-D (100 mg/L)	Concentración (mg/L)
0.0125	0.25	0.050	1.00
0.025	0.50	0.075	1.50
0.050	1.00	0.100	2.00
0.075	1.50	0.125	2.50
0.100	2.00	0.150	3.00
0.125	2.50	0.175	3.50
0.150	3.00	0.200	4.00

2.4.4 Precisión y veracidad

La precisión fue evaluada en términos de repetibilidad, a dos niveles de concentración, y de precisión intermedia, a un nivel de concentración.

La repetibilidad se evaluó a concentración intermedia (1.5 mg/L para picloram y 2.5 mg/L para 2,4-D) y a concentración baja (0.25 mg/L para picloram y 1.0 mg/L para 2,4-D) respecto al intervalo de trabajo para cada compuesto.

La precisión intermedia se evaluó únicamente a concentración intermedia de la curva de calibración, mientras que la veracidad se determinó mediante el recobro calculado para esa misma concentración. Para evaluar la repetibilidad y veracidad fueron analizadas, por triplicado, seis disoluciones estándar de cada herbicida, en las concentraciones ya mencionadas. Mientras que la precisión intermedia se evaluó preparando y analizando por triplicado disoluciones estándar de cada herbicida, en las concentraciones ya mencionadas, durante seis días diferentes. Todas las disoluciones se prepararon a partir de una disolución madre de concentración 100 mg/L preparada a partir de estándares de picloram y 2,4-D No. de lote: 5362800 y 5361700, respectivamente.

Tanto la repetibilidad como la precisión intermedia se expresaron en términos de desviación estándar relativa (DER) o coeficiente de variación (CV).

$$DER = CV = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) \times 100\%$$

Ecuación 13. Cálculo de la desviación estándar relativa de una serie de mediciones

Donde s es la desviación estándar de las mediciones y \bar{x} es la concentración media de las disoluciones analizadas.

Por su parte, la veracidad es una expresión de la proximidad de la media a un valor de referencia (Eurachem, 2016). Para evaluar la veracidad, se hizo en términos del recobro, que se obtuvo a partir de la relación entre la concentración determinada mediante el análisis por CLAR-UV y la concentración esperada de la disolución.

$$\%R = \frac{\bar{x}_{obtenida}}{C_{esperada}} \times 100\%$$

Ecuación 14. Cálculo del recobro para un número determinado de mediciones

Donde %R es el porcentaje de recuperación o recobro, $\bar{x}_{obtenida}$ es la media de la concentración de las disoluciones analizadas y $C_{esperada}$ es la concentración teórica de las disoluciones con base en su preparación, considerando la pureza de los estándares utilizados (sección 2.1).

2.4.5 Límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC)

El límite de detección se define como la concentración más baja del analito que puede ser detectada por el método a un nivel de confianza especificado. Por su parte, el límite de cuantificación es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión y veracidad (Eurachem, 2016).

Los LDD y LDC se estimaron por medio de una serie de medidas replicadas de disoluciones con una concentración igual al punto más bajo de su correspondiente curva de calibración, todas preparadas a partir de la disolución madre de concentración 100 mg/L, preparada a partir de estándares de picloram y 2,4-D No.

de lote: 5362800 y 5361700, respectivamente. Para ambos herbicidas los límites de detección y cuantificación fueron determinados con base en la curva de calibración y calculados de acuerdo con las ecuaciones 12 y 13.

$$LDD = \frac{3s}{m}$$

Ecuación 15. Cálculo del límite de detección

$$LDC = \frac{6s}{m}$$

Ecuación 16. Cálculo del límite de cuantificación

Donde *s* corresponde a la desviación estándar de la respuesta analítica y *m* es la pendiente de la curva de calibración.

2.5 Experimentos de interacción herbicida-MnO₂

2.5.1 Condiciones generales para los experimentos de interacción

Los experimentos de interacción entre cada herbicida y el óxido de manganeso se llevaron a cabo en lote dentro de viales de vidrio color ámbar, para evitar la fotodegradación. Para ello se pesaron dentro de cada vial 50 mg de δ -MnO₂ y se le añadieron 2 mL de metanol. Posteriormente, se agregaron 2 mL de una disolución del herbicida en metanol en una concentración determinada de modo que la concentración inicial del contaminante en la reacción fue la mitad de la disolución original.

Una vez añadido el herbicida se dio por iniciada la reacción y los viales se taparon para evitar pérdidas de disolvente por evaporación. Los viales se mantuvieron en agitación orbital a 600 rpm durante un tiempo determinado, dependiendo de la finalidad de cada experimento. Una vez transcurrido el periodo de agitación, las fases se separaron mediante filtración a través de membranas de nylon de tamaño de poro de 0.2 μ m (Millipore) con ayuda de un equipo de filtración swinnex. La fase líquida se analizó ya sea cuantitativa o cualitativamente, dependiendo del propósito del experimento. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

2.5.2 Cinética de interacción

Con el fin de monitorear la concentración de los herbicidas con el paso del tiempo en presencia de δ -MnO₂, se prepararon diferentes lotes a los que se les asignó diferente tiempo de interacción. Al cumplirse el tiempo asignado se procedió a separar las fases y analizar la fase líquida cuantitativamente por CLAR-UV (sección 2.4.1). La concentración inicial de cada herbicida en la mezcla de reacción fue de 10 mg/L. En la Tabla 11 se muestran los experimentos realizados para seguir la cinética de interacción.

Tabla 11. Experimentos de interacción herbicida-MnO₂

Viales	Contenido
Blanco	Metanol (4 mL)
Testigo 1	50 mg de MnO ₂ + 4 mL de Metanol
Testigo 2	2.0 mL de disolución de plaguicida de 20 mg/L + 2.0 mL de metanol HPLC
Interacción	50 mg de MnO ₂ + 2.0 mL de disolución de plaguicida 20 mg/L + 2.0 mL de metanol HPLC
	Tiempos de interacción (h): 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 4.0; 8.0; 12.0; 24.0; 36.0

2.5.3 Análisis cualitativo de las interacciones herbicida- δ -MnO₂

El análisis cualitativo de las interacciones se realizó por espectroscopía UV-Vis, espectroscopía infrarroja y cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (CLAR-EM) con el propósito de detectar e/o identificar compuestos resultantes de la interacción.

2.5.3.1 Análisis por espectroscopía UV-Visible

Los análisis espectroscópicos se realizaron con el fin de obtener evidencia que confirme la existencia de una reacción química entre el óxido de manganeso y los herbicidas.

Mediante el procedimiento descrito en la sección 2.5.1, se realizaron, por triplicado, experimentos de interacción picloram-MnO₂ y 2,4-D-MnO₂ junto con sus respectivos testigos (Tabla 11). El tiempo de interacción fue 24 h para ambos casos, esto para garantizar la mejor degradación posible del contaminante. Una

vez cumplido el tiempo de contacto, se separaron las fases. La fase líquida se analizó directamente para obtener su espectro de absorción UV-Visible. Para la obtención de los espectros de absorción se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Cary 3E Varian. Utilizando para todas las muestras celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Se realizó un barrido de 200 a 800 nm de los blancos, testigos e interacciones.

2.5.3.2 Preparación de muestras para análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR) y por cromatografía líquida de alta resolución-espectrometría de masas (CLAR-EM).

Debido a que la sensibilidad del equipo de FT-IR es menor que la del equipo UV-Vis, los experimentos de interacción destinados a la primera técnica de análisis se hicieron con disoluciones más concentradas y con mayor cantidad de δ -MnO₂, para obtener mayor cantidad de los productos de reacción. El mismo procedimiento se hizo para preparar las muestras a analizar por CLAR-EM, con el objetivo de detectar el mayor número de productos de reacción.

Se pesaron 500 mg de δ -MnO₂ dentro de un vial de vidrio color ámbar, se le añadieron 2 mL de metanol y 2 mL de una disolución del herbicida correspondiente en metanol de 200 mg/L. Se prepararon tres réplicas con el fin de tener una cantidad de muestra suficiente para su análisis. Las mezclas de reacción se mantuvieron en agitación durante 24 horas, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente (sección 2.5.1). Transcurrido el tiempo de interacción, se procedió a separar las fases por filtración. La fase líquida se concentró, evaporando la mayor cantidad posible de disolvente calentando los viales a 40°C en un calentador multi-bloques y con ayuda de una corriente de aire. Estas condiciones ayudan a eliminar el disolvente de la disolución, con una pérdida mínima de los herbicidas y/o de los productos de degradación, considerando la escasa volatilidad, con base en su bajo valor de constante de Henry (H), y los altos puntos de fusión y de ebullición de las moléculas de origen (Tabla 7). El líquido restante se conservó para su posterior análisis.

2.5.3.3 Análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR).

Todos los análisis se realizaron con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de Thermo Nicolet, modelo 1510, con celda de ATR equipado con un cristal de ZnSe para obtener todos los espectros. Con este método se tiene la ventaja de que la preparación de la muestra es mínima. En el caso de las muestras líquidas se depositó un alícuota sobre el cristal de la celda y se evaporó completamente el disolvente con ayuda de una corriente de nitrógeno, con lo que se obtuvo una película fina del soluto depositada sobre la superficie del cristal, mientras que los sólidos analizados se depositaron directamente sobre la superficie del cristal y se obtuvo el espectro correspondiente.

2.5.3.4 Análisis por cromatografía líquida de alta resolución-Espectrometría de masas (CLAR-EM).

Las muestras filtradas y concentradas fueron enviadas a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), de la Facultad de Química, UNAM, para su análisis con un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución Modelo 1200 acoplado a un Espectrómetro de Masas Triple Cuadrupolo Modelo 6410 con un modo de ionización ESI (Ionización por Electrospray), ambos Marca Agilent Technologies, usando acetonitrilo como disolvente, en polaridad positiva y negativa.

2.6 Determinación de Mn(II) en disolución

Para este experimento se llevó a cabo la degradación de picloram y 2,4-D con MnO_2 en metanol durante 24 horas, y se separaron las fases sólida y líquida siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (Sección 2.5.1). Después de la separación, se eliminó el metanol remanente de la fase sólida dejándolo secar a temperatura ambiente en una campana de extracción. Para cada compuesto se hicieron un total de 5 réplicas con el fin de tener una cantidad de muestra suficiente para el análisis. Una vez secas, las fracciones sólidas de los replicados para cada compuesto se reunieron en dos muestras únicas, una del MnO_2 que interaccionó con picloram, y otra del MnO_2 que interaccionó con 2,4-D.

De cada muestra se pesaron 0.20 g del mineral, se resuspendieron en 10 mL de agua desionizada y se les añadió gota a gota una disolución de HCl 0.1 M hasta disminuir el pH de la suspensión a un valor menor a 3, de este modo se buscó desorber los cationes retenidos en las zonas de intercapas del dióxido de manganeso. Esta suspensión se mantuvo en agitación magnética durante 30 minutos y posteriormente se separaron las fases por medio de una filtración con membranas de nylon de tamaño de poro de 0.20 μm (Millipore). La fase líquida obtenida de la filtración se analizó por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en busca del manganeso total en disolución.

La determinación se realizó en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) con un equipo de ICP Agilent Technologies 5100. Los parámetros de validación para la determinación de Mn por ICP-OES se detallan en el Anexo 2.

De manera simultánea a las muestras de mineral en contacto con cada herbicida, se preparó un testigo con el objetivo de tener un punto de referencia. Para su preparación solamente se mezcló metanol con MnO_2 , en las mismas cantidades que en los experimentos de interacción, pero sin la adición de herbicida. Este testigo se sometió a las mismas condiciones experimentales de agitación, separación, preparación y análisis que las demás muestras.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización del δ -MnO₂ sintetizado

El óxido de manganeso utilizado en este trabajo fue sintetizado por el método redox a partir de Mn(VII) y Mn(II) (sección 2.4) obteniéndose un sólido de color negro, el cual fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), además de determinarse su área superficial específica (ASE) y el estado de oxidación promedio (EOP) del manganeso en el mineral.

El difractograma obtenido mostró picos o bandas anchas, de baja intensidad y poco definidos, lo que indicó la baja cristalinidad y el pequeño tamaño de partícula del δ -MnO₂ (Figura 10). Los patrones de difracción de especies cristalinas de birnesitas muestran picos muy definidos en 7.10, 2.44 y 1.41 Å, de acuerdo con lo publicado por Post y Veblen (1990). También existen reportes de birnesitas que muestran estos picos, aunque con menor intensidad, producto de una cristalinidad más baja (Drits et al., 1997). Tal es el caso del óxido sintetizado, cuya estructura laminar es muy pequeña y de baja cristalinidad, lo que conlleva al ensanchamiento de los picos obtenidos. A pesar de que estas características dificultan la obtención de todos los picos representativos de este tipo de minerales, es posible reconocer las señales obtenidas a valores de 2θ de 37.2° (2.3 Å) y 66.3° (1.4 Å), que corresponden a los espacios interplanares característicos de las birnesitas poco cristalinas de tipo hexagonal (Villalobos et al., 2006).

La intensidad de la banda en 7.20 Å está asociada con el número de capas por cristal de los óxidos. Al ser ésta poco apreciable, se concluye que el óxido de manganeso sintetizado tiene 3 capas por cristal, al igual que el δ -MnO₂ sintetizado por Villalobos et al. (2003). Además, la posible presencia de un apilamiento de capas al azar contribuye tanto al ensanchamiento de bandas, como a la disminución de su intensidad. Esto se ve reforzado por el análisis de ASE, donde se obtuvo un valor de **278 m²/g**, cifra particularmente alta, propia de minerales poco cristalinos con tamaño de partícula pequeño (Miyata et al., 2007; Olivos , 2008).

La identificación del mineral, usando el software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO y una base de datos PDF2, sugiere que el mineral está compuesto principalmente por birnesita poco cristalina, aunque se requieren de análisis complementarios que proporcionen información adicional acerca de la estructura del óxido sintetizado, por lo que se decide mantener la nomenclatura de $\delta\text{-MnO}_2$, el cual es usado por diferentes autores para referirse a minerales sintéticos análogos a birnesita (Murray, 1974; Park et al., 1999; Zhang & Huang, 2003; Xu et al., 2008)

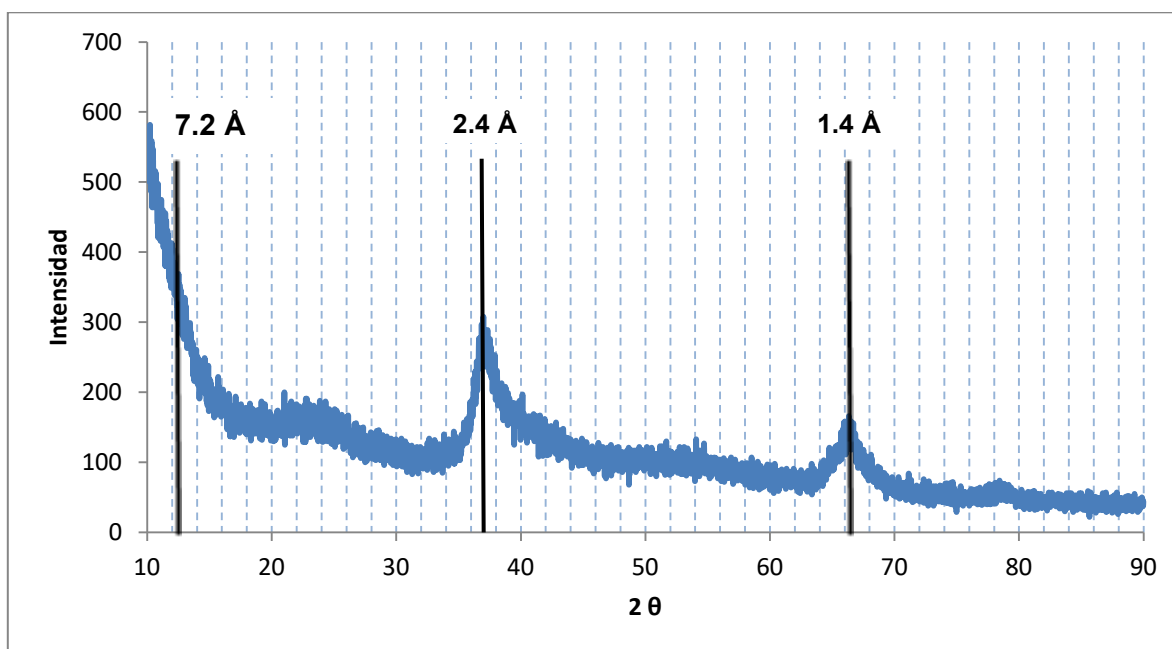


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del $\delta\text{-MnO}_2$

Adicionalmente, se determinó el estado de oxidación promedio (EOP) del Mn en el óxido para verificar la presencia de diversos estados de oxidación del Mn dentro de la estructura del mineral. Esto debido a que está reportado que pueden existir sustituciones isomórficas [Mn(III) en el lugar de Mn(IV)] o bien sitios vacantes [ausencia de Mn(IV) en algunos lugares de las capas] ubicados aleatoriamente dentro de los óxidos de manganeso laminares (Essington, 2004). Este parámetro se evaluó mediante titulaciones redox y determinación del contenido total de Mn, el EOP del Mn en el $\delta\text{-MnO}_2$ sintetizado fue **3.98**, al ser muy cercano a 4 se asegura que la presencia de Mn(II) y Mn(III) en la estructura del óxido es mínima. La caracterización del MnO_2 se resume en la Tabla 12.

Tabla 12. Caracterización del óxido de manganeso utilizado

Observación	Descripción o valor
Color	Negro
ASE N ₂ - BET	278 m ² /g
EOP	3.98
Capas por cristal	3
DRX	Baja cristalinidad
Picos en 2θ (d en Å)	37.2° (2.40 Å), 66.2° (1.40 Å)
Simetría	Hexagonal

La estructura hexagonal y poco cristalina con 3 láminas por cristal, el pequeño tamaño de partícula y el alto valor de ASE con posibles sitios vacantes son características que tiene en común el δ-MnO₂ sintetizado con una birnesita biogénica caracterizada por Villalobos (2003). Lo que significa que también puede tener similitudes con las que se encuentran en el ambiente de manera natural.

3.2 Experimentos de interacción herbicida-MnO₂

La capacidad de degradación del δ-MnO₂ sintetizado se evaluó mediante el seguimiento de su interacción con disoluciones de los herbicidas 2,4-D y picloram por separado, así como en una mezcla de ambos en una relación 1:1. Estos compuestos se usaron como contaminantes modelo.

Con los resultados anteriores se decidió realizar experimentos de interacción con un producto comercial llamado Tordon 101[®], producto que incluye a los herbicidas 2,4-D y picloram en concentraciones y proporciones diferentes por lo cual los experimentos se realizaron en una relación 4:1.

Los experimentos de interacción se realizaron por el método de lotes en viales ámbar utilizando una concentración inicial de 2,4-D y picloram de 10 mg/L por separado en metanol como disolvente. La razón de utilizar metanol fue debido a la baja solubilidad de los estándares de los herbicidas en agua, ya que de llevar a cabo los experimentos en medio acuoso se podría favorecer la transferencia de las moléculas de contaminante a la superficie del mineral, o a otras fases como, por ejemplo, a las paredes de vidrio de los viales en que se efectuaron los experimentos por una cuestión de afinidad.

3.2.1 Validación del método analítico

Con el propósito de seguir la degradación de los herbicidas en presencia de MnO_2 se desarrolló y validó un método de cuantificación por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR).

Para llevar a cabo la validación del método analítico se establecieron en primera instancia las condiciones óptimas para llevar a cabo la separación cromatográfica.

Con base en Wells & Michael (1987), se eligió trabajar con una fase móvil compuesta por un buffer con ácido acético (4%): ACN (60:40). Esta composición permite separar ambos analitos con tiempos de retención de 3.2 min y 7.2 min para picloram y 2,4-D respectivamente.

Una vez establecidas las condiciones de análisis se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño del método: intervalo lineal, precisión (repetibilidad y precisión intermedia), veracidad (como recobro), límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC). Para evaluar dichos parámetros y tener un criterio de aceptación para cada uno se tomaron como referencia los documentos de Eurachem: La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos (Eurachem, 2016), y la Guía de validación de métodos analíticos editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 2001).

3.2.1.1 Parámetros de desempeño del método analítico

3.2.1.1.1 Linealidad y sensibilidad

Para evaluar la linealidad del sistema se realizaron tres curvas de calibración en un intervalo de 0.25 a 3.0 mg/L para picloram y de 1 a 4 mg/L para 2,4-D y se trazaron las gráficas de unidades de área vs concentración para ambos herbicidas (Figuras 11 y 12 respectivamente).

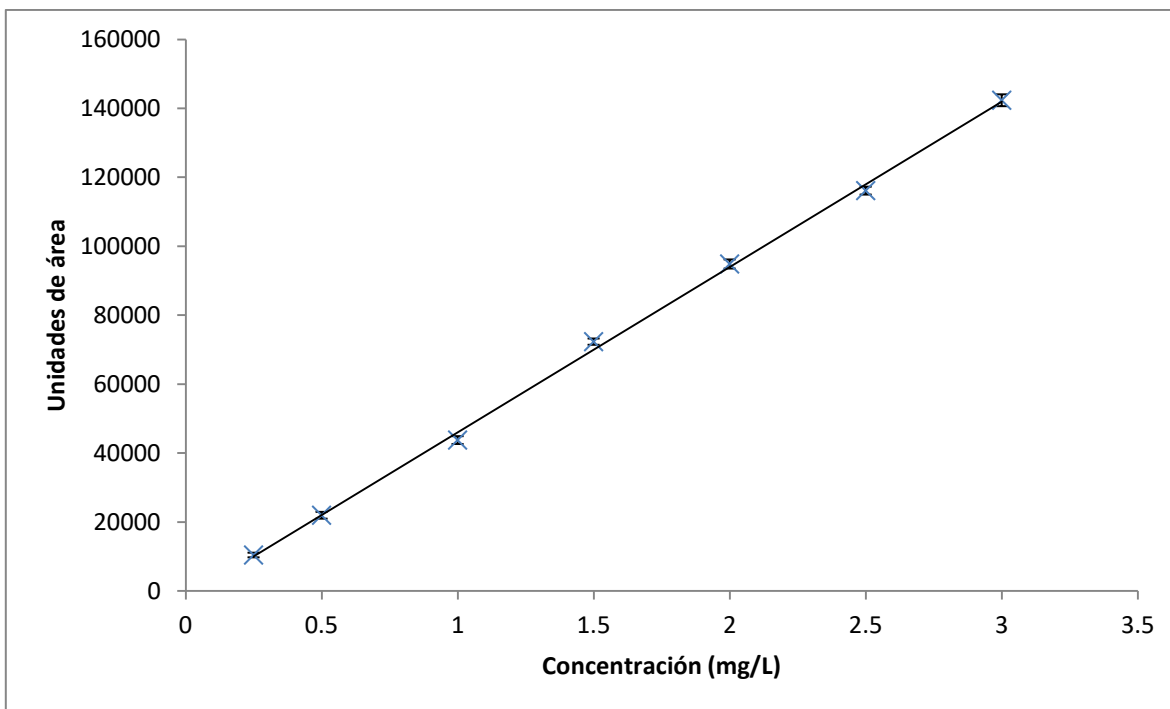


Figura 11. Curva de calibración promedio de picloram

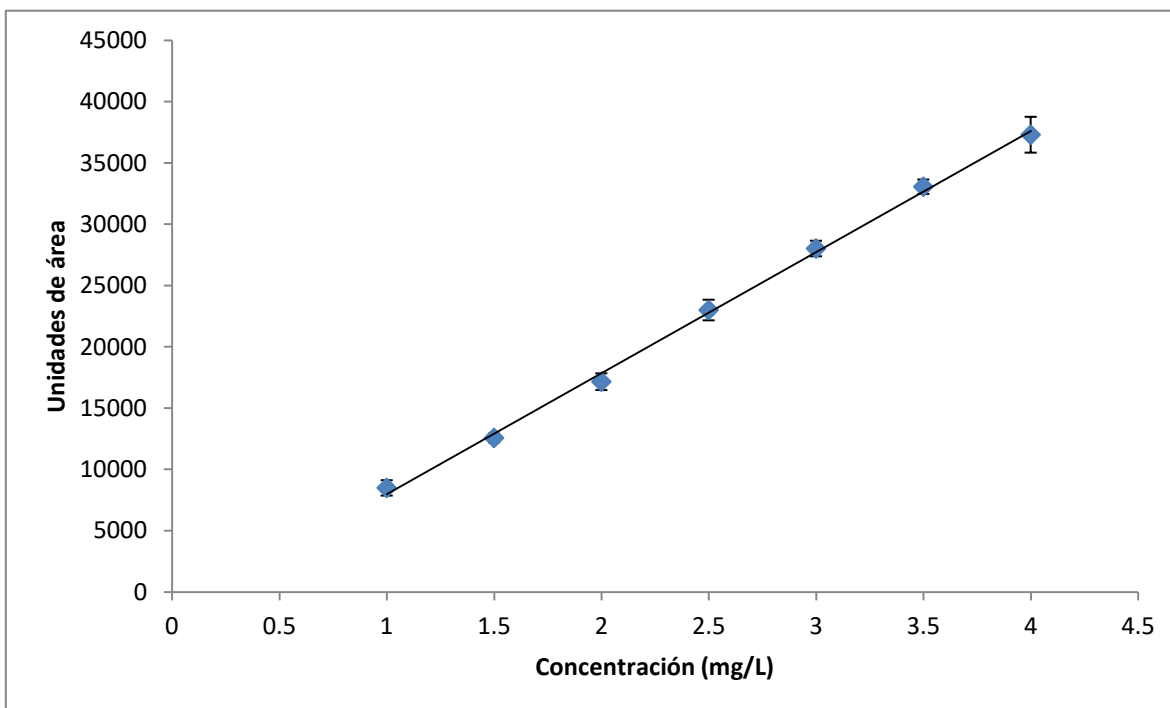


Figura 12. Curva de calibración promedio de 2,4-D

Los parámetros de calibración se resumen en la Tabla 13. Se obtuvieron coeficientes de correlación (r) de 0.9982 para picloram y 0.9964 para 2,4-D, lo que sugiere relación lineal entre el área y la concentración en el intervalo de

concentraciones que se trabajó. Mientras que los coeficientes de determinación (r^2) permiten establecer que al menos el 99% de la variabilidad en la respuesta se encuentra explicada por este modelo. Además, se observa que el método es más sensible para picloram que para 2,4-D en una relación de casi 5 veces (4.87).

Para asegurar que las varianzas de los residuales son homocedásticas, es decir no dependen de la variable x, y que es válido aplicar el modelo de regresión por mínimos cuadrados para calcular los parámetros de linealidad, se realizó el ensayo de homogeneidad de Levene, que compara las varianzas de una serie de datos basándose en la distribución "F" de Fisher. Para ello se calcula y compara el estadístico "W" con el valor de F crítico (F_c) (Ramis & García, 2001). En este caso, la prueba se hizo con ayuda del software estadístico XLSTAT®, los detalles del análisis se especifican en el Anexo I.

Tabla 13. Parámetros estadísticos de la linealidad del sistema para la cuantificación de picloram y 2,4-D por CLAR-UV

Parámetro	Picloram	2,4-D	Criterio de aceptación*
Intervalo lineal (mg/L)	0.25-3.0	1.0-4.0	--
Coefficiente de correlación (r)	0.9982	0.9964	≥ 0.99
Coefficiente de determinación (r^2)	0.9965	0.9928	≥ 0.98
Sensibilidad (m, en mg/L)	48142.57	9875.90	--
Intervalo de confianza de m al 95% (en mg/L)	47233.65-49051.50	9579.41-10172.39	No debe incluir al cero
Ensayo de Levene	W =0.238 $F_c = 2.848$	W = 0.988 $F_c = 2.848$	Hay homocedasticidad si: $W < F_c$

* Con base en(Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 2001)

3.2.1.1.2 Límites de detección y de cuantificación, precisión y veracidad

Para la determinación de ambos límites se analizaron de manera independiente seis disoluciones de concentración equivalente al punto más bajo de la curva de calibración, 0.25 y 1.0 mg/L para picloram y 2,4-D respectivamente. Ambos parámetros cumplen con los criterios de aceptación establecidos. Además, puede observarse que el método tiene un menor límite de detección, para picloram que para 2,4-D (Tabla 14).

La precisión intermedia y la veracidad (como recobro) se determinaron a un único nivel de concentración correspondiente, con 6 lecturas o determinaciones independientes, al punto intermedio en la curva de calibración de cada herbicida y se expresaron en términos de la desviación estándar relativa (DER), mientras que la repetibilidad también se evaluó para el punto más bajo de las curvas de calibración, mediante el mismo método. Tanto para picloram como para 2,4-D los parámetros de repetibilidad y precisión intermedia, a concentración intermedia, cumplen con el criterio de aceptación establecido, al tener una DER menor que 2.0%. Por otro lado, la repetibilidad varía a concentraciones bajas, lo que se entiende debido al comportamiento homocedástico de los datos. De igual forma, la evaluación del recobro, en ambos casos, cumple con el criterio de aceptación, al ser muy cercano al 100% (Tabla 14). Por lo tanto, se demuestra que la metodología utilizada para la cuantificación de los dos herbicidas es veraz y precisa (Tabla 14). Los criterios de evaluación se establecieron usando la Guía de validación de métodos analíticos del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos como referencia, ya que proporciona valores específicos para la validación de métodos cromatográficos, que el método realizado en este estudio es capaz de cumplir.

Tabla 14. Parámetros de desempeño del método para la cuantificación de picloram y 2,4-D por CLAR-UV

Parámetro	Picloram		2,4-D		Criterio
LDC (mg/L)	0.030		0.200		LDC < la concentración más baja del intervalo lineal
LDD (mg/L)	0.015		0.100		LDD < LDC*
Repetibilidad (DER)	1.5 mg/L 0.63 %	0.25 mg/L 4.78 %	2.5 mg/L 1.01 %	1.0 mg/L 3.18%	≤2.0%* para punto intermedio de la curva de calibración, y ≤5.0% para el punto más bajo
Precisión intermedia (DER)	1.66 %		1.37 %		≤2.0%*
Veracidad (%Recobro)	100.74		99.50		98-102%*

* Con base en (Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 2001)

3.2.2 Cinética de remoción de los plaguicidas en presencia de MnO_2

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del seguimiento de los experimentos de interacción entre 2,4-D y picloram con el δ - MnO_2 sintetizado (Figuras 13 y 14). La fracción del herbicida remanente se determinó mediante la metodología de CLAR-UV validada anteriormente, cada experimento se realizó por triplicado, y en cada punto de los gráficos se marcan las barras de desviación estándar correspondientes.

Como controles de calidad del proceso, para ambos plaguicidas, se utilizaron un blanco (metanol), y dos testigos: Testigo 1 (metanol + 0.05 g de δ - MnO_2) y el Testigo 2 (picloram o 2,4-D 10 mg/L en metanol) (sección 2.5.2). El Testigo 2 no presenta pérdidas notables de la concentración con el paso del tiempo, por lo que se verifica que la degradación de los plaguicidas se debe única y exclusivamente a su interacción con el óxido de manganeso. Por su parte, los viales correspondientes al Blanco y al Testigo 1, no emitieron señal alguna al ser analizados, lo que ayuda a descartar una posible contaminación del material utilizado.

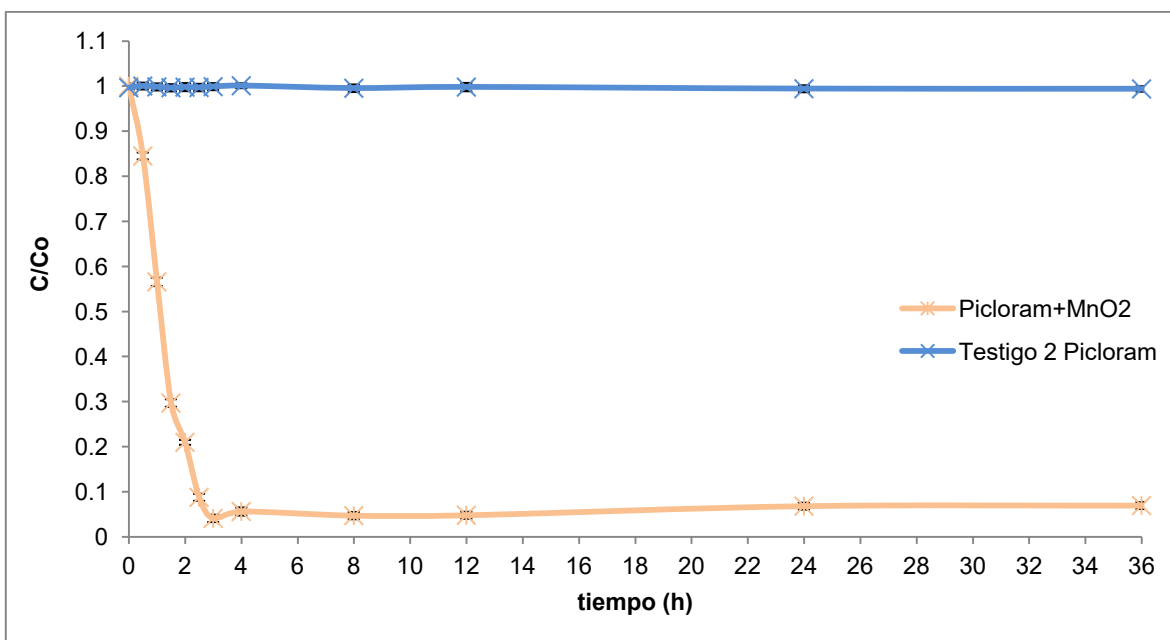


Figura 13. Degradación de picloram ($C_0 = 10$ mg/L) en presencia de δ - MnO_2

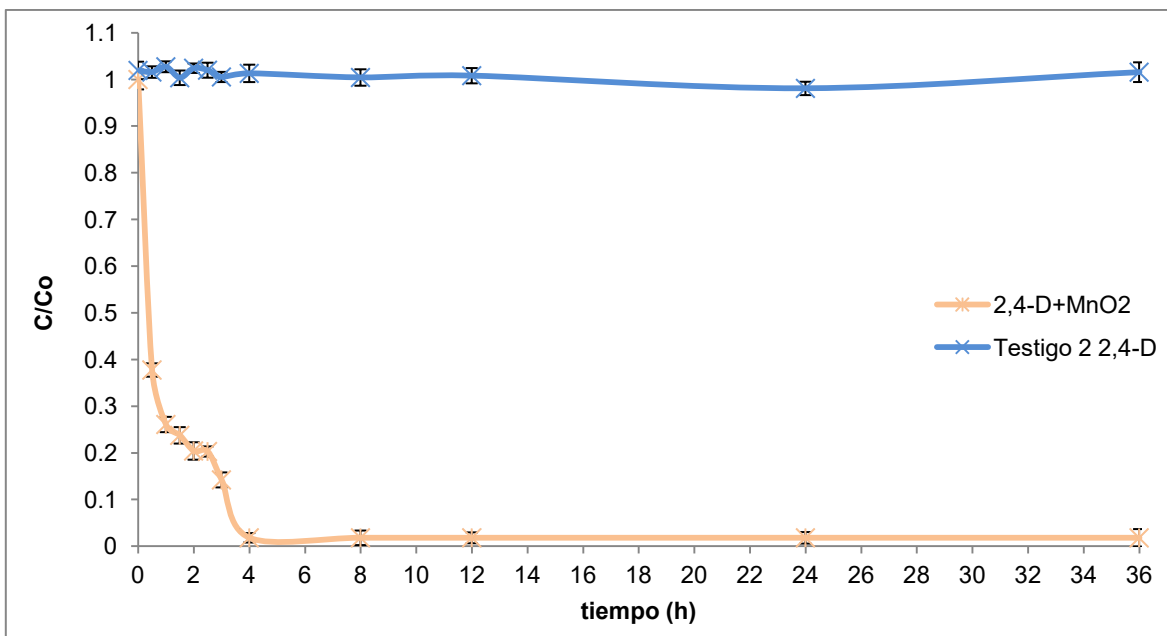


Figura 14. Degradación de 2,4-D ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$) en presencia de $\delta\text{-MnO}_2$

Se puede observar que ambos plaguicidas, en contacto con el óxido de manganeso, sufren un decremento en su concentración con el paso del tiempo. Sin embargo, existen diferencias en el comportamiento de cada uno frente al mineral. El 2,4-D se degrada casi por completo, con un porcentaje de concentración remanente del 2.0%, después de 4 horas de reacción con el óxido de manganeso, en este tiempo parece alcanzarse la mayor degradación posible, pues el seguimiento hasta las 36 horas de reacción no muestra que haya diferencia alguna entre ambos puntos.

Por su parte, picloram, al igual que 2,4-D, disminuye considerablemente su concentración en las primeras 4 horas de interacción. Posteriormente, su concentración permanece prácticamente constante hasta 36 h con un porcentaje remanente de alrededor del 5.0%.

El 98% de degradación del 2,4-D alcanzado en el presente estudio fue más alto que su degradación mecanoquímica (interacción por medio de una molienda entre un mineral y un compuesto orgánico) en presencia de birnesita, donde se logró un abatimiento del 55% en 48 h (Nasser et al., 2000). O bien, al 70 % logrado por Cheney et al., (1996) al utilizar éter etílico como disolvente durante 28 h. En el

caso de Nasser et al. (2000), al llevarse a cabo la reacción en fase sólida con una agitación manual, es probable que la interacción entre el contaminante y el mineral no sea la misma que si se lleva a cabo en fase líquida. . Por otro lado, un aspecto importante es que tanto en los estudios de Nasser et al. como en los de Cheney et al., no reportan el tamaño de partícula y el ASE de la birnesita empleada en sus experimentos, ambos aspectos determinantes en la reactividad del mineral, como lo reportan Villalobos et al. (2014), ya que es probable que esto influya en la diferencia entre los porcentajes de degradación obtenidos en cada experimento. Esto demuestra que la degradación de 2,4-D por óxidos de manganeso puede darse bajo diferentes condiciones, con la posibilidad de su optimización con propósitos industriales y ambientales.

En el caso del picloram, nuestro procedimiento mostró similar porcentaje de degradación que el proceso electro-Fenton, que en un plazo de 8 horas removi6 el 95% del herbicida inicial, en disolución acuosa, a una concentración de 30 mg/L (Özcan et al., 2008). Cantidad aproximadamente igual a la que se obtuvo por su interacción con δ -MnO₂ en este trabajo, pero en un tiempo mayor de reacción. Abramovic et al. (2011), por su parte, lograron la degradación del 93% de picloram en 4 horas usando irradiación UV con TiO₂ como catalizador, partiendo de una concentración inicial de 240 mg/L en etanol como disolvente. En ambos casos, la agitación durante la remoción fue de tipo magnética, a diferencia del presente estudio.

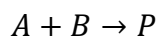
Cabe el resaltar que se están comparando eficiencias para la remoción del picloram y el 2,4-D, de procedimientos con condiciones experimentales (temperatura, disolvente, concentración de reactivos, método de agitación, etc.) diferentes entre un método y otro.

A diferencia de los procedimientos empleados, en los estudios reportados anteriormente, los óxidos de manganeso presentan la ventaja de encontrarse ampliamente en la naturaleza, que la reacción con ambos herbicidas puede ocurrir bajo condiciones ambientales, y que no requieren un suministro de energía adicional, lo que reduciría costos e instrumentación de manera notable. No

obstante, la eficiencia del método deberá ser evaluada posteriormente, variando la concentración inicial de ambos herbicidas, de modo que las condiciones puedan ser comparables con las de los otros métodos reportados.

3.2.2.1 Parámetros cinéticos obtenidos

De acuerdo con diferentes estudios de degradación de contaminantes, orgánicos e inorgánicos, por óxidos de manganeso, la cinética que siguen las reacciones, al menos en los tiempos iniciales de reacción, son de pseudo primer orden (Nasser et al., 2000; Zhang & Huang, 2003; Lafferty et al., 2010). Las reacciones de pseudo primer orden son reacciones de segundo orden del tipo:



Ecuación 17. Forma general de una reacción de segundo orden.

Si cualquiera de los dos reactivos, A o B, tiene una concentración tan grande comparada con el otro, de modo que durante la reacción prácticamente no sufra cambio alguno en su concentración, la cinética de la reacción no mostrará dependencia alguna de rapidez respecto a la concentración de esa sustancia, por lo tanto, la ley de rapidez para la cinética original de segundo orden toma la forma de una de primer orden:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Ecuación 18. Ley de rapidez para una reacción de segundo orden

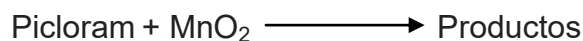
Si $[B] \gg [A]$ entonces se puede considerar que $[B]$ es constante y la ecuación queda como:

$$\frac{d[A]}{dt} = k''[A]$$

Ecuación 19. Ley de rapidez para una reacción de pseudo primer orden

Donde $k'' = k[B]$. Al elaborar una representación gráfica de $\ln([A_0]/[A_t])$ en función del tiempo, se obtiene una línea recta con ordenada al origen y pendiente igual a k'' o $k[B]$.

Por ejemplo, para la reacción entre picloram y MnO_2 :



Ecuación 20. Reacción química hipotética para picloram con MnO₂

La ley de rapidez es expresada como:

$$-\frac{d[\text{picloram}]_t}{dt} = k[\text{picloram}][\text{MnO}_2] = k''[\text{picloram}]_t$$

Ecuación 21. Ley de rapidez para la reacción de picloram con MnO₂

Con $k'' = k[\text{MnO}_2]$ si la concentración de picloram es mucho menor a la de MnO₂ en el medio de reacción.

En las Figuras 15 y 16, y en la Tabla 15 se pueden observar los resultados obtenidos del estudio cinético de las reacciones de degradación para ambos herbicidas.

Al realizar el análisis de datos para cada reacción se determinó que, en ambos casos, solo en cierto intervalo de tiempo, de 0 a 1.5 h, hay un comportamiento lineal para el modelo de pseudo primer orden. Por tanto, es en este intervalo en que se puede hacer un estudio comparativo de la cinética de ambas interacciones, aunque no describa la totalidad de la reacción, ya que si se traza una sola recta en conjunto los valores de r^2 disminuyen considerablemente, al igual que si se incluyen puntos después de estos tiempos de interacción. Esta desviación al modelo cinético de pseudo primer orden ya ha sido reportado previamente, y se atribuye a una alteración en las propiedades del $\delta\text{-MnO}_2$ conforme avanza la reacción, así como a la formación de Mn(III) y Mn(II) como intermediarios (Zhang & Huang, 2003).

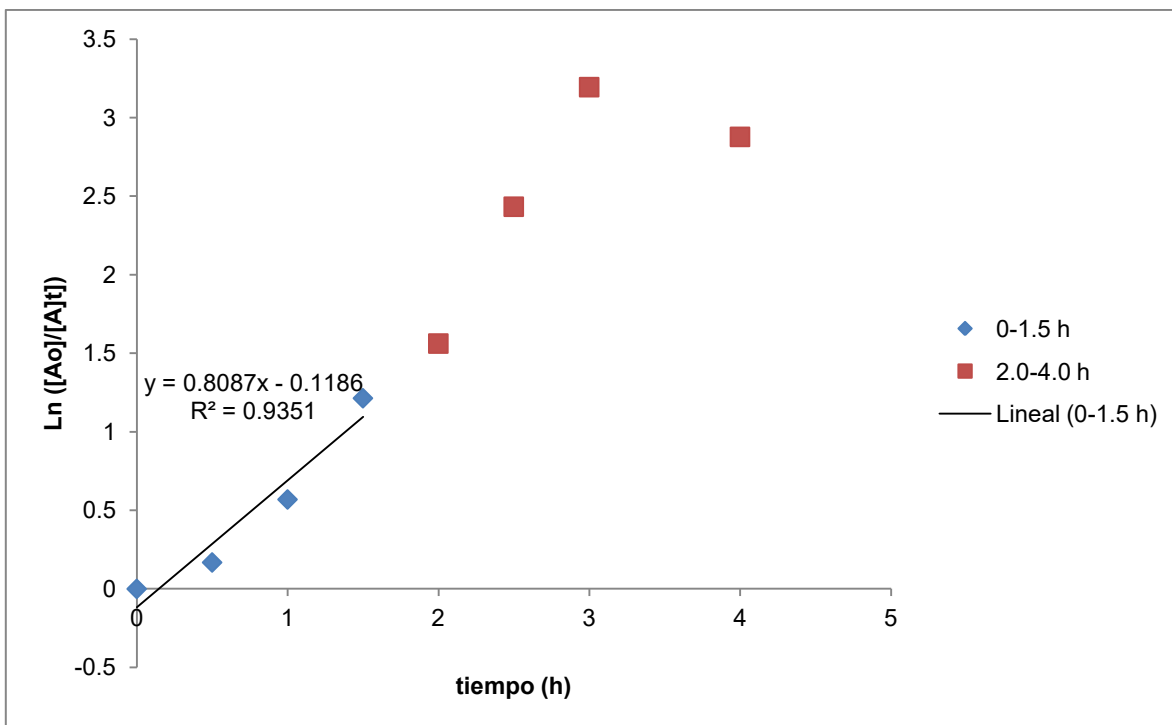


Figura 15. Cinética de pseudo primer orden para la reacción de picloram con MnO_2

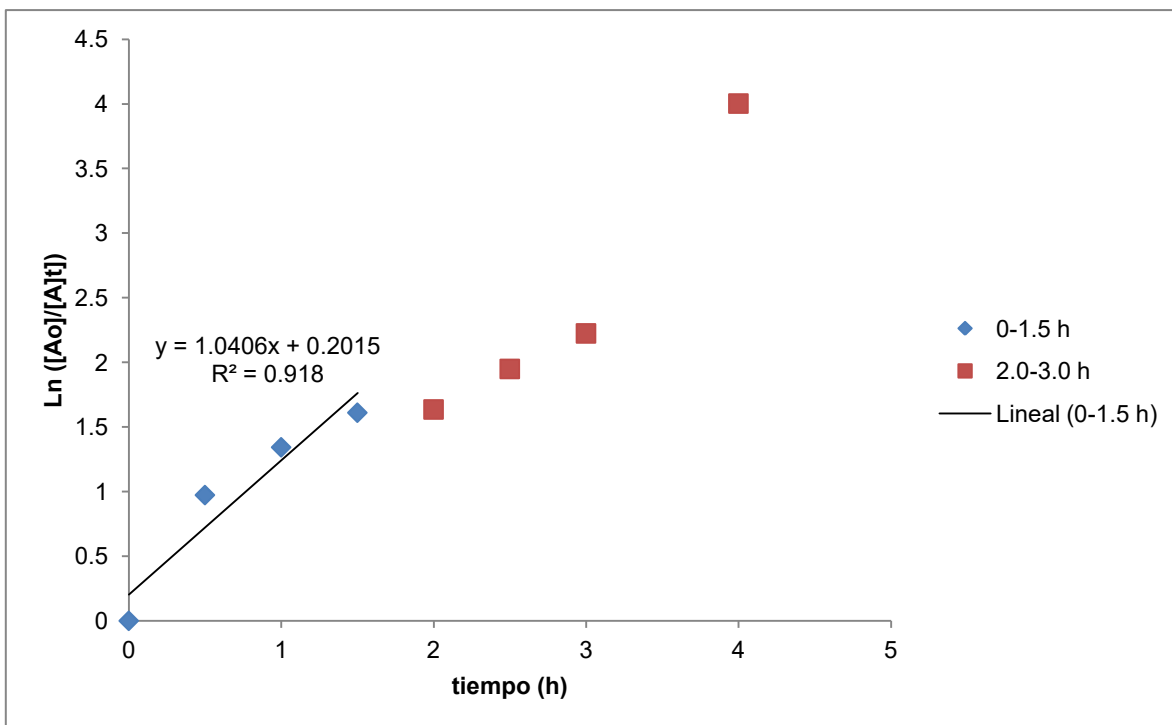


Figura 16. Cinética de pseudo primer orden para la reacción de 2,4-D con MnO_2

A partir de las Figuras 13, 14, 15 y 16, puede observarse que en la fase inicial de la interacción, en el intervalo de tiempo de 0 a 1.5 horas, el 2,4-D es más

susceptible a la oxidación por medio del δ -MnO₂ que picloram, ya que su concentración disminuye más rápidamente durante este intervalo de tiempo del seguimiento, lo que se refleja en un valor más alto de la constante de rapidez (Tabla 15)

Tabla 15. Parámetros cinéticos calculados con la ecuación de pseudo primer orden en el intervalo de tiempo de 0.5-1.5 horas

Plaguicida	$k''_{0-1.5h} (h^{-1})$	$r^2_{0-1.5h}$
Picloram	0.8087	0.9351
2,4-D	1.0406	0.9180

Este comportamiento puede explicarse debido a que la molécula de picloram es más estable y resistente a la degradación oxidativa por la mayor cantidad de sustituyentes cloro que presenta en su estructura química (Figura 17). Previamente, se ha reportado en trabajos de degradación de bifenilos policlorados (PCB's) con birnesita una relación inversa entre el grado de cloración de una molécula y la velocidad y eficiencia de degradación de esta (Pizzigallo et al., 2004). Lo mismo sucede con herbicidas organoclorados (OC) degradados por medio de catálisis heterogénea, ya que las moléculas de contaminantes tienden primero a perder los átomos de cloro en su estructura, por lo que a mayor número de cloros se requerirá de mayor tiempo para que ocurra la deshalogenación (Konstantinou & Albanis, 2003).

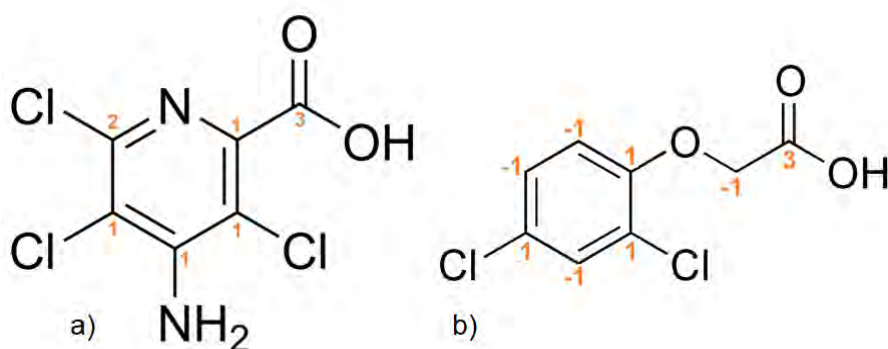


Figura 17. Estructura química y estado de oxidación de los átomos de carbono (rojo) de a) picloram y b) 2,4-D

Debido a la baja polaridad y la estabilidad de los enlaces carbono-halógeno, los compuestos OC son poco reactivos y resistentes a la degradación biológica y química, en este caso la molécula de picloram tiene mayor número de átomos de

cloro presentes lo cual, en parte, explica que éste sea más resistente a la degradación por medio del δ -MnO₂ que el 2,4-D, además de la estabilidad que le confiere el anillo piridínico a la molécula (Albert, 1997).

Otra consecuencia del incremento del número de sustituyentes en una molécula orgánica es un aumento en el estado de oxidación del carbono en la misma (Figura 17). De manera que será menos lábil frente a un agente oxidante, como es el caso del δ -MnO₂. Desde esta perspectiva, también se entiende por qué la degradación de picloram es en un principio más lenta, y en general menos cuantitativa que la de 2,4-D.

3.2.3 Seguimiento de remoción de una mezcla de estándares de picloram y 2,4-D

Una vez estudiado el comportamiento de los herbicidas en contacto con δ -MnO₂, cada uno por separado, se procedió a hacer el seguimiento de degradación en una disolución que contenía ambos herbicidas en una concentración inicial de 10 mg/L, manteniendo la masa inicial del óxido en 50 mg y las demás condiciones experimentales igual que en los estudios anteriores. En este caso no se realizó un estudio cinético debido a la rápida disminución de la concentración de ambos herbicidas.

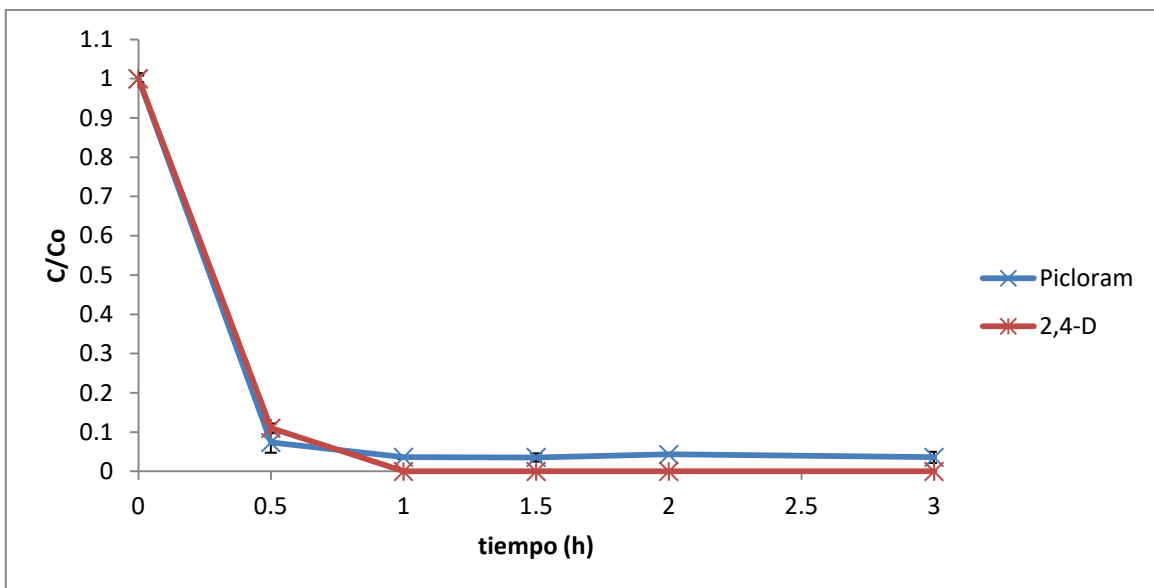


Figura 18. Degradación de picloram (Co = 10 mg/L) y 2,4-D (Co = 10 mg/L) en mezcla sintética en presencia δ -MnO₂

En la Figura 18 se observa que, al estar mezclados y en contacto con δ -MnO₂, tanto picloram, como 2,4-D, experimentan una degradación más rápida que la mostrada individualmente, al grado de alcanzar su máximo en solo 1 hora de interacción e incluso se alcanza una degradación del 100% para 2,4-D en dicho tiempo. Este efecto sinérgico puede deberse a que el proceso de degradación de ambos herbicidas se lleva a cabo mediante el mismo mecanismo de reacción por radicales libres (Figura 19) (Park et al., 1999).

Park et al. (1999) encontraron que las reacciones de degradación tanto de fenoles clorados como de anilinas cloradas mediadas por enzimas fenoloxidasas o birnesita involucra dos etapas: i) la oxidación de los sustratos por acción de la enzima o mineral y ii) el acoplamiento químico de los productos de oxidación. La mayoría de los sustratos xenobióticos (fenoles, anilinas, constituyentes húmicos) en presencia de birnesita se oxidan en la primera etapa a radicales libres. En reacciones con un solo sustrato, en la segunda fase los compuestos oxidados, generados en la primera, reaccionan entre ellos para generar los productos finales de reacción. Sin embargo, cuando hay cosustratos presentes el acoplamiento puede ocurrir entre radicales provenientes de los diferentes compuestos.

De modo que, si alguno de los sustratos genera radicales libres de manera lenta en presencia de birnesita, o algún otro agente oxidante, puede acelerarse este proceso en presencia de otro compuesto con el que se generen, y propaguen, radicales libres de forma más rápida.

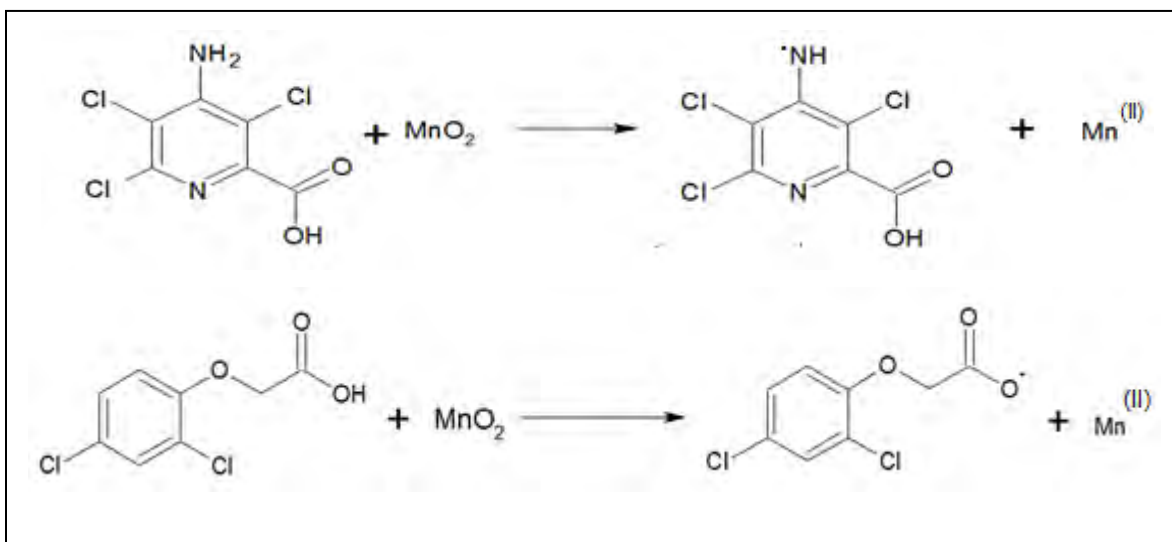


Figura 19. Reacciones de formación de radicales libres de picloram y 2,4-D en presencia de δ -MnO₂

Al encontrarse picloram y 2,4-D en la misma disolución, la producción de radicales libres por parte del δ -MnO₂ fue mayor desde un inicio, por lo que su propagación fue más rápida y aceleró la degradación de ambos herbicidas, además de que mejoró ligeramente la atenuación del 2,4-D.

3.2.4 Seguimiento de degradación de picloram y 2,4-D en un herbicida comercial en presencia de δ -MnO₂

Se llevó a cabo el estudio del proceso de remoción, en presencia de δ -MnO₂, del producto comercial Tordon 101® (Figura 20), el cual contiene como ingredientes activos a picloram y 2,4-D en concentraciones de 64 y 240 g/L respectivamente, con el fin de hacer una comparación respecto a lo observado en los experimentos con estándares.



Figura 20. Herbicida comercial Tordon 101®

A partir del producto original se preparó una disolución con concentraciones iniciales de 6.4 y 24.0 mg/L de picloram y 2,4-D respectivamente, se tomaron 4 mL de esta disolución y se mezclaron con 50 mg de δ -MnO₂, el seguimiento de las interacciones se realizó del mismo modo que en los experimentos anteriores, al igual que las condiciones experimentales fueron las mismas. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 21.

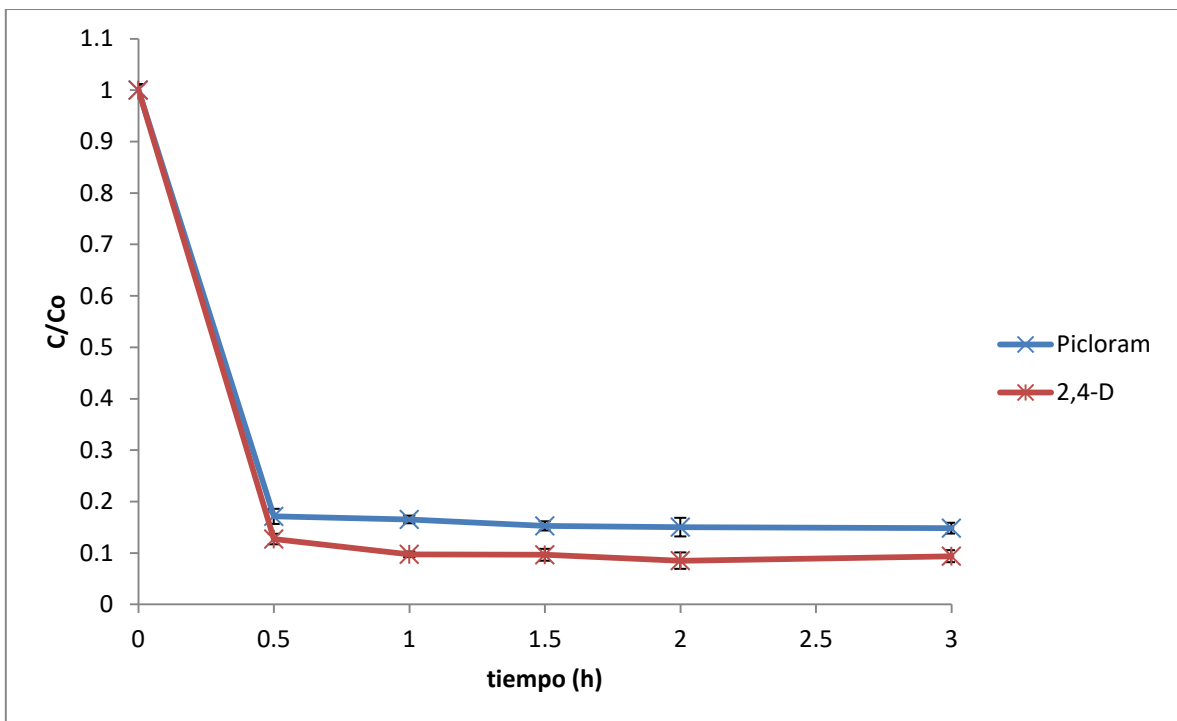


Figura 21. Degradación de la mezcla comercial Tordon 101® (picloram 6.4 mg/L; 2,4-D 24 mg/L) en presencia de δ -MnO₂

Los resultados indican que la remoción de los herbicidas en el producto Tordon 101[®] mantiene un comportamiento similar a las interacciones con las muestras sintéticas, ya que el máximo de atenuación se alcanza en un tiempo de interacción de 1 h. No obstante, no se logra el mismo rendimiento en ambos casos, ya que para 2,4-D se alcanza un máximo de remoción del 90%, mientras que para picloram es del 85%, esta disminución en el porcentaje de remoción de los herbicidas puede deberse a la presencia de otros compuestos en la formulación del producto comercial, tales como disolventes (agua y etanol), secuestrantes y humectantes que no especifica el fabricante, que pueden interferir en el proceso de interacción entre los herbicidas y el δ -MnO₂, principalmente estos últimos ya que por lo general se tratan de moléculas orgánicas (Ramsey et al., 2005), que pueden reaccionar con el δ -MnO₂ y que, por consecuencia, atenúan la capacidad oxidante del mineral. Otro parámetro que afecta la rapidez y la eficiencia de la remoción de ambos herbicidas es su concentración inicial. Por lo general, la rapidez de la reacción incrementa a medida que aumenta la concentración inicial del herbicida, aunque hasta cierto límite (Nasser et al., 2000; Abramovic et al., 2011). Esto también podría explicar la diferencia en lo observado entre estos experimentos y los realizados con estándares (secciones 3.2.2 y 3.2.3).

3.3 Análisis de la fracción líquida de las interacciones

3.3.1 Espectroscopía UV-Visible

Al determinar que existe una degradación de los plaguicidas por la interacción con el δ -MnO₂, es necesario especificar si esta disminución en la concentración se debe a un fenómeno puramente de sorción, o también ocurre oxidación. Por ello, se llevaron a cabo análisis por espectrometría UV-visible de la fracción líquida recuperada después de las interacciones.

Para esto se realizaron experimentos de interacción como los descritos anteriormente, solo que el tiempo de reacción fue de 24 horas en ambos casos, con el fin de asegurarse que ocurriera el máximo de oxidación posible de ambos herbicidas. Las fracciones líquidas de cada experimento, y su respectivo control,

sin δ -MnO₂, se sometieron a un barrido en un intervalo de 200 a 400 nm (región UV) con ayuda de un equipo CARY 3E UV-Visible Spectrophotometer.

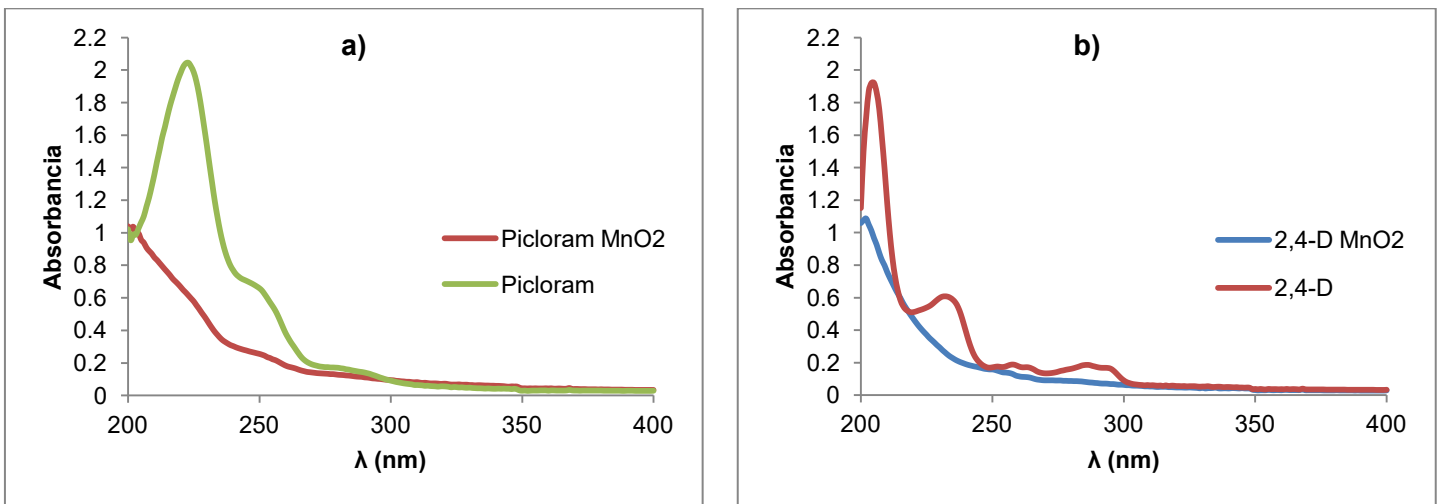


Figura 22. Espectros UV de a) picloram (10 mg/L) y b) 2,4-D (10mg/L) después de interactuar con δ -MnO₂ por un periodo de 24 h.

Con base en la Figura 22, es notorio que, para ambos herbicidas, los espectros de absorción de los controles difieren considerablemente de aquellos en los que hubo una interacción con el óxido de manganeso. Esto evidencia que la composición de ambas disoluciones es diferente por la eliminación tanto del picloram como del 2,4-D de la disolución, a raíz de su interacción con el δ -MnO₂. Sin embargo, con esta evidencia es imposible determinar si la remoción de los herbicidas responde a un proceso de adsorción o a una reacción química, así como obtener información acerca de la estructura de los productos formados en caso de haber una reacción, por lo que fue necesario utilizar otras técnicas espectroscópicas para tales fines.

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo tanto para la disolución testigo de picloram como para la disolución de interacción con MnO₂ se muestran en la Figura 23.

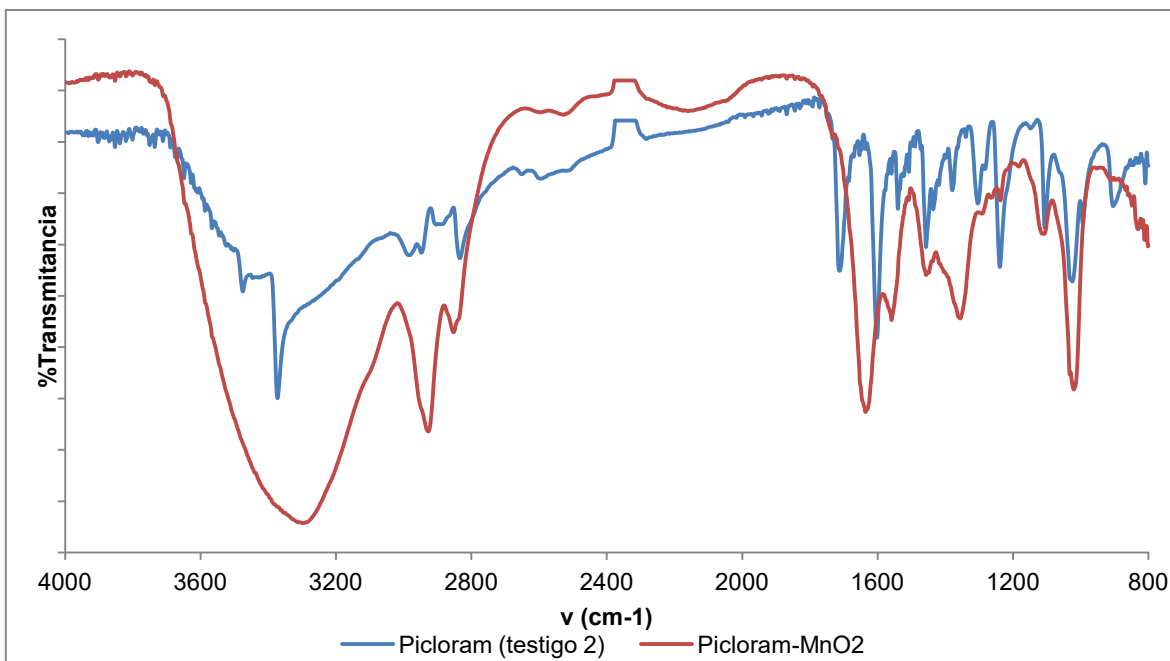


Figura 23. Espectros de Infrarrojo de las disoluciones de picloram y de picloram-MnO₂

En el espectro de la disolución control se observan dos picos agudos en la región de alta frecuencia (3475 y 3372 cm^{-1}) que corresponden a vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces N-H. En la misma región es notable la presencia de una banda ancha correspondiente al estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo, señales en la región de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones de enlaces C-H. Entre el resto de bandas características de la molécula de picloram están la que se encuentra a un frecuencia de 1712 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace del grupo carbonilo (C=O), la banda aguda en 1601 cm^{-1} ocasionada por la flexión de los enlaces en el grupo amino, las bandas correspondientes a los enlaces dentro del anillo aromático en 1558 y 1456 cm^{-1} debidas a enlaces C=N y C=C, respectivamente, el pico situado en 1303 cm^{-1} , a causa del estiramiento C-N, así como las bandas de torsión del grupo carboxilo (1435 y 1238 cm^{-1}) y del grupo amino (903 cm^{-1}). Finalmente, se presenta un espectro de referencia para picloram (Figura 24), el cual concuerda con el obtenido experimentalmente.

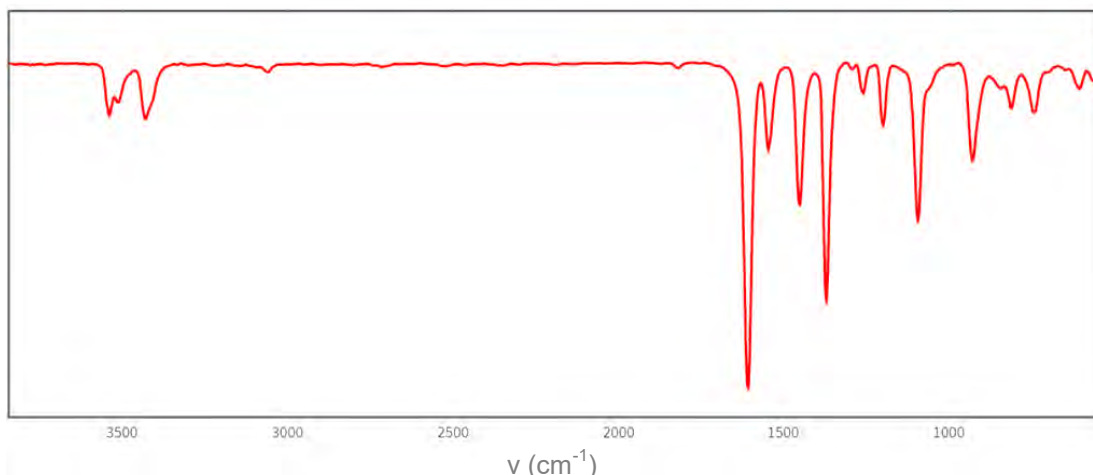


Figura 24. Espectro de infrarrojo de picloram en fase gaseosa (U.S. Department of Commerce, 2017)

En cuanto al espectro de la interacción picloram-MnO₂, permanece una banda ancha en zonas de alta frecuencia, así como señales características de un anillo aromático en la región 1600-1450 cm⁻¹. La principal diferencia entre el espectro de la disolución control y la interacción radica en la desaparición de las señales correspondientes al grupo amino (3475 y 3372 cm⁻¹), aunque aún se observa una señal intensa alrededor de 1650 cm⁻¹ que puede corresponder a un enlace C=O. Lo observado nos conduce a dos posibilidades: que el producto formado sea un compuesto aromático (piridínico en este caso) con sustituyentes hidroxilo y/o carboxilo o que exista una mezcla de productos formada por compuestos aromáticos y compuestos con grupos hidroxilo y/o carboxilo.

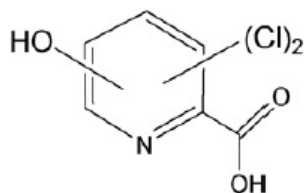


Figura 25. Estructura del posible producto de degradación de picloram

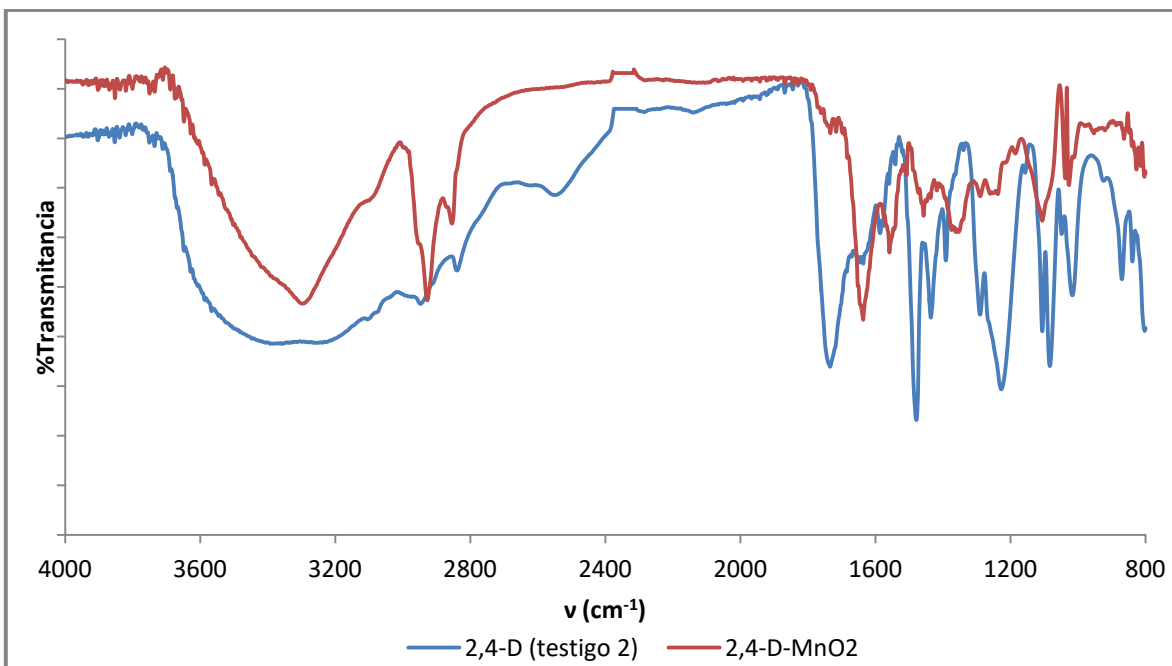


Figura 26. Espectros de infrarrojo de las disoluciones de 2,4-D y de 2,4-D-MnO₂

En la Figura 26 se pueden observar los espectros obtenidos del análisis por FTIR de la disolución testigo de 2,4-D (azul) y de la disolución en interacción con MnO₂ (rojo).

En el espectro IR de la disolución control se pueden observar señales características del herbicida 2,4-D, en función de los grupos funcionales presentes en su estructura. Empezando por la banda ancha en la zona de alta frecuencia que responde a la presencia de grupos hidroxilo, así como el pico intenso localizado en 1734 cm⁻¹ indica la existencia del grupo carbonilo (C=O). La banda aguda en 1478 cm⁻¹ corresponde a los enlaces C=C en el anillo aromático, mientras que las señales en 1425 y 1289 cm⁻¹ se presentan por la torsión del grupo carboxilo. La señal en 1105 cm⁻¹ es causada por el estiramiento del enlace C-OH. Por otro lado, los picos localizados en 1227 y 1083 cm⁻¹ son atribuidos al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los enlaces C-O. En la Figura 27 se muestra un espectro de referencia para 2,4-D, en fase gaseosa, el cual está acorde con el obtenido experimentalmente en disolución.

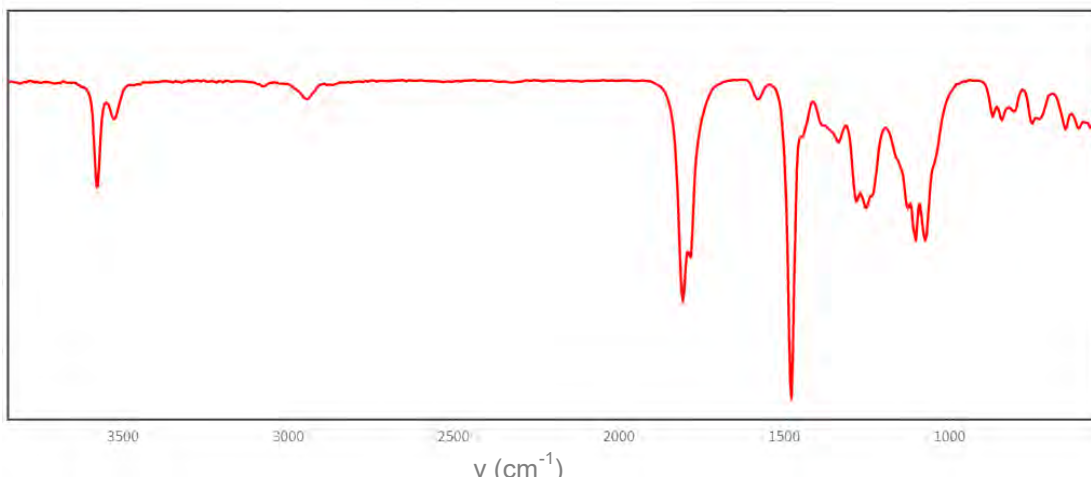


Figura 27. Espectro de infrarrojo de 2,4-D en fase gaseosa (U.S. Department of Commerce, 2017)

En el espectro obtenido del análisis de la interacción 2,4-D-MnO₂ se puede corroborar que prevalecen las señales características del grupo hidroxilo, mismas que se observan en el espectro de la disolución control, la banda ancha situada a altas frecuencias y la señal de estiramiento en 1105 cm⁻¹. Sin embargo, desaparecen las señales representativas de los enlaces C-O con relación al control (1227 y 1083 cm⁻¹), es decir, evidencia de una descarboxilación durante la reacción de oxidación, aunque el pico característico del grupo carbonilo sigue apareciendo, solo que desplazado hacia frecuencias más bajas. Asimismo, se pueden observar picos en la región de 1600-1450 cm⁻¹ que indican la presencia de un anillo aromático. Con base en este análisis, es de suponerse que uno de los productos mayoritarios de la reacción de oxidación del 2,4-D con MnO₂ es un compuesto fenólico, el cual puede ser el 2,4-diclorofenol (Figura 28), lo que coincidiría con lo reportado por Nasser et al. (2000) durante la degradación de 2,4-D en presencia de birnesita.

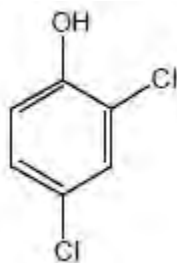


Figura 28. Estructura química del 2,4-diclorofenol

3.3.3 Cromatografía de líquidos de alta resolución-espectrometría de masas

Para tratar de dilucidar las estructuras del o los productos de degradación, se realizaron degradaciones de cada herbicida a una concentración inicial de 100 mg/L durante un periodo de 24 horas, se separaron las fases y las fracciones líquidas fueron analizadas, junto con un control, por CLAR-EM para identificar los productos de las reacciones de oxidación.

3.3.3.1 Picloram

Para picloram se muestran los resultados del análisis en polaridad positiva, ya que proporcionan información más contundente con respecto a los obtenidos en polaridad negativa. Los cromatogramas obtenidos se muestran en la Figura 29.

Se puede observar que se detectan tres compuestos diferentes con menor tiempo de retención que el del herbicida original. Al llevarse a cabo la separación cromatográfica en fase reversa, esto significa que los productos formados son más polares que los reactivos, por lo que se retienen menos en la fase estacionaria.

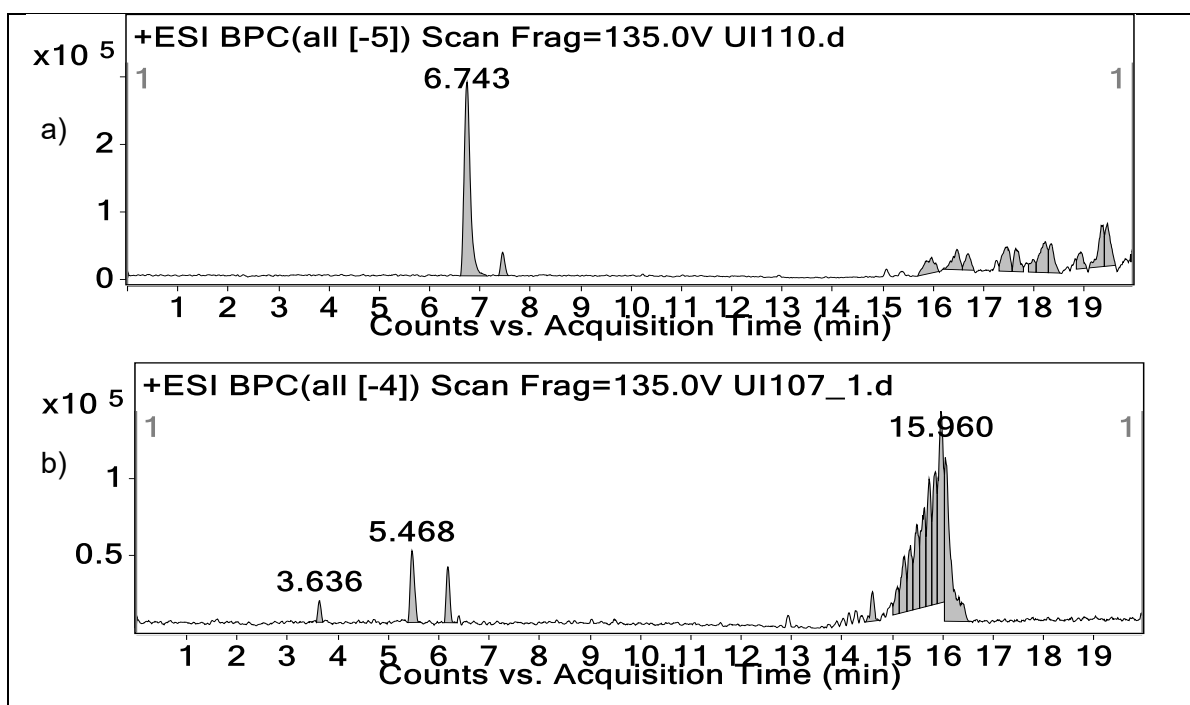


Figura 29. Cromatogramas de a) picloram 100 mg/L y b) sobrenadante de la interacción de picloram con $\delta\text{-MnO}_2$

En la Figura 30 se presenta el espectro de masas de picloram con su respectivo patrón de fragmentación, el pico con $m/z = 242$ g/mol corresponde al ión molecular

$[M+H]^+$ (P.M._{picloram} = 241 g/mol), mientras que el pico intenso con m/z = 197 g/mol representa la descarboxilación del ión molecular $[M-CO_2H+H]^+$.

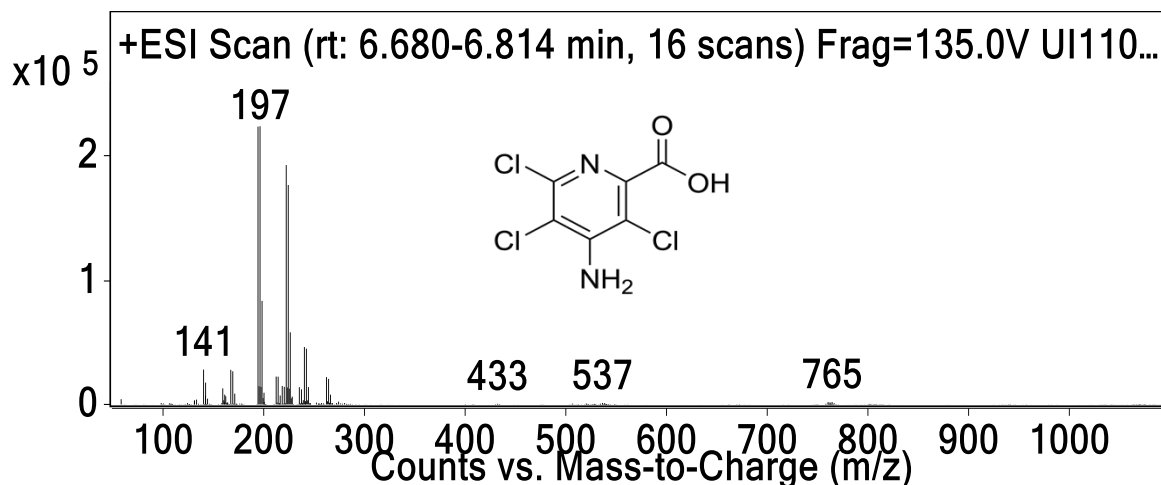


Figura 30. Espectrómetro de masas de picloram en polaridad positiva

En la Figura 31 se muestran los productos de degradación detectados con su respectivo espectro de masas. Estos productos probablemente son, por orden de elución:

- Ácido-4-amino-5,6-dicloropiridin-2-carboxílico (t_r : 3.636 min.)(P.M. = 207 g/mol). El pico de mayor intensidad corresponde a un cluster formado con una molécula de disolvente, acetonitrilo (P.M.= 41 g/mol) en este caso, $[M+H+CH_3CN]^+$ con 249 m/z.
- Ácido-4-amino-6-dicloro-3,5-dihidroxipiridina-2-carboxílico (t_r : 5.468 min.) (P.M.= 204 g/mol). El pico en 246 g/mol responde al cluster entre la molécula del producto de degradación y el disolvente $[M+H+CH_3CN]^+$. Este producto se forma por la sustitución nucleofílica de los átomos de cloro en picloram por grupos hidroxilo, reacción que ya se ha observado que ocurre en procesos avanzados de oxidación de este herbicida (Özcan et al., 2008).
- Ácido-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico (t_r : 6.180 min.) (P.M.= 226 g/mol). Se reconoce por un pico con 227 m/z, que correspondería a la molécula protonada del compuesto $[M+H]^+$. Además, el fragmento en 100 m/z también se ha reportado en un estudio previo de degradación de picloram (Özcan et al., 2008).

Estos resultados concuerdan, en masa, con los productos obtenidos en procesos de degradación de picloram con radicales hidroxilos producidos por métodos

electroquímicos, que resulta en la pérdida del amino e incluso en la descarboxilación del herbicida (Özcan et al., 2008). De manera que todos los sustituyentes del anillo aromático en la molécula de picloram son susceptibles al ataque de radicales libres. La decoloración de la molécula de picloram también se ha observado bajo otros procesos de degradación como, por ejemplo, mediante la interacción con hierro cero valente, aunque a diferencia de las condiciones de trabajo en este estudio, en ese caso se trata de un proceso mediante reacciones de reducción del compuesto (Ghauch, 2001).

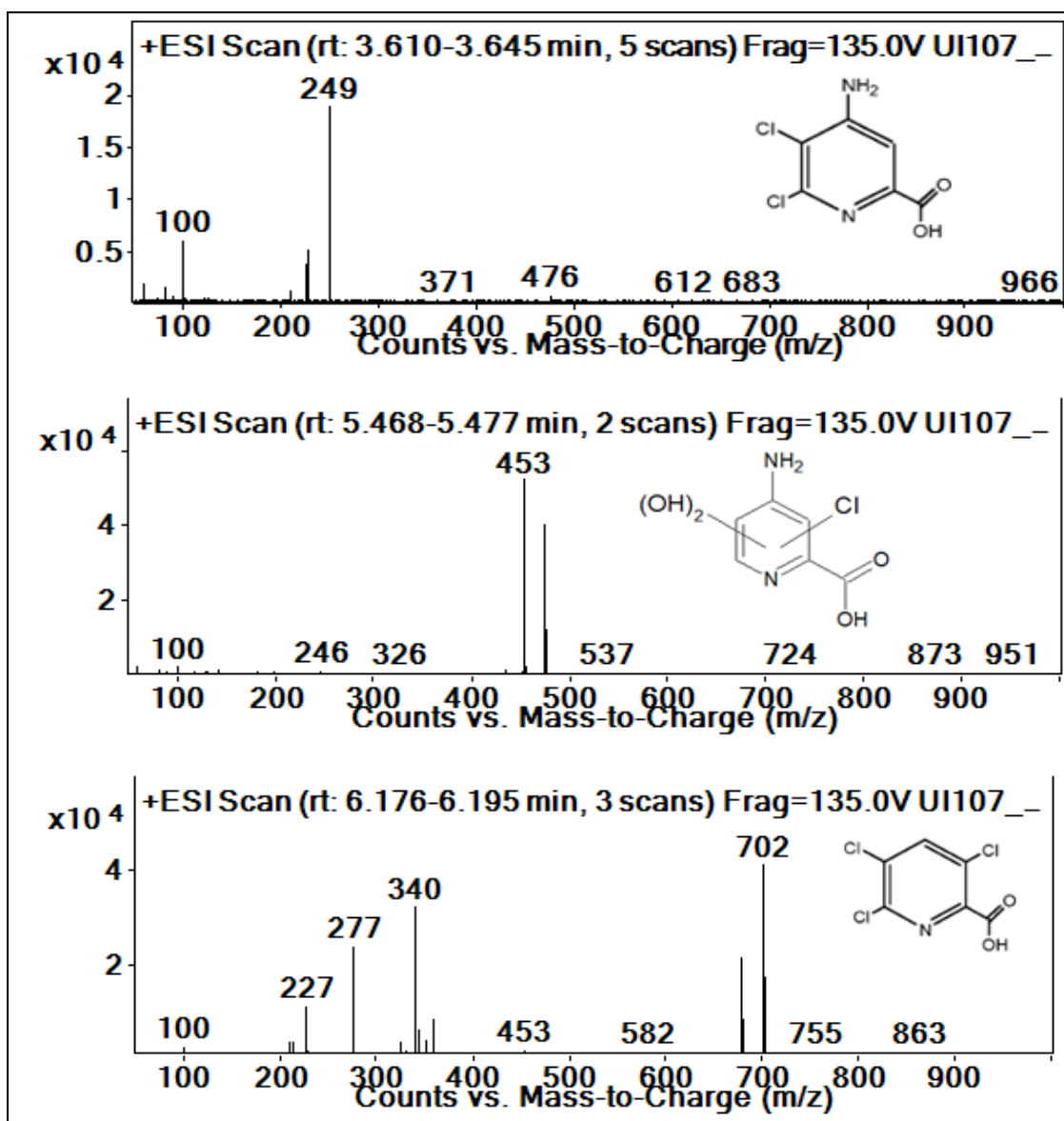


Figura 31. Espectrómetros de masas de los productos de la interacción de picloram con δ -MnO₂

Con base en los resultados y la identificación de estos subproductos de degradación para picloram, se proponen las posibles rutas de fragmentación que se pueden observar en la Figura 32.

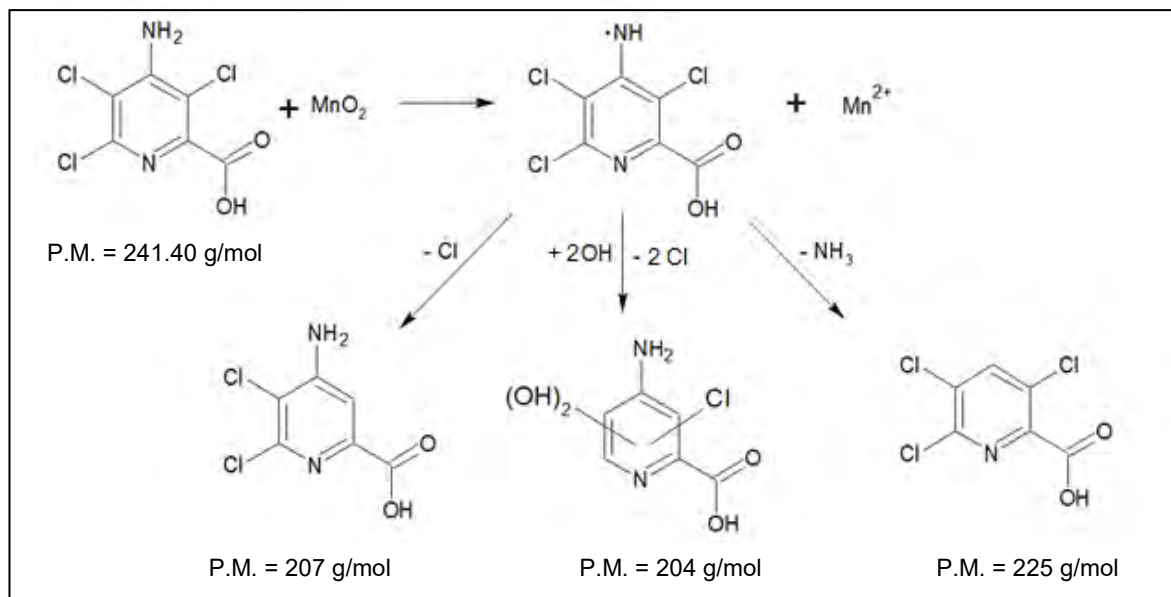


Figura 32. Ruta de degradación propuesta para picloram por medio de su interacción con $\delta\text{-MnO}_2$

3.3.3.2 2,4-D

En el caso de 2,4-D se muestran los resultados de los análisis en polaridad negativa, ya que, por su estructura química, no fue posible detectar al herbicida, ni a ningún producto de interacción en polaridad positiva. Los cromatogramas se presentan la Figura 33.

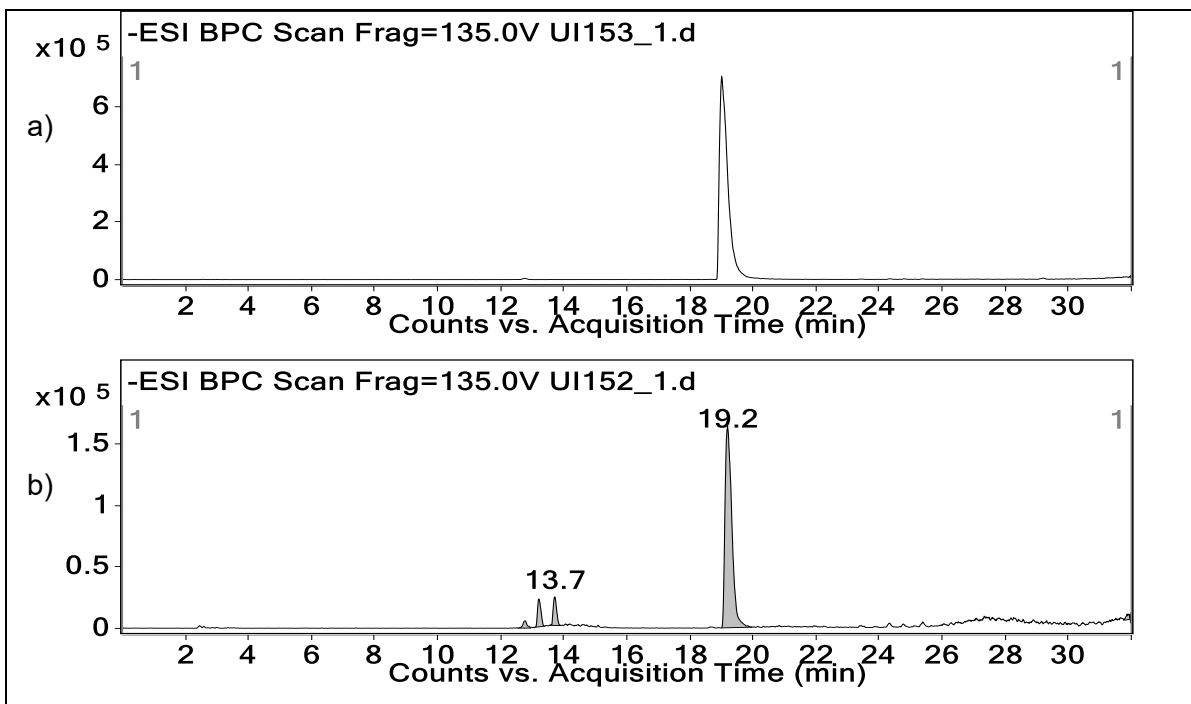


Figura 33. Cromatogramas de a) 2,4-D 100 mg/L y b) sobrenadante de la interacción de 2,4-D con δ -MnO₂

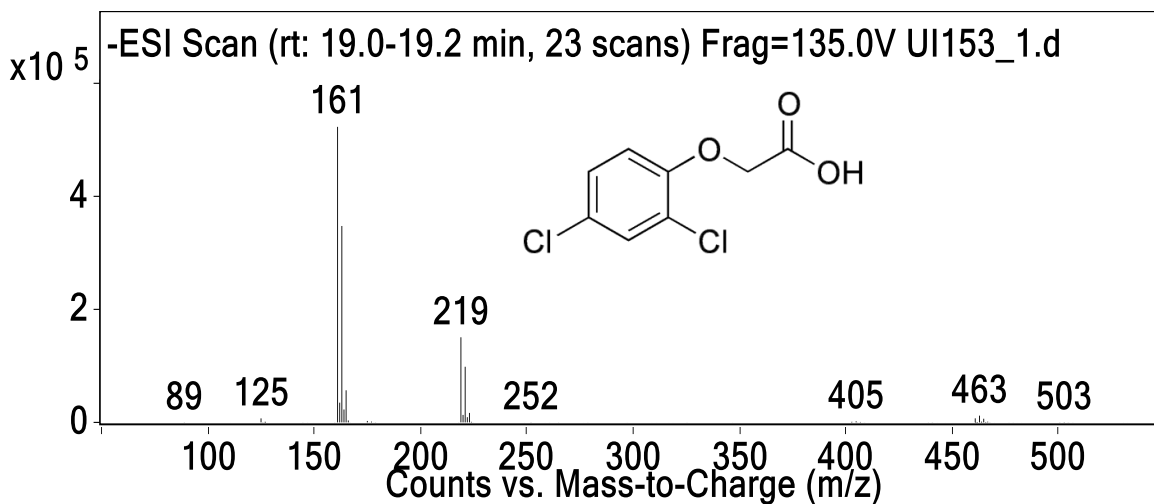


Figura 34. Espectrómetro de masas de 2,4-D en polaridad negativa

La Figura 34 muestra el espectro de masas de 2,4-D (P.M.= 220 g/mol) en el cual se observan dos picos característicos, el primero correspondiente al fragmento [M-H]⁻ con m/z= 219 g/mol, y el segundo que representa la descarboxilación del compuesto y la pérdida adicional de un grupo metileno [M-CO₂-CH₂-H]⁻ con m/z= 161 g/mol.

Al igual que picloram, en las degradaciones de 2,4-D se detectan tres nuevos compuestos, de mayor polaridad (eluyen más rápido) que el herbicida de origen, en los sobrenadantes de las reacciones de interacción.

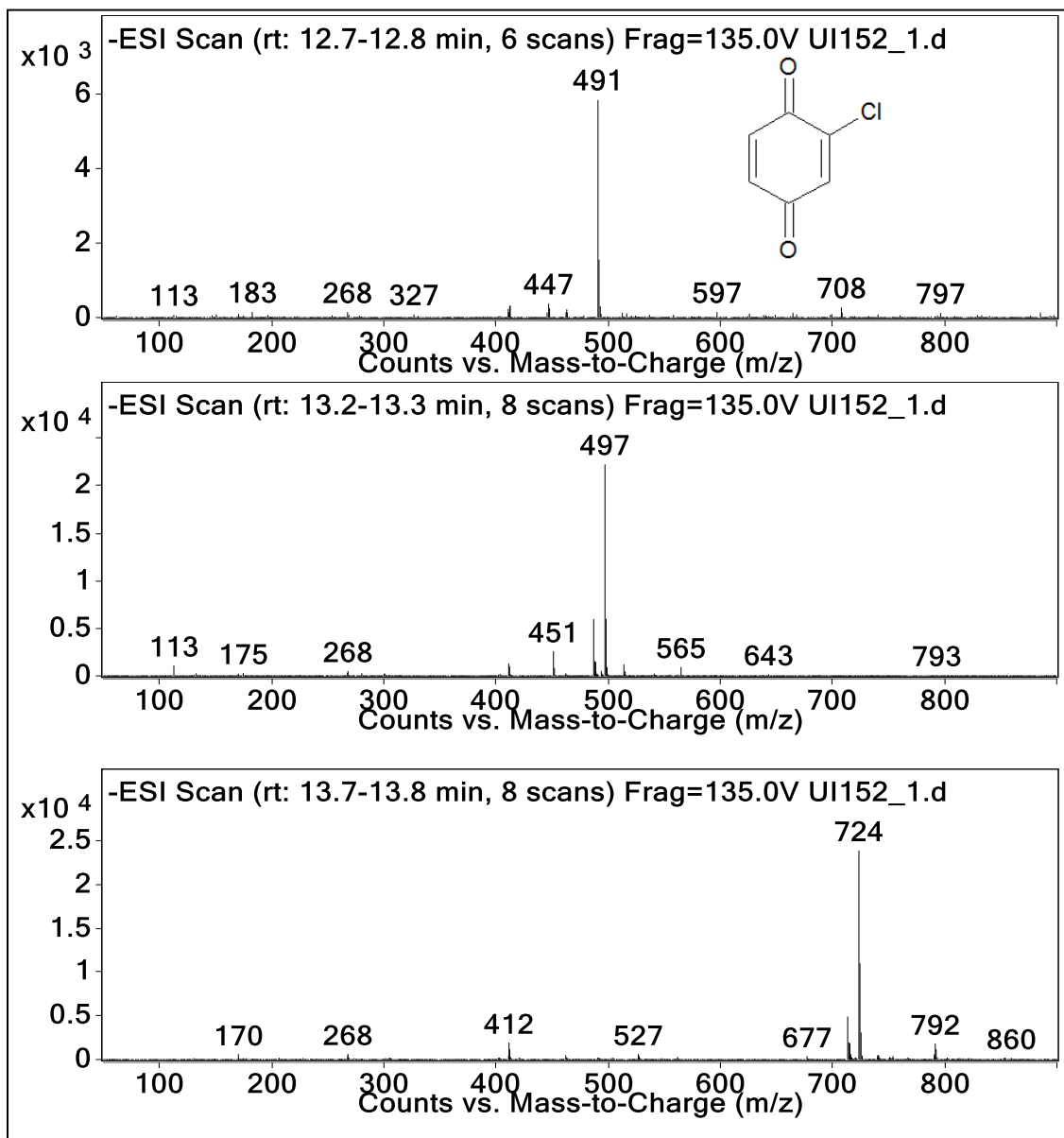


Figura 35. Espectrómetros de masas de los productos de la interacción de 2,4-D con δ -MnO₂

A pesar de que se detectaron productos de reacción por medio de la separación cromatográfica y se obtuvieron sus respectivos espectrómetros de masa (Figura 35), solo fue posible identificar a uno de ellos:

- 2-cloro-1,4-benzoquinona (tr.: 12.75 min.) (P.M.= 142.5 g/mol): El pico con 183 m/z corresponde al cluster $[M+CH_3CN-H]^+$. Este producto también ha

sido reportado, en bajas concentraciones, en procesos de fotooxidación de 2,4-D (Kwan & Chu, 2004), y puede formarse por eliminación del grupo éter (2,4-diclorofenol) y sustitución nucleofílica de uno de un átomo de cloro por un grupo hidroxilo (Brillas et al., 2000).

Estudios de degradación de este plaguicida por métodos electroquímicos, han reportado la detección de varios intermediarios como 2,4-diclorofenol, 3,5-diclorocatecol y cloro-hidroquinona (Brillas et al., 2000; Kwan & Chu, 2004). Sin embargo, los fragmentos característicos reportados para los dos compuestos restantes no coinciden con los obtenidos en este estudio, por lo que deben ser de otra naturaleza química, o pueden tratarse de falsos positivos originados por contaminación de la muestra durante su preparación.

Por lo tanto, las señales obtenidas por espectroscopía infrarroja (Figura 25) pueden deberse principalmente al herbicida sin reaccionar. Por otro lado, se reporta que al utilizar óxidos de manganeso como agente oxidante solo se detecta CO₂ como principal producto de reacción sin encontrar algún intermediario (Cheney et al., 1996) o bien, se logra detectar 2,4-diclorofenol y ácidos orgánicos, aunque en cantidades traza (Nasser et al., 2000). En este caso, es posible que se forme 2,4-diclorofenol como intermediario, y que a partir de este se forme la 2-cloro-1,4-benzoquinona (Figura 36).

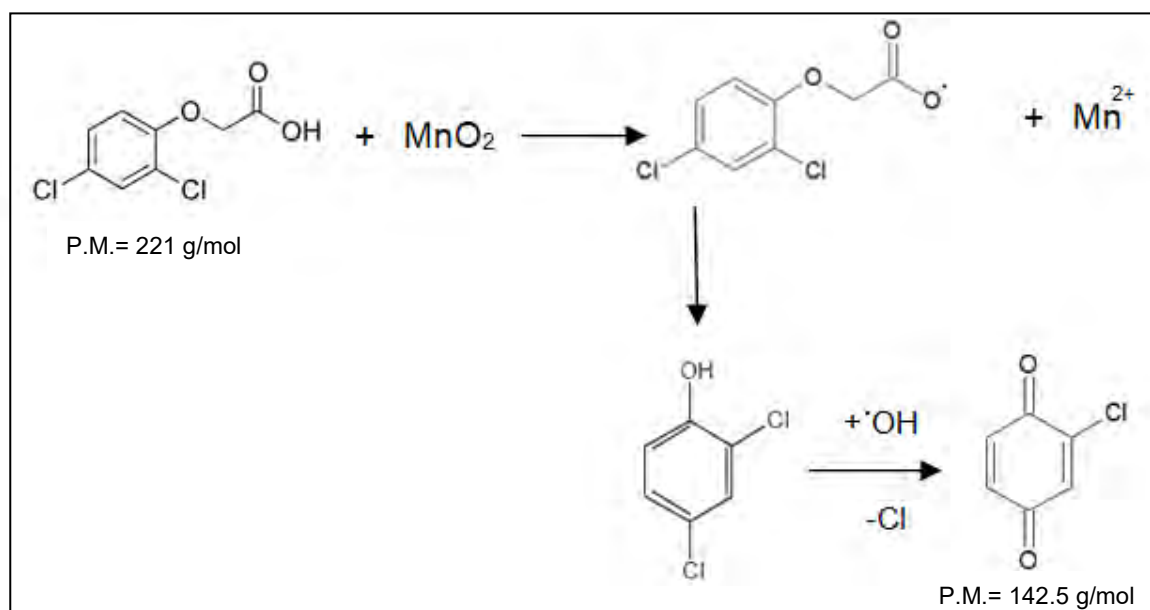


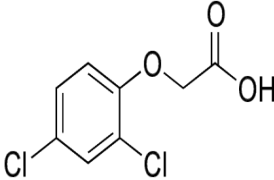
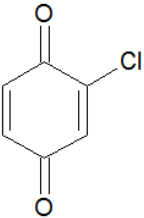
Figura 36. Ruta de degradación propuesta para 2,4-D por medio de su interacción con δ-MnO₂

Los resultados obtenidos de los análisis espectroscópicos realizados en los experimentos de interacción se resumen en las Tablas 16 y 17.

Tabla 16. Análisis de las interacciones picloram-MnO₂ y sus posibles productos de degradación

Muestra	Infrarrojo	CLAR-EM	Estructura del compuesto identificado
Control picloram (Testigo 2)	<ul style="list-style-type: none"> -Grupo amino (-NH₂). Bandas agudas en 3475 y 3372 cm⁻¹. -Grupo hidroxilo (-OH). Banda ancha en zonas de alta frecuencia (>3000 cm⁻¹). -Grupo carbonilo (C=O). Banda intensa en 1700 cm⁻¹. -Anillo aromático (múltiples bandas entre 1600-1450 cm⁻¹) 	P.M.= 241 g/mol $[M+H-CO_2]^+ = 197$ g/mol	
Picloram-δ-MnO₂	<ul style="list-style-type: none"> -Grupos hidroxilo (-OH) que se evidencian por una banda ancha entre 3500-3100 cm⁻¹). -Anillo aromático, piridina en este caso (bandas entre 1600-1450 cm⁻¹). -Grupo carbonilo (C=O) debido a banda intensa en 1650 cm⁻¹. -No se observa evidencia de grupos amino (-NH₂). 	P.M.=207 g/mol $[M+H+CH_3CN]^+ = 249$ g/mol	
		P.M.= 204 g/mol $[M+H+CH_3CN]^+ = 246$ g/mol	
		P.M.= 226 g/mol $[M+H]^+ = 227$ g/mol	

Tabla 17. Análisis de las interacciones 2,4-D-MnO₂ y sus posibles productos de degradación

Muestra	Infrarrojo	CLAR-EM	Estructura del compuesto identificado
Control 2,4-D	<ul style="list-style-type: none"> -Grupo hidroxilo (-OH). Banda ancha entre 3500-3100 cm⁻¹). -Anillo aromático. Varias bandas entre 1600-1450 cm⁻¹). -Grupo carbonilo (C=O) debido a banda intensa en 1730 cm⁻¹. -Grupo éter (C-O). Bandas en 1227 y 1083 cm⁻¹ 	<p>P.M.= 220 g/mol [M-H]⁻= 219 g/mol [M-H-CH₂COOH]⁻ = 161 g/mol</p>	
2,4-D-δ-MnO ₂	<ul style="list-style-type: none"> --Grupos hidroxilo (-OH) que se evidencian por una banda ancha entre 3500-3100 cm⁻¹). -Anillo aromático. Bandas entre 1600-1450 cm⁻¹). -Grupo carbonilo (C=O) debido a banda intensa en 1640 cm⁻¹ 	<p>P.M.= 142.5 g/mol [M+CH₃CN-H]⁻=183 g/mol</p>	

3.4 Análisis del δ-MnO₂ después de su interacción con picloram y 2,4-D

3.4.1 Espectroscopía de infrarrojo

Debido a que los óxidos de manganeso tienen la capacidad de adsorber moléculas orgánicas sobre su superficie, existe la posibilidad de que una fracción de los herbicidas o de los productos formados en la reacción permanezca adsorbida a la superficie del mineral aún después de la filtración de las mezclas de interacción. Además, es probable que algunos de los productos obtenidos en las reacciones no sean solubles en el medio de reacción, metanol en este caso, por lo que de igual forma pasarían a formar parte de la fracción sólida. Eventualmente, para analizar si ambos o alguno de estos escenarios tienen lugar, se obtuvieron los espectros de IR del MnO₂ control y del recuperado de las interacciones con 2,4-D y picloram (Figura 36).

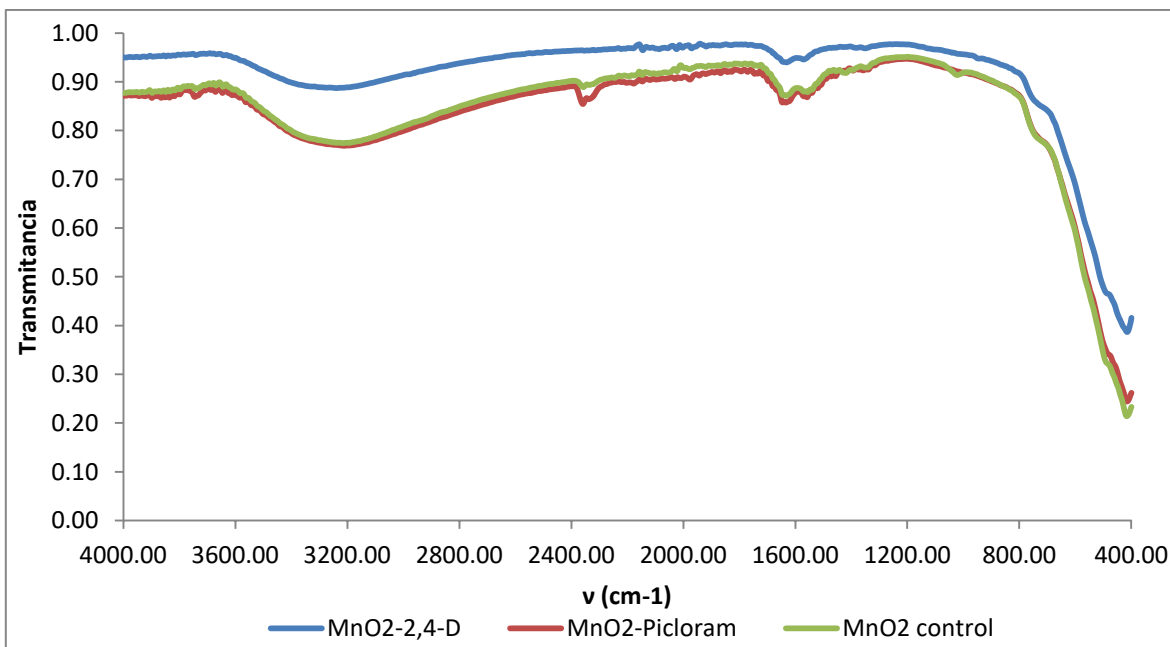


Figura 37. Espectros de infrarrojo de δ -MnO₂ después de su interacción con picloram y 2,4-D

En general, los óxidos de manganeso muestran sus bandas de estiramiento a frecuencias bajas. Entre ellos la birnesita, al tratarse de un óxido de tipo laminar, tiene sus modos de estiramiento desplazados aún más hacia valores bajos de número de onda de manera que sus bandas representativas se encuentran a frecuencias menores que 600 cm^{-1} (Julien et al., 2004). Tal es el caso del MnO₂ utilizado en estos experimentos, la banda ancha entre $3600\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ así como las pequeñas señales en 1600 cm^{-1} son a causa de moléculas de agua localizadas entre las láminas de octaedros del mineral, mientras que las bandas de estiramiento de los enlaces Mn-O se ubican en el rango entre $800 \text{ y } 400 \text{ cm}^{-1}$.

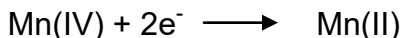
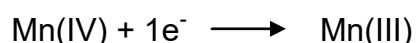
Los espectros de las fases sólidas de las interacciones herbicida-MnO₂ no muestran diferencia alguna con el control, por lo que es muy probable que la adsorción de estas moléculas sobre la superficie del mineral es débil, algo lógico considerando que los óxidos de manganeso laminares, por lo general, poseen carga negativa en sus estructuras, y efímera para únicamente favorecer el transporte de electrones en la interfase. Asimismo, tampoco parece haber indicios de productos de reacción adsorbidos sobre MnO₂ o precipitados y separados junto con el mineral. Por lo que, es posible que los compuestos obtenidos de las interacciones herbicida-MnO₂ permanezcan en la fase líquida ó se desprendan en

forma de gas. No obstante, no se puede descartar por completo la posibilidad de adsorción de alguno de los compuestos sobre la superficie del óxido, ya que pueden encontrarse en concentraciones muy bajas que, bajo las condiciones de análisis y la sensibilidad del equipo utilizado, no pueden ser detectadas.

3.4.2 Determinación de Mn(II) en disolución

Generalmente, los contaminantes orgánicos reaccionan con los óxidos de manganeso a través del Mn(IV), el cual se reduce a Mn(II) en un solo paso o por medio de la formación de compuestos de Mn (III), lo que se conoce como disolución reductiva (Li, 2003; Shin J. C., 2005).

De modo que, si tanto picloram como 2,4-D están siendo parcial o totalmente degradados, entonces la fracción del dióxido de manganeso que reaccionó debió reducirse, generando iones Mn(III) y/o Mn(II), de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



Ecuación 22. Semirreacciones de reducción del Mn (IV)

Aunque también puede formarse Mn(III) en las reacciones de oxido-reducción, éste es altamente inestable, dismutando para producir MnO₂ y Mn(II) (Housecroft & Sharpe, 2006), lo que puede comprobarse por sus potenciales de reducción estándar (Tabla 8), por lo que se considera que la mayoría del manganeso disuelto se encuentra como Mn(II).

La Tabla 16 muestra la cantidad de Mn(II) cuantificado por gramo de mineral en las interacciones de 2,4-D y picloram con δ -MnO₂ así como un control que consistió en δ -MnO₂ con metanol sometido a las mismas condiciones experimentales.

Tabla 18. Concentración de Mn (II) determinada para las interacciones de 2,4-D y picloram con δ -MnO₂

Muestra	Mn(II) en la fase sólida (mg/g)	Mn(II) producido con respecto al control (mg/g)
Control (solo MnO ₂)	19.20	----
2,4-D-MnO ₂	33.20	14.00 (72.91%) ¹
Picloram-MnO ₂	29.45	10.25 (53.38%) ¹

¹Considerando el contenido de Mn(II) en el control como el 100%

Podemos notar que el control de estos experimentos tiene una cantidad considerable de Mn(II), la cual puede deberse a tres factores: (i) a Mn(II) que está adsorbido en las intercapas del mineral; (ii) Mn(II) que fue generado por medio de la oxidación del metanol por parte del δ -MnO₂; (iii) la presencia de partículas de óxido de manganeso en los extractos analizados de menor tamaño que el del poro de la membrana de filtración (0.20 μ m), existen partículas del mineral de tamaño inferior que pueden atravesar las membranas y ser cuantificadas como manganeso en disolución durante el análisis por ICP-OES (Carrillo, 2010). De los tres factores, el primero queda descartado por el valor de EOP de Mn muy cercano a cuatro (3.98), mientras que el segundo luce como el más probable ya que hay evidencia de que los óxidos de manganeso pueden oxidar plaguicidas así como el disolvente en el que se encuentran disueltos (Cheney et al., 1996).

A pesar de esto, los resultados obtenidos demuestran que la cantidad de Mn (II) en los experimentos de interacción es mayor que en el control, lo que demuestra que la degradación de ambos herbicidas va ligada a la reducción y disolución del óxido. Este resultado coincide con lo obtenido por Cheney et. al., (1996). No obstante, ellos observaron este fenómeno a la par de un consumo de oxígeno dentro del medio de reacción. En este caso no se propone un mecanismo de reacción, ya que argumentan que la evidencia experimental indica que el mecanismo de reacción no es simple. Sugieren que la degradación ocurre, primeramente, por la reacción del grupo carboxilo con los átomos de Mn(IV) en los sitios reactivos de la birnesita. Subsecuentemente a este paso de reducción del

manganeso, el agente oxidante que rompe el anillo aromático para una completa mineralización del herbicida es el oxígeno.

A la fecha se han reportado diversos estudios acerca de la oxidación de contaminantes orgánicos por acción de los óxidos de manganeso. Sin embargo, hay diferentes teorías acerca del mecanismo por el que se da este fenómeno y del papel que funge el mineral en el mismo.

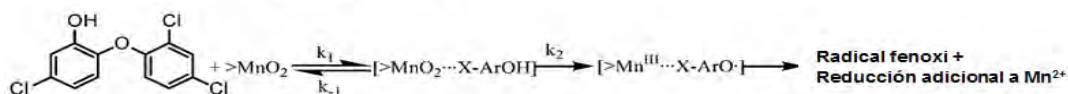
La mayoría de los casos descarta la posibilidad de que el proceso de oxidación sea parecido al que se observa en los procedimientos de degradación donde se usan enzimas como agentes oxidantes, ya que este tipo de proteínas requieren de oxígeno para cumplir su función. Por otro lado, se ha demostrado que la interacción de δ -MnO₂ con contaminantes como triclosan y clorofeno (Zhang & Huang, 2003); aminas aromáticas (Li H., 2003); y hormonas esteroideas (Xu et al., 2008) tiene como consecuencia una disolución de una fracción del mineral, producto de una reducción del Mn(IV) que pasa a Mn(II), la presencia de Mn(II) en disolución es indicio de que el MnO₂ es un reactivo más de la reacción de degradación.

Algunos experimentos realizados con glifosato y AMPA usando un óxido de manganeso, birnesita, como agente oxidante, demuestran que la presencia de oxígeno es irrelevante en el proceso de degradación ya que la cinética de reacción es la misma en presencia o ausencia del gas, lo que convierte al mineral como el único aceptor de electrones en la reacción (Ndejeri et al., 2013). En este mismo estudio, se presentan otras evidencias que sostienen dicha teoría, como lo es un aumento en la concentración de iones Mn (II) en el sobrenadante de reacción, producto de la reducción del Mn(IV) del que se compone el mineral. Empero, el Mn (II) determinado experimentalmente no corresponde con el esperado de acuerdo con la estequiometría de la reacción, por lo que concluyen que hay un proceso de regeneración del mineral por acción del oxígeno presente en el medio, algo que en realidad luce poco probable si consideramos que se ha demostrado que, en ausencia de actividad biológica, el Mn (II) puede tomar años en ser oxidado a valores de pH menores que 8.0 (Diem & Stumm, 1984).

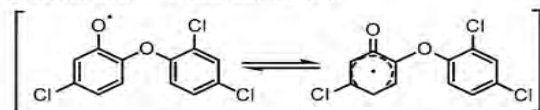
Por otra parte, Li et. al. (2003) obtuvieron resultados similares al estudiar la degradación de aminas aromáticas en suelos con óxidos de manganeso en su composición. Entre los compuestos empleados en la investigación, solo la anilina siguió una tendencia de degradación acorde a lo esperado con base en una estequiometría 2:1 (propuesta por los autores, partiendo de que el Mn (IV) puede aceptar dos electrones, en tanto que los contaminantes solo pueden donar uno), mientras que de la *p*-metoxianilina y la α -naftilamina se degradaron mayor número de moles que el doble de los producidos de Mn (II). Esto se relacionó con el hecho de que estos dos últimos forman, entre sus productos de reacción, polímeros por medio de acoplamiento oxidativo de radicales, producidos de su reacción con el Mn (IV), lo que modifica la estequiometría de la reacción.

Algo similar encontraron Zhang y Huang (2003) en la degradación de triclosan y clorofeno por oxidación con δ -MnO₂. Se encontró que su consumo y el del mineral ocurren a una rapidez similar en la etapa inicial de la reacción, produciendo las quinonas e hidroquinonas correspondientes a cada compuesto. Sin embargo, conforme la reacción avanza la rapidez de las reacciones difiere y la cantidad de moles oxidados es mayor a la equivalente de acuerdo con el Mn(II) producido. Esto se atribuye a la fuerte absorción de los iones Mn(II) sobre la superficie del óxido, lo que los hace no cuantificables, y a las reacciones de polimerización que tanto triclosan como clorofeno sufren durante el experimento. Tanto Zhang y Huang (2003), como Li et. al. (2003) coinciden en que para la transferencia de electrones entre el mineral y el contaminante, primero debe ocurrir la formación de un complejo precursor entre el reductor orgánico y el Mn (IV). De esta manera, la transferencia de electrones ocurre en el complejo precursor asociado, seguido por la liberación de los productos de oxidación y de Mn(II). En la Figura 38 se muestra un esquema del mecanismo de reacción de la oxidación de triclosan propuesta por Zhuang y Huang (2003).

1. Reacción Redox en la superficie

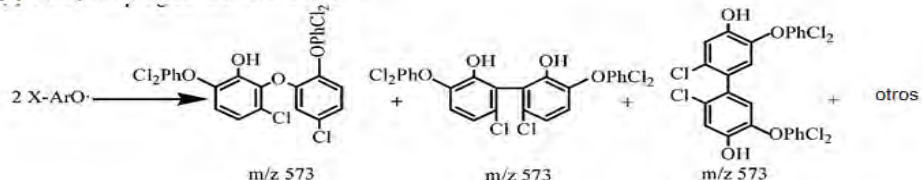


Resonancia del radical fenoxi

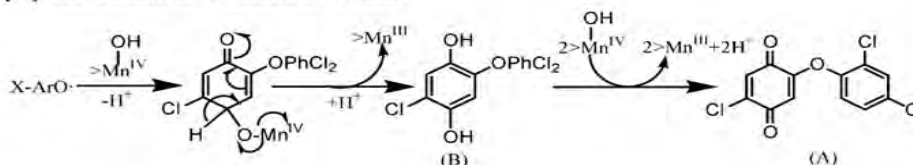


2. Reacciones subsiguientes de los radicales fenoxi

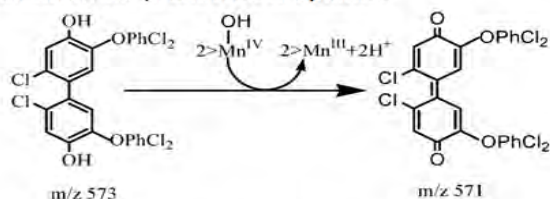
(I) Acoplamiento de radicales



(II) Oxidación de radicales fenoxi



Oxidación de productos acoplados



(III) Rompimiento de enlace éter

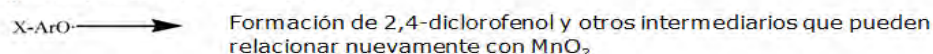


Figura 38. Esquema de reacción propuesto para la reacción de oxidación de triclosan con MnO₂ (Zhang y Huang, 2003)

En contraste, Villalobos et. al. (2014) encontraron resultados similares al realizar oxidación de antraceno y fluoreno con δ-MnO₂, la cantidad de Mn(II) producida no coincidía con la esperada teóricamente, pero esta diferencia la atribuyeron a que en realidad el óxido de manganeso funciona como un oxidante parcial del contaminante, mientras que su principal rol es de catalizador de la reacción en la que el oxígeno actúa como el principal agente oxidante. Algo similar a lo afirmado por Opembe et. al. (2008) en su estudio de la oxidación de fluoreno con óxidos de manganeso tubulares OMS-2, ya que también consideran al óxido como un

catalizador de la oxidación. Incluso proponen un mecanismo para esta reacción, el cual se ilustra en la Figura 39.

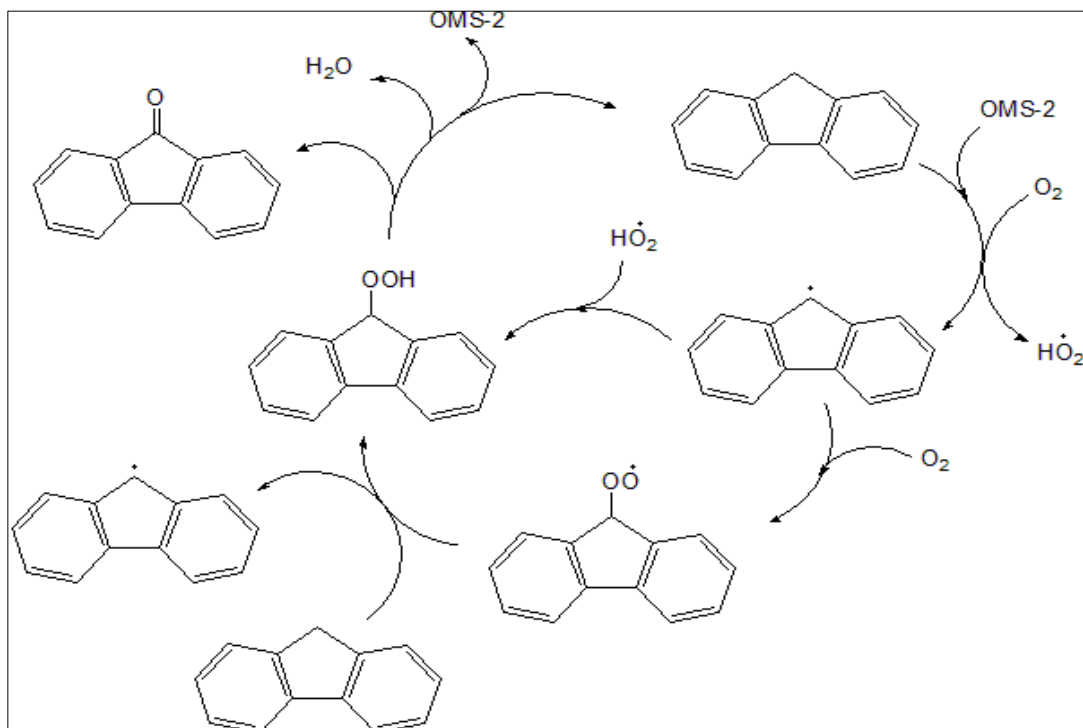


Figura 39. Mecanismo de oxidación de fluoreno por medio de óxidos tubulares de manganeso (OMS-2) propuesto por Opembe et al. (2008) donde se muestra la participación del oxígeno como oxidante

Los resultados obtenidos en el presente estudio aseguran que el Mn(IV) es un aceptor de electrones provenientes de las moléculas de los herbicidas, aunque no se cuenta con información suficiente para determinar si el oxígeno es otro reactivo en la reacción de degradación de los herbicidas. Debido a que picloram y 2,4-D cuentan con grupos amino y/o carboxilo en su estructura, es posible que por estos grupos funcionales se lleve a cabo la interacción por medio de la cual se transfieren electrones al Mn(IV), con su correspondiente reducción a Mn(II), para formar los radicales libres que desencadenan las posteriores reacciones de oxidación.

4 Conclusiones y perspectivas

- Los resultados de la caracterización del δ -MnO₂ sintetizado demuestran que cuenta con una estructura hexagonal y poco cristalina, tamaño de partícula pequeño, alto valor de ASE (278 m²/g) y EOP de 3.98 cumpliendo con las características que se reportan para este mineral en estudios previos.
- A partir de los resultados obtenidos se propone que la degradación de picloram y 2,4-D se da a través de la formación de radicales libres donde el Mn(IV) interviene como aceptor de electrones, para formar Mn(II), aunque tampoco se descarta la intervención del oxígeno en la reacción.
- El δ -MnO₂ es capaz de reaccionar con picloram y 2,4-D, en metanol como disolvente, de manera cuantitativa y rápida ya que se logra una remoción mayor al 95% en solo 4 horas de interacción. La degradación de ambos herbicidas por parte del δ -MnO₂, al estar mezclados, es inclusive más rápida y cuantitativa que en las interacciones de cada herbicida por separado, lo que se atribuye a una propagación más rápida de radicales libres en la disolución.
- El estudio de interacción de un herbicida comercial, que contiene a picloram y 2,4-D como ingredientes activos, con δ -MnO₂ demostró que su degradación es posible aún en presencia de otros compuestos como secuestrantes y humectantes, con porcentajes de degradación de 85% para picloram y 90% para 2,4-D.
- Para la interacción entre picloram y δ -MnO₂ se lograron identificar, por su peso molecular, como posibles productos de reacción a compuestos aromáticos como ácido-4-amino-5,6-dicloropiridin-2-carboxílico, ácido-4-amino-5,6-dicloro-3-hidroxipiridina-2-carboxílico y ácido-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico, aunque no se descarta que estos compuestos solo sean intermediarios capaces de seguir reaccionando hasta formar compuestos más simples.
- La reacción entre 2,4-D y δ -MnO₂ genera tres productos y/o intermediarios detectables, de los cuáles se logró identificar a la 2-cloro-1,4-benzoquinona,

mientras que los dos restantes no pudieron ser identificados con base en su masa molecular.

- Los resultados son de relevancia ambiental e industrial ya que se demuestra que los óxidos de manganeso, tan abundantes en sistemas acuáticos, sedimentos y suelos, son capaces de degradar herbicidas de diferente estructura química y, por lo tanto, tienen el potencial para reducir el riesgo que representan estos contaminantes al ambiente.
- Los óxidos de manganeso pueden considerarse como una alternativa viable para la remediación de sitios contaminados ya que, en el caso de picloram y 2,4-D su oxidación fue rápida, sin ningún requerimiento de suministro de energía y la separación de fases pudo hacerse por un método físico como la filtración. Asimismo, los residuos generados por este proceso serían menos peligrosos, considerando que la dechloración de los compuestos los hace relativamente menos tóxicos para la biota, mientras que los residuos de óxidos de manganeso no representarían un riesgo, ya que se encuentran de manera natural en el ambiente.
- Como perspectivas de este trabajo, se propone, en primera instancia, realizar experimentos para determinar cómo afecta la concentración inicial, tanto del herbicida, como del óxido del δ -MnO₂ en la cinética de reacción, así como el papel que desempeña el oxígeno en la reacción de oxidación. Para, posteriormente, diseñar experimentos, con estos mismos herbicidas, bajo condiciones que simulen lo mejor posible a las ambientales, ya sea en fase acuosa e incluyendo componentes que se encuentren comúnmente en ambientes acuáticos como minerales (óxidos y arcillas) y materia orgánica, con el objetivo de estudiar cómo afecta su inclusión en las interacciones herbicida- δ -MnO₂ ya observadas, hasta llevar estos experimentos a matrices más complejas, como lo serían muestras naturales de agua o suelo.

5 Bibliografía

Abrajano Jr., T., Yan, B., & O'Malley, V. (2005). High molecular weight petrogenic and pyrogenic hydrocarbons in aquatic systems. En *Environmental Geochemistry* (Vol. 9, págs. 475-509). Lollar B. S.

Abramovic, B., Sojic, D., Despotovic, V., Vione, D., Pazzi, M., & Csanadi, J. (2011). A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 191-198.

Albert, L. (1997). Compuestos Orgánicos Persistentes. En L. Albert, *Introducción a la toxicología ambiental* (págs. 333-358). Centro de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud de la OMS.

Alfaro, P. R. (2013). *Herbicidas Asociados a la Caña de Azúcar y su Potencial de Contaminación del Medio Ambiente*. Recuperado el 28 de febrero de 2018, de Liga Agrícola industrial de la Caña de Azúcar LAICA. Departamento de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar DIECA: <https://www.laica.co.cr/biblioteca/servlet/DownloadServlet?c=443&s=2884&d=13658>

Al-Qurainy, F., & Abdel-Megeed, A. (2009). Phytoremediation and detoxification of two organophosphorous pesticides residues in Riyadh area. *World Applied Sciences Journal*, 6 (7), 987-998.

Barceló, D., & Hennion, M. C. (2003). *Trace determination of pesticides and their degradation products in water* (segunda edición ed.). Amsterdam: Elsevier Science.

Bauer, J., Baker, R., Bovey, R., & Smith, J. (1972). Concentration of Picloram in the Soil Profile. *Weed Science Society of America*, 20 (4), 305-309.

Bejarano, G. F. (2007). *2,4-D Razones para su prohibición mundial* (1ra. edición ed.). México: Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México (RAPAM).

Bolognesi, C. (2003). Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutation Research*, 543, 251-272.

Brillas, E., Calpe, J., & Casado, J. (2000). Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Journal Water Research*, 34 (8), 2253-2262.

Brown, J., Trinelli, M., Gaigneaux, E., Torres, R., & dos Santos, M. (2015). New insights on the structure of the picloram-montmorillonite surface complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 444, 115-122.

- Burns, R., & Burns, V. (1977). Mineralogy. En *Marine Manganese Deposits* (págs. 185-248). Amsterdam: G. P. Glasby.
- Carrillo, M. (2010). *Adsorción y oxidación de hidrocarburos aromáticos policíclicos sobre óxidos de manganeso laminares* (Tesis de maestría ed.). México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Castelo-Grande, T., Augusto, P., Monteiro, P., Estevez, A., & Barbosa, D. (2010). Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 90 (3-6), 438-467.
- Cauca, C. A. (14 de Junio de 2016). *Corporación Autónoma Regional del Cauca*. Recuperado el 21 de Febrero de 2018, de <http://www.crc.gov.co/files/Respel/Plaguicidas.pdf>
- Chen, L., Zeng, G., Zhang, Y., Tang, L., Huang, D., Liu, C., y otros. (2010). Trace detection of picloram using an electrochemical immunosensor based on three-dimensional gold nanoclusters. *Analytical Biochemistry*, 407, 172-179.
- Cheney, M., Shin, J., Crowley, D., Alvey, S., Malengreau, N., & Sposito, G. (1998). Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, 267-273.
- Cheney, M., Sposito, G., McGrath, A., & Criddle, R. (1996). Biotic degradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) on synthetic birnessite: a calorimetric method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 131-140.
- Cohen, S., & Tamma-Vithala, R. (1989). *Aqueous photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in pH 7 buffered solution*. Sacramento, CA.: Department of Pesticide Regulation.
- Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos. (2001). *Guía de validación de métodos analíticos*. México, D.F.: Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. (16 de 04 de 2015). *Catálogo de plaguicidas*. Recuperado el 12 de 03 de 2018, de Disponible en: <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>
- Comisión Permanente de la Farmacopea. (2014). *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos* (onceava edición ed., Vol. Tomo II). México: Secretaría de Salud.
- Connell, D. W. (2005). *Basic Concepts of Environmental Chemistry* (2da. edición ed.). Nueva Yorke: CRC Press.
- Damalas, C. A. (2009). Understanding benefits and risks of pesticide use. *Scientific Research and Essay*, 4 (10), 945-949.

Diem, D., & Stumm, W. (1984). Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalyts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 48, 1571-1573.

Donald, D. B., Cessna, A. J., Sverko, E., & Glozier, N. E. (2007). Pesticides in drinking-water supplies of the northern great plains. *Environmental Health Perspectives* , 115, 1183-1191.

Drits, V., Silvester, E., Gorshkov, A., & Manceau, A. (1997). Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist* , 82, 946-961.

Dumancas, G. (2014). Picloram. En P. Wexler, *Encyclopedia of Toxicology* (págs. 948-951). Elsevier Inc., Academic Press.

EPA. (1995). *National Primary Drinking Water Regulations: Picloram*. U.S.A.

Esqueda, E. (2001). Efecto de la mezcla formulada de picloram+ fluroxypir en hierba dulce (*Lippia nodiflora* (L.) Michx.) y puzgual (*Corton cortesianus* Kunth) en potreros. *Memoria XXII Congreso Nacional de la Ciencia de la Maleza*, (pág. 57). Colima, Col.

Essington, M. (2004). *Soil and water chemistry: An integrative approach*. New York: CRC Press LLC.

Eurachem. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos- Una Guía para la validación de métodos y temas relacionados* (primera edición ed.). Eurolab España.

FAO. (05 de 12 de 2017). *FAOSTAT*. Recuperado el 05 de 12 de 2017, de <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>

FAO. (1997). *Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos*. Recuperado el 26 de Marzo de 2015, de <http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s00.htm>

FAO. (2012). *Specifications and evaluations for agricultural pesticides, Picloram*. FAO.

Fernández, M. (2009). *Estudio del comportamiento fotoquímico y determinación de compuestos fitosanitarios en matrices medioambientales y agroalimentarias mediante técnicas avanzadas de extracción y microextracción* (Tesis de doctorado ed.). Universidad de Santiago de Compostela.

Fogg, P., & Boxall, A. (2004). Effect of different soil textures on leaching potential and degradation of pesticides in biobeds. *Journal of Agricultural Food Chemistry* , 52, 5643-5652.

Food and Agriculture Organization. (2006). *Código Internacional de Conducta para la Distribución y utilización de Plaguicidas*. Roma, Italia: FAO.

Food and Agriculture Organization. (2006). *Código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas*. Roma: FAO.

Gavrilescu, M. (2005). Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering Life Science* , 5 (6), 497-526.

- Ghassemi, M., Fargo, L., Painter, P., Quinlivan, S., Scofield, R., & Takata, A. (1981). *Environmental Fates and Impacts of Major Forest Use Pesticides*. Washington D.C.: U. S. EPA. Office of Pesticides and Toxic Substances.
- Ghauch, A. (2001). Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, *43*, 1109-1117.
- Giri, N., Mentler, A., Sieghardt, M., Blum, W. E., & Lesueur, C. (2012). A preliminary study of the content and distribution of pesticide residues in soil samples from the Kathmandu valley, Nepal. *Spanish Journal of soil science*, *2*, 20-41.
- Gouma, S. (2009). *Biodegradation of mixtures of pesticides by bacteria and white rot fungi* (Ph.d. Thesis ed.). School of Health Cranfield University.
- Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. Barcelona: Reverté.
- Hautala, R. (1978). *Surfactants effects on pesticide photochemistry in water and soil*. Sacramento, CA: Department of Pesticide Regulation.
- Hernando, M., Ejerhoon, M., & Fernández-Alba, A. (2003). Combined toxicity effects of MTBE and pesticides measured with *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* bioassays. *Water Research*, *37*, 4091-4098.
- Housecroft, C., & Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica* (segunda edición ed.). Madrid: Pearson Prentice Hall.
- Howard, P. P. (1991). *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals* (Vol. III). Lewis Publishers.
- Hu, C., Xing, S., Qu, J., & He, H. (2008). Catalytic Ozonation of Herbicide 2,4-D over Cobalt Oxide Supported on Mesoporous Zirconia. *Journal of Physical Chemistry*, *112*, 5978-5983.
- Julien, C., Massot, M., & Poinignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, *60*, 689-700.
- Kan, A., Fu, G., Hunter, M., & Thomson, M. (1994). Sorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology*, *28*, 859-867.
- Kennepohl, E., Munro, I., & Bus, J. (2010). Phenoxy Herbicides (2,4-D). En R. Krieger, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology* (págs. 1829-1847). Academic Press.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, *42*, 319-335.
- Krzyszowska, A., Allen, R., & Vance, G. (1994). Assesment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soil: column studies. *Journal Environmental Quality*, *23* (5), 1051-1058.

- Kwan, C., & Chu, W. (2004). A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation. *Water Research*, *38*, 4213-4221.
- Lafferty, B., Ginder-Vogel, M., & Sparks, D. (2010). Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide 1. Stirred-flow experiments. *Environmental Science and Technology*, *44* (22), 8460-8466.
- Langenhoff, A., Bouwers-Ceilier, D. L., Engelberting, J. H., Quist, J. J., & Wolkenfelt, J. G. (1997). Microbial reduction of manganese coupled to toluene oxidation. *FEMS Microbiology Ecology*, *22*, 119-127.
- Li H., L. L. (2003). Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environmental Science and Technology*, *37*, 2686-2693.
- Li, H. L. (2003). Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environmental Science and Technology*, *37*, 2686-2693.
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods-A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Eurachem.
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rhis, S., & al., e. (2005). Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69* (16), 4007-4034.
- McKenzie, R. (1989). Manganese oxides and hydroxides. En J. Dixon, & S. Weed, *Minerals in soil environments* (segunda edición ed., págs. 439-465). Madison, WI: Soil Science of America.
- Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., & Iwahori, K. (2007). Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *104*, 1-8.
- Mullison, W. (1987). Environmental Fate of Phenoxy Herbicides. En J. J. Biggar, *Fate of Pesticides in the Environment* (Publication 3320 ed.). Agricultural Experiment Station, Division of Agricultural and Natural Resources, University of California.
- Murray J., B. L. (1984). The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*, 1237-1247.
- Murray, J. (1974). The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, *46* (3), 357-371.
- Nasser, A., Sposito, G., & Cheney, M. (2000). Mechanochemical degradation of 2,4-D adsorbed on synthetic birnessite. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, *163*, 117-123.
- Ndejeri, M., Pensel, A., Peulon, S., Haldys, V., Desmazières, B., & Chaussé, A. (2013). Degradation of glyphosate and AMPA (amino methylphosphonic acid) solutions by thin films of birnessite

electrodeposited: A new design of material for remediation processes? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 435, 154-169.

Olivos S., A. (2008). *Comportamiento de sorción del As(V) en óxidos laminares de manganeso(IV) análogos a birnesitas biogénicas de relevancia ambiental* (Tesis de maestría ed.). Universidad Nacional Autónoma de México.

OMS. (1984). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. *Environmental Health Criteria* , 29, 1-151.

OMS. (06 de 2015). *International Agency for Research on Cancer*. Recuperado el 06 de 12 de 2017, de https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2015/pdfs/pr236_E.pdf

OMS. (2009). *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard 2000-2002*.

Recuperado el 07 de 12 de 2017, de

http://www.who.int/ipcs/publications/en/pesticides_hazard.pdf

Opembe, N., Son, Y., Sriskandakumar, T., & Suib, S. (2008). Kinetics and Mechanism of 9 H-fluorene oxidation catalyzed by manganese oxide octahedral molecular sieves. *Chemosuschem* , 1, 182-185.

Ortiz, L., & Sánchez-Salinas, E. (2011). Pesticides in the Environment: Impacts and its Biodegradation as a Strategy for Residues Treatment. En M. Stoytcheva, *Pesticides: Formulations, Effects, Fate* (págs. 551-574). InTech.

Özcan, A., Sahin, Y., Savas, A., & Oturan, M. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* , 153, 718-727.

Özcan, A., Sahin, Y., Savas, A., & Oturan, M. (2008). Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* , 153, 718-727.

Park, J., Dec, J., Kim, J., & Bollag, J. (1999). Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite. *Environmental Science and Technology* , 33, 2028-2034.

Park, J., Dec, J., Kim, J., & Bollag, J. (1999). Effect of humic constituents on the transformation of chlorinated phenols and anilines in the presence of oxidoreductive enzymes or birnessite. *Environmental Science and Technology* , 33, 2028-2034.

Pizzigallo, M., Napola, A., Spagnuolo, M., & Ruggiero, P. (2004). Mechanochemical removal of organo-chlorinated compounds by inorganic components of soil. *Chemosphere* , 55, 1485-1492.

Post, J. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 96, 3447-3454.

- Post, J., & Veblen, D. (1990). Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *American Mineralogist*, *75*, 477-489.
- Ramis, G., & García, M. (2001). *Quimiometría*. Madrid: Síntesis, S.A.
- Ramos García, O. (2004). *Determinación de plaguicidas organoclorados en agua potable de Cd. Victoria, Tamaulipas y su potencial riesgo a la salud. Tesis de doctorado*. Nuevo León: Facultad de Medicina, Universidad de Nuevo León.
- Ramsey, R., Stephenson, G., & Hall, J. (2005). A review of effects of humidity, humectants, and surfactants composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, *82*, 162-175.
- SAFEMANMIN. (2011). *Description of soil reclamation and remediation methods*. Recuperado el 01 de marzo de 2018, de <http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/Description%20of%20soil%20reclamation%20and%20remediation%20methods.pdf>
- Secretaría de Salud. (1994). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"*. México, D.F.
- Shin, J. C. (2005). Abiotic dealkylation and hydrolysis of atrazine by birnessite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *24* (6), 1353-1360.
- Shin, J., & Cheney, M. (2005). Abiotic dealkylation and hydrolysis of atrazine by birnessite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *24* (6), 1353-1360.
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (2001). *Fundamentos de química analítica*. Barcelona: Reverté.
- Skoog, D., & West, D. (2001). *Análisis instrumental*. Madrid: McGraw Hill.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, Inc.
- Stone, A. T. (1987). Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols. *Environmental Science and Technology*, *21*, 979-988.
- Stone, A., & Morgan, J. (1984). Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics. *Environmental Science and Technology*, *18*, 450-456.
- Stone, A., Godtfredsen, K., & Deng, B. (1994). Sources and Reactivity of Reductants Encountered in Aquatic Environments. En G. Bidoglio, & W. Stumm, *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives* (pág. 337). Netherlands: Springer-Science+Business Media, B.V.
- Suthersan, S. (2001). *Natural and Enhanced Remediation Systems*. Boca Raton: CRC Press.

- Tebo, B., Bargar, J., B.G., C., Dick, G., Murray, K., Parker, D., y otros. (2004). Biogenic manganese oxides. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* , 32, 287-328.
- Thammana, M. (2016). A Review on High Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Research & Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis* , 5 (2), 22-28.
- Theng, B. K., & Yuan, G. (2008). Nanoparticles in the Soil Environment. *Elements* , 4, 395-399.
- Tu, M. e. (2001). *Weed Control Methods Handbook: Tools and Techniques for Use in Natural Areas*. Oregon: The Nature Conservancy.
- U. S. EPA. (1995). *Reregistration Eligibility Decision (RED): Picloram*. Washington, D.C.: U.S. EPA.
- U.S. Department of Commerce. (2017). *National Institute of Standards and Technology*. Recuperado el 19 de abril de 2018, de <https://webbook.nist.gov/>
- Ugalde, M. (2016). *Síntesis y caracterización superficial del nanomineral ferrihidrita de diferentes tamaños de partícula* (Tesis de Maestría ed.). Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ulrich, H., & Stone, A. (1989). Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces. *Environmental Science and Technology* , 23, 421-428.
- USDA. (1989). *Pesticide Background Statements Volume I. Herbicides*. Agriculture Handbook No. 663.
- USDA. (2000). *Picloram. Herbicide Information Profile*. Pacific Northwest Region, USA.
- Van Eerd, E. L., Hoagland, R. E., Zablotowicz, R. E., & J., H. C. (2003). Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Science* , 51, 472-495.
- Vidali, M. (2001). Bioremediation: An overview. *Pure Applied Chemistry* , 73 (7), 1163-1172.
- Villalobos, M., Carrillo, M., Gibson, R., López, N., & Morales, J. (2014). The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behaviour of birnessite: II. Adsorption and oxidation of four polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Chemistry* , 11, 279-288.
- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., & Sposito, G. (2006). Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *American Mineralogist* , 91, 489-502.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., & Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 2649-2662.
- Walters, J. (1999). *Environmental fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid*. Sacramento, CA: Department of Pesticide Regulation.

Wells, J., & Michael, J. (1987). Recovery of Picloram and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Samples by Reversed-Phase Solid-Phase Extraction. *Analytical Chemistry* (59), 1739-1742.

Whitford, F., Wolt, J., Nelson, H., Barret, M., Brichford, S., & Turco, R. (1995). *Pesticides and Water Quality Principles, Policies and Programs*. West Lafayette: Purdue University Cooperative Extension Service.

Woodburn, K., Fontaine, D., Lee-Bjerke, E., & Kallos, G. (1989). Photolysis of picloram in dilute aqueous solution. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8 (9), 769-775.

Xu, L., Xu, C., Zhao, M., Qiu, Y., & Sheng, D. (2008). Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides. *Water Research*, 42, 5038-5044.

Zhang, H., & Huang, C. (2003). Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides. *Environmental Science and Technology*, 37, 2421-2430.

Anexo 1

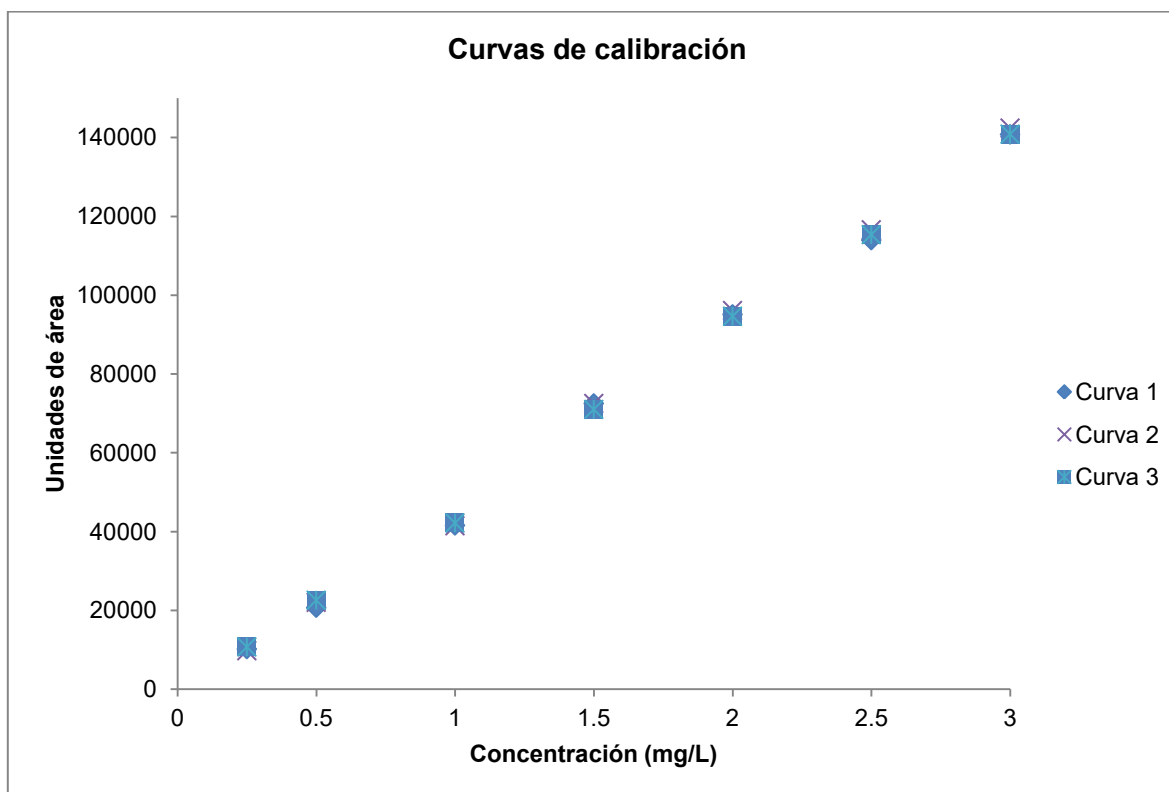
Resultados de la validación del método para la determinación de Picloram y 2,4-D por CLAR-UV

- Linealidad y sensibilidad analítica

Picloram

Tabla 19. Datos experimentales de las curvas de calibración de picloram

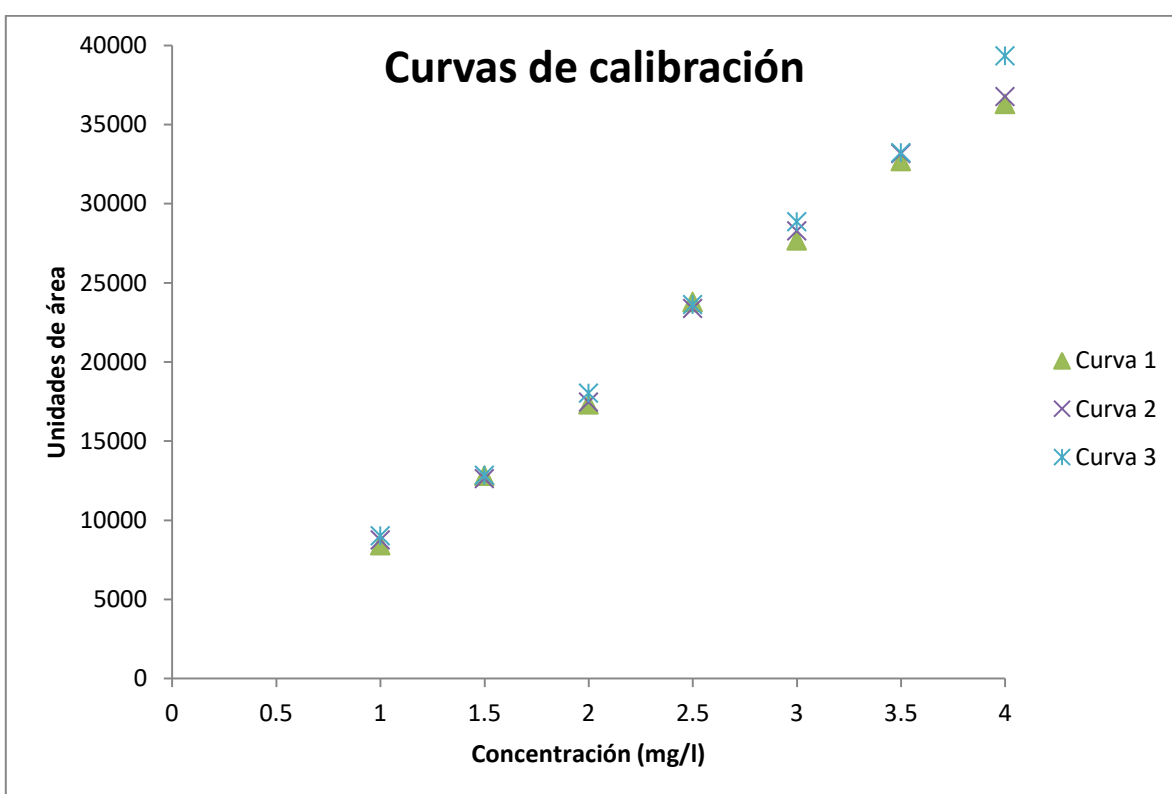
Serie	Concentración (mg/L)	Curva 1	Curva 2	Curva 3
		Unidades de área	Unidades de área	Unidades de área
1	0.25	10173	9754	10699
2	0.50	20677	22016	22558
3	1.00	42558	42456	43157
4	1.50	72481	72495	70988
5	2.00	95075	96088	94615
6	2.50	113954	116573	115333
7	3.00	140779	142378	140826



2,4-D

Tabla 20. Datos experimentales de las curvas de calibración de 2,4-D

Serie	Concentración (mg/L)	Curva 1	Curva 2	Curva 3
		Unidades de área	Unidades de área	Unidades de área
1	1.00	8431	8763	9023
2	1.50	12817	12634	12848
3	2.00	17328	17470	18036
4	2.50	23793	23385	23629
5	3.00	27685	28284	28865
6	3.50	32697	33164	33228
7	4.00	36307	36769	39345



- Ensayo de homogeneidad de Levene

Existen técnicas estadísticas que se basan en la suposición de que las varianzas de una serie de datos son homogéneas, es decir, homocedásticas, tal es el caso del método de los mínimos cuadrados. Así mismo, se han desarrollado métodos gráficos y matemáticos que comprueban si las varianzas se ajustan a este comportamiento, como por ejemplo, el ensayo de homogeneidad de Levene (Ramis & García, 2001).

La prueba de Levene es una prueba estadística inferencial utilizada para evaluar la igualdad de las varianzas para una variable calculada para dos o más series. En su versión más habitual, el ensayo de Levene hace uso de las medianas de las series $x_{m,j}$. Para cada serie, se hallan los valores absolutos de los residuos de los datos respecto a su mediana:

$$w_{ij} = |x_{ij} - x_{m,j}|$$

A continuación se calculan las medias de estos residuos para cada muestra:

$$\bar{w}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} w_{ij}}{n_j}$$

así como la media global de los valores absolutos de todos los residuos, w . Finalmente se calcula el estadístico W :

$$W = \frac{(N - h) \sum_{j=1}^h n_j (\bar{w}_j - w)^2}{(h - 1) \sum_{j=1}^h \sum_{i=1}^{n_j} (w_{ij} - \bar{w}_j)^2}$$

Donde N es el número total de datos, h es el número de series, y n_j es el número de datos por serie.

La hipótesis nula (H_0) se rechaza si $W > F$, con grados de libertad $\tau_1=(h-1)$ y $\tau_2=(N-h)$, y para el nivel de significación deseado (Ramis & García, 2001).

Para evaluar la homocedasticidad de las varianzas de los datos obtenidos de la evaluación de la linealidad del sistema para picloram y 2,4-D se realizó el ensayo de Levene con ayuda del software estadístico XLSTAT[®]. Los detalles y resultados del análisis se detallan a continuación:

Picloram

Tabla 21. Estadísticos descriptivos para la prueba de Levene

Variable	Observaciones	Obs. con datos perdidos	Obs. sin datos perdidos	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica
Serie 1	3	0	3	9754.500	10699.500	10209.000	473.527
Serie 2	3	0	3	20677.500	22558.500	21750.833	968.233
Serie 3	3	0	3	42073.500	43157.000	42562.167	549.497
Serie 4	3	0	3	70988.500	72495.000	71988.167	865.765
Serie 5	3	0	3	94615.500	96088.500	95259.778	753.623
Serie 6	3	0	3	113954.500	116573.000	115287.000	1309.869
Serie 7	3	0	3	140779.000	142378.000	141327.833	909.781

Resultados prueba de Levene (Mediana) / prueba bilateral:

Estadístico W	0.238
F (Valor crítico)	2.848
GL1	6
GL2	14
valor-p (bilateral)	0.957
alfa	0.05

Interpretación de la prueba:

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Puesto que el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación $\alpha=0.05$, no se puede rechazar la hipótesis nula H0.

2,4-D

Tabla 22. Estadísticos descriptivos para la prueba de Levene

Variable	Observaciones	Obs. con datos perdidos	Obs. sin datos perdidos	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típica
Serie 1	3	0	3	8431.667	9023.000	8739.222	296.383
Serie 2	3	0	3	12634.333	12848.500	12766.611	115.634
Serie 3	3	0	3	17328.000	18036.667	17611.556	374.941
Serie 4	3	0	3	23385.333	23793.500	23602.778	205.391
Serie 5	3	0	3	27685.333	28865.500	28278.500	590.108
Serie 6	3	0	3	32697.000	33228.500	33029.944	290.118
Serie 7	3	0	3	36307.000	39345.000	37473.667	1637.003

Resultados prueba de Levene (Mediana) / prueba bilateral:

F (Valor observado)	0.988
F (Valor crítico)	2.848
GL1	6
GL2	14
valor-p (bilateral)	0.470
alfa	0.05

Interpretación de la prueba:

H0: Las varianzas son idénticas.

Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra

Puesto que el valor-p calculado es mayor que el nivel de significación $\alpha=0.05$, no se puede rechazar la hipótesis nula H0.

- Límites de detección y de cuantificación

Tabla 23. Datos experimentales de la evaluación de límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC) para picloram y 2,4-D

Repetición	Picloram		2,4-D	
	Concentración (mg/L)	Unidades de área	Concentración (mg/L)	Unidades de área
1	0.25	9400	1.00	8506
2	0.25	11183	1.00	8396
3	0.25	10952	1.00	8183
4	0.25	10967	1.00	8739
5	0.25	10718	1.00	9073
6	0.25	10549	1.00	8914
	Medía	10836.50	Medía	8635.17
	s	237.45	s	334.23
	DER	4.78	DER	3.18
	LDD (mg/L)	0.015	LDD (mg/L)	0.101
	LDC (mg/L)	0.030	LDC (mg/L)	0.203

- Precisión y veracidad

Repetibilidad y recobro

Tabla 24. Datos experimentales de la evaluación de repetibilidad y recobro para picloram y 2,4-D

Repetición	Picloram			2,4-D		
	C _{esperada} (mg/L)	C _{obtenida} (mg/L)	% Recobro	C _{esperada} (mg/L)	C _{obtenida} (mg/L)	% Recobro
1	1.50	1.50	100.21	2.50	2.47	98.8
2	1.50	1.50	100.18	2.50	2.48	99.0
3	1.50	1.51	100.46	2.50	2.51	100.5
4	1.50	1.51	100.37	2.50	2.48	99.2
5	1.50	1.52	101.33	2.50	2.52	100.9
6	1.50	1.52	101.64	2.50	2.47	98.6
	Medía	1.51	100.74	Medía	2.49	99.5
	s	0.01	0.63	s	0.02	1.00
	DER	0.63	0.63	DER	1.01	1.01

Precisión intermedia

Tabla 25. Datos experimentales de la evaluación de precisión intermedia para picloram y 2,4-D

Día	Picloram		2,4-D	
	C _{esperada} (mg/L)	C _{obtenida} (mg/L)	C _{esperada} (mg/L)	C _{obtenida} (mg/L)
1	1.50	1.47	2.50	2.35
2	1.50	1.54	2.50	2.52
3	1.50	1.50	2.50	2.47
4	1.50	1.54	2.50	2.55
5	1.50	1.50	2.50	2.52
6	1.50	1.51	2.50	2.56
	Medía	1.51	Medía	2.53
	S	0.02	S	0.03
	DER	1.66	DER	1.37

Anexo 2

Parámetros de validación en determinación de Mn por ICP-OES

Equipo: ICP Agilent Technologies 5100

Materiales de referencia certificados (MRC): QCS-26-R Marca High Purity (No. de lote: 1529920 y 1600406)

Tabla 26. Parámetros de desempeño del método para determinación de Mn por ICP-OES

Parámetro	Validación del sistema (LABQA-PIII-ICP-04 y LABQA-PIII-ICP-05)
Elemento	Mn
λ (nm)	257.6
IL (mg/L)	0.01-10
r	0.9998
Sensibilidad	101264
LD (mg/L)	0.01
LC (mg/L)	0.02
Repetibilidad (DER)	0.42
Reproducibilidad (DER)	1.31
Recobro (%)	101