

Tesis de Posgrado

Sobre la influencia del estado adsorbido en mecanismos fotoquímicos de transformación de compuestos orgánicos, modelo de relevancia ecotoxicológica

Kempny, Jorge Martín

1983

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Kempny, Jorge Martín. (1983). Sobre la influencia del estado adsorbido en mecanismos fotoquímicos de transformación de compuestos orgánicos, modelo de relevancia ecotoxicológica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1794_Kempny.pdf

Cita tipo Chicago:

Kempny, Jorge Martín. "Sobre la influencia del estado adsorbido en mecanismos fotoquímicos de transformación de compuestos orgánicos, modelo de relevancia ecotoxicológica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1983. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1794_Kempny.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

SOBRE LA INFLUENCIA DEL ESTADO ADSORBIDO EN MECANISMOS
FOTOQUIMICOS DE TRANSFORMACION DE COMPUESTOS ORGANICOS
MODELO DE RELEVANCIA ECOTOXICOLOGICA.

Autor: Lic. Jorge Martín Kempny.

Director: Dr. Federico Bernardo Lotz.

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas.

- 1983 -

J794
Ej 2

A mi esposa.

A mis padres y hermanos.

Agradezco muy especialmente al Dr. Federico Bernardo Lotz, director de esta Tesis, sus enseñanzas, su atención y todo su entusiasmo durante la realización del presente trabajo y el hacerme comprender con toda convicción, la importancia y proyección del tema elegido.

A la Dra. Rosa Susana Graells de Kempny, Consejera de Estudios, le agradezco el haberme orientado en la elección de las materias y apoyado con su entusiasmo en la realización del trabajo.

Agradecimientos:

A todos los compañeros de la Cátedra de Toxicología y Química Legal por su apoyo e interés.

Al Doctor Eduardo Gross por su colaboración al permitirme la utilización del espectrómetro de masa.

Al Doctor F. Korte, Director del Instituto de Química Ecológica, dependiente de la Universidad Técnica de Munich, Alemania, por las sustancias suministradas y el acceso al espectrómetro de masa computarizado.

Al Servicio Meteorológico Nacional, por los datos suministrados.

I N D I C E.

1.	<u>Introducción</u>	1.
2.	<u>Problemas planteados para el presente trabajo</u>	17.
2.1.	Desarrollo de un sistema de irradiación.....	17.
2.2.	Estudio del comportamiento fotoquímico comparado de sustancias modelo de relevancia ecotoxicológica.....	18.
3.	<u>Resumen de los trabajos realizados</u>	19.
3.1.	Desarrollo de un Sistema de Irradiación Múltiple para simulaciones de irradiaciones solares.....	19.
3.2.	Estudio cinético de la degradación fotoinducida de Aldrin, como ecotóxico modelo, sobre sílicagel. Desarrollo de dos procedimientos para la vinculación temporal de irradiaciones naturales con sus simulaciones en laboratorio. Estudio comparativo de algunos ecotóxicos persistentes asociados a sílicagel e irradiados por luz natural y artificial.....	21.
3.3.	Comportamiento fotolítico comparado de Aldrin, sobre distintos soportes y en solución.....	23.
3.4.	Comportamiento fotoquímico comparado de Dieldrin sobre distintos tipos de partículas.....	24.
3.5.	Comportamiento fotoquímico comparado de herbicidas del grupo de las S-triazinas en presencia de partículas.....	25.

4.	<u>Materiales y métodos analíticos</u>	26.
4.1.	Tratamiento de las muestras.....	26.
4.1.1.	Adsorbatos.....	26.
4.1.2.	Adsorbentes.....	26.
4.1.3.	Combinación adsorbato-adsorbente.....	26.
4.1.4.	Cantidad de mezcla irradiada.....	27.
4.2.	Tratamiento previo a la cromatografía gaseosa.	
	Elución de las sustancias de sus adsorbentes.....	28.
4.2.1.	Solventes empleados.....	28.
4.3.	Condiciones cromatográficas.....	30.
4.4.	Cromatografía gaseosa - espectrometría de masa.....	32.
4.5.	Sistema de irradiación para experiencias realiza- das en fase líquida.....	33.
4.6.	Microfotorreactor.....	35.
4.7.	Metodología estadística utilizada.....	36.
4.7.1.	Cálculo de las ecuaciones correspondientes a la Figura Nº 5.17.....	36.
4.7.2.	Cálculo del error cometido en la determinación gráfica de la "energía solar equivalente a lámpara", en la Figura Nº 5.23.....	49.
5.	<u>Desarrollo del sistema de irradiación</u>	51.
5.1.	Sistemas conocidos - Descripción y utilidad.....	51.
5.1.1.	Irradiación sobre placas cromatográficas de capa delgada.....	51.

5.1.2. Tambor de irradiación rotatorio.....	52.
5.1.3. Microfotorreactor.....	55.
5.2. Diseño de un sistema para satisfacer los requerimien <u>tos</u> del presente trabajo.....	58.
5.2.1. Requisitos a cumplir por el sistema.....	58.
5.2.2. Rueda de Irradiación Múltiple (R.I.M.).....	58.
5.3. Evaluación de la utilidad de la Rueda de Irradia <u>ción</u> Múltiple.....	74.
5.3.1. Elección de un sistema adsorbato-adsorbente apro <u>piado</u> para la evaluación de los parámetros pro <u>pios</u> del equipo.....	74.
5.3.2. Irradiación de Aldrin sobre sílicagel.....	76.
5.3.3. Irradiación comparada de algunos compuestos orgá <u>nicos</u> a la luz solar simulada.....	82.
5.3.4. Degradación de Aldrin a la luz solar utilizando la Rueda de Irradiación Múltiple.....	83.
5.3.5. Irradiación comparada de algunos compuestos orgá <u>nicos</u> a la luz solar.....	84.
5.4. Utilidad de la R.I.M. para la extrapolación de irra <u>diaciones</u> de laboratorio a potenciales irradiados en la naturaleza. Significado ecotoxicológico de estos estudios.....	87.
5.4.1. Comparación de las degradaciones solares y de laboratorio.....	87.

5.4.2. Predicción del comportamiento fotolítico de Aldrin sobre sílicagel a la luz solar en base a datos de laboratorio.....	91.
6. <u>Transformaciones fotoquímicas de Aldrin y Dieldrin en distintos medios</u>	109.
6.1. Estructura química - Síntesis - Usos.....	109.
6.2. Transformaciones en el medio ambiente - Antecedentes descritos en la bibliografía.....	110.
6.2.1. Metabolismo en plantas, animales y suelos.....	110.
6.2.2. Transformaciones abióticas.....	115.
6.3. Estudio comparado del comportamiento fotolítico sobre sílicagel y en solución.....	121.
6.3.1. Irradiaciones con $\lambda \geq 230$ nm sobre sílicagel y en solución.....	121.
6.3.2. Irradiaciones con $\lambda \geq 290$ nm sobre sílicagel y en solución.....	125.
6.3.3. Comparación de irradiaciones sobre sílicagel con $\lambda \geq 230$ y $\lambda \geq 290$ nm.....	127.
6.4. Fotólisis comparada de Aldrin a $\lambda \geq 290$ nm, sobre distintos soportes sólidos.....	129.
6.4.1. Elección de los soportes.....	129.
6.4.2. Curvas de desaparición de Aldrin.....	130.
6.4.3. Distribución de los principales fotoproductos estables de Aldrin, según soportes.....	132.

6.5. Fotólisis comparada de Dieldrin sobre distintos soportes - Formación del "Metabolito de Klein"....	134.
6.5.1. Formación del "Metabolito de Klein" sobre tierra de diatomeas.....	135.
6.5.2. Identificación del "Metabolito de Klein".....	137.
6.5.3. Formación comparada del "Metabolito de Klein" sobre otros soportes a $\lambda \geq 230$ nm y $\lambda \geq 290$ nm...	139.
6.5.4. Antecedentes bibliográficos - El "Metabolito de Klein" en medios bióticos.....	142.
6.6. Importancia de los resultados desde el punto de vista ecotoxicológico.....	144.
7. <u>S-triazinas</u>	146.
7.1. Introducción.....	147.
7.1.1. Composición química.....	146.
7.1.2. Usos.....	146.
7.1.3. Modo de acción.....	148.
7.2. Degradaciones en medios biológicos.....	150.
7.2.1. Plantas y suelos.....	150.
7.2.2. Animales de sangre caliente.....	150.
7.3. Degradaciones fotoquímicas.....	153.
7.3.1. Degradaciones fotoquímicas en solución.....	153.
7.3.2. Degradaciones fotoquímicas sobre soportes sólidos.....	153.

7.4. Degradaciones fotoquímicas de algunas S-triazinas sobre sílicagel.....	155.
7.4.1. Empleo del microfotorreactor.....	155.
7.5. Comparación de las degradaciones desde el punto de vista químico.....	165.
7.6. Variación del perfil de acción (fitotoxicidad) y del perfil ecotoxicológico por variación de los sustituyentes.....	166.
7.7. Elaboración de criterios de elección para el uso de S-triazinas según perfiles degradativos y de persistencia asociados a órdenes de toxicidad.....	169.
<u>Bibliografía</u>	171.

1. Introducción.

El hombre ha influenciado su medio ambiente en todos los tiempos. La actividad antropogénica se vió sin embargo aumentada drásticamente, año tras año, desde el inicio de la era industrial hace aproximadamente 100 años.

Uno de los logros más notables del avance tecnológico, asociado a la industrialización, es la virtual duplicación de las perspectivas de supervivencia del hombre. Esto se debe fundamentalmente al desarrollo de medicamentos que permitieron suprimir enfermedades infecciosas, otrora verdaderos flagelos de la humanidad.

Otro aspecto relacionado, es el aumento en la producción de alimentos, lo cual se encuentra directamente relacionado con fertilizantes y plaguicidas.

En 1948 se otorgó a P. Müller (Basilea) el Premio Nobel de Química por el descubrimiento del insecticida DDT (1). Mediante esta distinción se premió, no tanto su habilidad como químico, sino la trascendencia del hallazgo para el agro y con ello para la provisión de alimentos para el ser humano.

Muchos otros adelantos que están a la vista fueron originados por el desarrollo explosivo de los conocimientos en las Ciencias de la Salud, de la Ingeniería, las Ciencias Exactas, de la Electrónica e Informática, etc.

Todos estos progresos han redundado a primera vista,

en un aumento de la calidad de vida y en el confort del hombre.

Un análisis más profundo de los avances producidos por el hombre en los últimos cien años, nos hace ver, sin embargo, lo que podríamos denominar "la otra cara de la moneda".

Es así, que el desarrollo de la tecnología derivada del descubrimiento de la fisión del átomo nos ha llevado a desarrollar una fuente de energía altamente eficiente, sustituto eficaz de la lograda por la combustión y que nos permite ahorrar las reservas de combustibles fósiles, no reemplazables. Por otro lado, mediante el descubrimiento anticipado, se dió origen al desarrollo de la bomba atómica, arma capaz de destruir a la humanidad en pocas horas.

Los últimos adelantos en Ingeniería Genética, proyectados positivamente, se pueden aplicar por ejemplo para el mejoramiento de especies animales y vegetales. Son sin embargo, armas sumamente peligrosas en manos irresponsables.

El desarrollo de los fármacos sintéticos permitió paliar graves plagas y dolencias físicas. El abuso en la ingestión de muchos medicamentos resultó sin embargo nocivo, dado que, mediante los mismos, se han creado dependencias nuevas hacia las drogas, como es el caso de los barbitúricos, las benzodiazepinas, las anfetaminas, etc.

El hecho de que en la República Argentina, al igual

que en muchos otros países, se comercialicen alrededor de 7000 especialidades medicinales, cuando según una recomendación de la OMS (Organización Mundial de la Salud) bastan tan solo 200 para cubrir el espectro de las principales enfermedades, habla por si solo.

El surgimiento de las grandes fábricas proporcionó a las poblaciones nuevas fuentes de trabajo y de desarrollo personal y con ello la prosperidad como fundamento material para el mejoramiento de su calidad de vida. Los efluentes sólidos, gaseosos y líquidos, sin embargo, emitidos por estas mismas fábricas, tienen influencias negativas sobre el medio ambiente, por cuanto son peligrosos para la fauna, flora y la salud del hombre.

Al efectuar un análisis análogo, aplicado al desarrollo de plaguicidas, resulta sorprendente comprobar que en muchos países se ha prohibido en los últimos años, el uso del DDT, por cuyo descubrimiento se había otorgado años atrás el Premio Nobel.

Esta prohibición, al margen de las objeciones fundadas que existen en su contra, es un ejemplo de la toma de conciencia del ser humano, de los límites naturales del crecimiento tecnológico.

Se comprendió que no sólo la cantidad de alimento, sino también la calidad de los mismos, como así también la preservación de las especies animales son, en última ins-

tancia, componentes de la calidad de vida del ser humano.

En el caso del DDT se había comprobado que tiende a aparecer hasta en lugares muy distantes de los específicos de su aplicación, debido a su alta tendencia a la dispersión y a su persistencia. Una vez ingerido por especies animales, ingresa en cadenas alimenticias y se acumula en distintas especies (Figura Nº 1.1.).

Se ha demostrado que el primer metabolito del DDT, el DDE, produce la disminución del espesor de la cáscara de los huevos de algunas especies avícolas, haciendo peligrar su supervivencia (2).

Lo que se ejemplifica por intermedio del DDT vale no sólo para muchos pesticidas persistentes, sino también para una infinidad de otros productos antropogénicos volcados voluntaria o involuntariamente al medio ambiente. Esto es el potencial peligro que representan para los ecosistemas, no ya sólo por su posible acción tóxica directa, sino por su acción "a distancia" sobre algún sistema u organismo no preparado para su metabolismo eficaz y desintoxicante.

Otro ejemplo se da en el ámbito no biológico, representando una situación conceptual análoga a la descrita anteriormente.

Se trata de la controversia suscitada alrededor de los llamados "Freones" (3) que son Clorofluorometanos y encuentran su principal campo de acción como gases en siste-

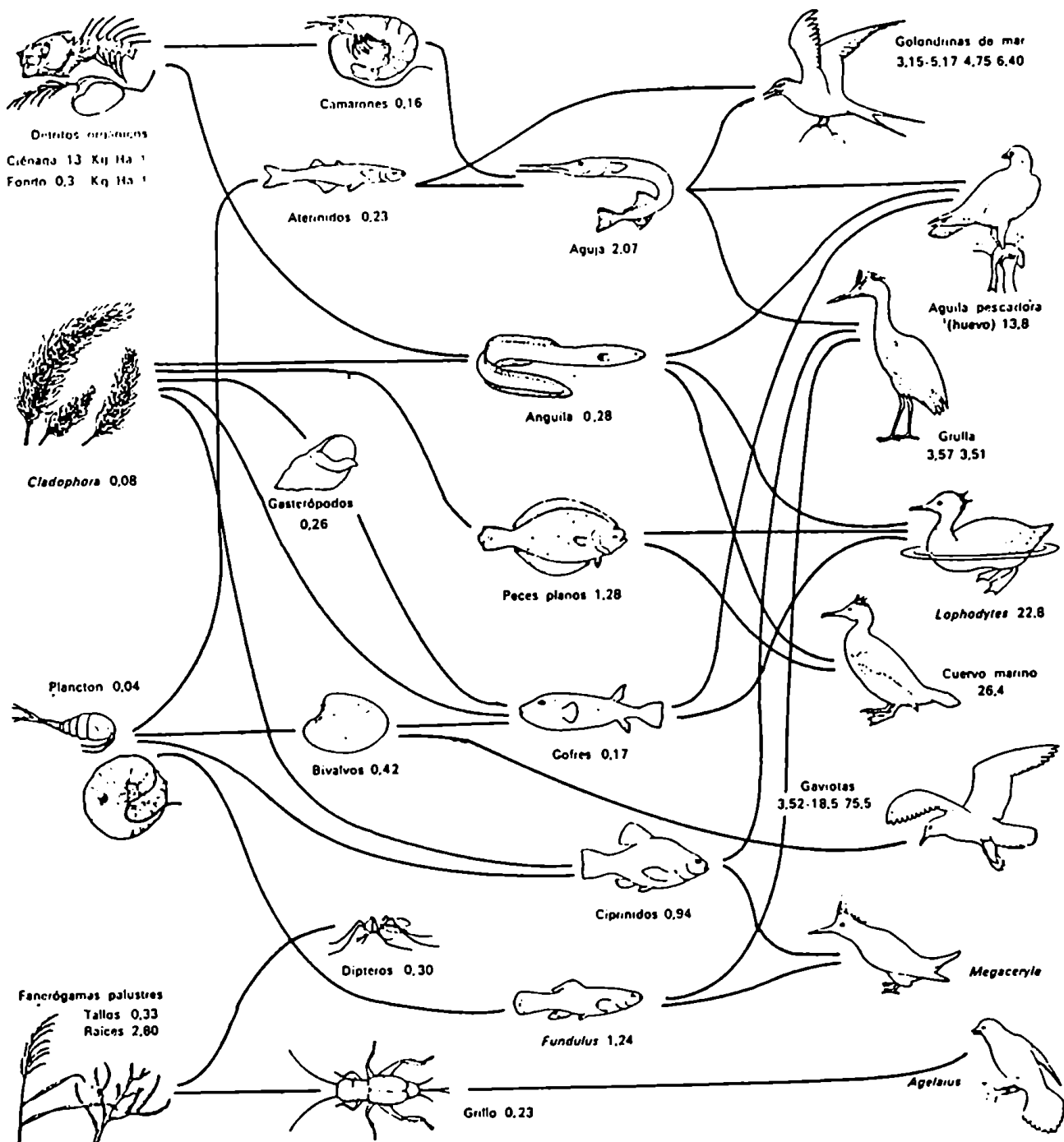


Figura Nº 1.1. Cadena alimentaria parcial de un estuario en Long Island y costa próxima (EEUU) estudiada por el Brookhaven National Laboratory, con indicación de la concentración de DDT y sus derivados, en mg por kg de peso fresco (partes por millón, ppm). La concentración aumenta regularmente a lo largo de las cadenas tróficas y es inversamente proporcional a la tasa de renovación.

mas de refrigeración y como propelentes en "sprays". El volumen mundial de producción de estos compuestos es muy importante y se considera que gran parte de la misma finalmente ingresa al medio ambiente, donde es transportado rápidamente a la alta atmósfera, hasta ingresar a zonas de alta energía de radiación ultravioleta. Esta radiación es capaz de producir la fotólisis de la unión C-Cl generando radicales cloruro, que a su vez destruyen las moléculas de ozono.

Según estimaciones teóricas, se considera que por esta razón, los freones representan a largo plazo, un peligro para toda la materia viviente, puesto que serían capaces de reducir el espesor de la capa de ozono que rodea a nuestro planeta y cuya misión es la de actuar como filtro evitando el ingreso de radiación ultravioleta de alta energía a la superficie terrestre, que destruiría la materia viviente.

Los dos casos antecitados de interacciones adversas de compuestos antropogénicos en ecosistemas, pretenden ser ejemplos de ilustración introductorios de temas de estudio típicos de dos disciplinas científicas relativamente nuevas, cuyo nacimiento es precisamente una consecuencia de la toma de conciencia del hombre sobre aspectos de calidad de vida y del medio ambiente, antes poco menos que ignorados, pero que hoy en día y prospectivamente cobran inusitada vigencia.

Se trata de la Ecotoxicología y de la Química Ecológica (4).

A diferencia de la Toxicología Clásica que se ocupa fundamentalmente del estudio de compuestos nocivos para el ser humano y sus efectos, ya sean agudos, subagudos o crónicos, la Ecotoxicología selecciona los objetos y sustancias a estudiar según criterios más amplios.

Tal es así, que los freones que para la Toxicología clásica entran prácticamente en la categoría de asfixiantes simples y en la industria se les asigna una concentración máxima permitida muy alta (5), son sin embargo objetos de estudio muy importantes desde el punto de vista ecotoxicológico por su interacción con la capa de ozono, paradójicamente a consecuencia de su tendencia casi nula a interaccionar con el medio ambiente cercano a la superficie terrestre.

Si bien existen casos de contaminaciones naturales que ocupan a la Ecotoxicología, como es por ejemplo el problema de las aguas arsenicales en algunas de nuestras provincias, la mayoría de los problemas ecotoxicológicos se presentan a consecuencia de las emisiones antropogénicas.

Cuando se establecen listas de prioridades para estudios ecotoxicológicos de sustancias emitidas al medio ambiente, se deben tener en cuenta los siguientes datos (6):

- I) - Volumen de producción.
- II) - Forma de aplicación.

III) - Persistencia.

IV) - Tendencia a la dispersión.

V) - Transformaciones bajo condiciones ambientales biológicas y no biológicas.

VI) - Consecuencias biológicas.

I) - Un volumen de producción alto es - a priori - una indicación de que la sustancia en cuestión aparecerá en el medio ambiente con alta probabilidad.

II) - Forma de aplicación: Según se trate de sustancias utilizadas como intermediarias en industrias (aplicación en áreas cerradas y restringidas) o por ejemplo medicamentos para injerir (áreas de aplicación puntuales) o de sustancias antropogénicas esparcidas en forma voluntaria (por ej. insecticidas) o involuntarias (componentes de detergentes) en áreas grandes y/o generalizadas.

III) - Sustancias persistentes tendrán mayor tiempo de persistencia en el medio ambiente y representan por lo tanto un riesgo ecotoxicológico mayor.

IV) - Sustancias con mayor tendencia a la dispersión, se encontrarán con mayor probabilidad en áreas ajenas a las de aplicación específica y representan, por lo tanto, un riesgo mayor porque probablemente encontrarán organismos no preparados para su metabolismo.

V) - VI) - Teniendo en cuenta que la mayoría de las sustancias que ingresan al medio ambiente, tarde o temprano se transformarán, ya sea en ambientes bióticos (transformaciones enzimáticas) o en medio no biológicos (transformaciones químicas y fotoquímicas), es necesario efectuar un estudio de cuáles son los productos de transformación, sus potenciales toxicológicos y ecotoxicológicos, fundamentalmente las relaciones: estructura-actividad.

Paralelamente a la Ecotoxicología y en estrecha vinculación a ella, se creó una rama especial de la Química: la Química Ecológica.

Esta disciplina de las Ciencias Químicas estudia fundamentalmente las transformaciones sufridas a nivel molecular por las sustancias en estudio, valiéndose de técnicas de la Química Orgánica (por ej.: para el esclarecimiento de estructuras y para la síntesis de metabolitos para estudios fármaco-toxicológicos), de la Química Física (transformaciones bajo influjo de condiciones ambientales especiales y estudios cinéticos de transformaciones químicas), de la Química Analítica (detección de compuestos químicos por métodos sensibles de análisis), de la Química Biológica (en especial para la evaluación de interacciones de los ecotóxicos con sistemas biológicos).

De especial importancia ecotoxicológica según el cri-

terio de prioridades arriba mencionado son los plaguicidas y herbicidas. En la mayoría de los casos se trata de compuestos químicos con un volumen de producción elevado y de aplicación en grandes extensiones de terreno. Para lograr un rendimiento elevado, se los diseña en general confiriéndoles una persistencia mínima.

Datos adicionales útiles para su evaluación ecotoxicológica son: su tendencia a la dispersión, la distribución cuali y cuantitativa de los productos de transformación en medios biológicos y no biológicos y las consecuencias resultantes sobre la materia animada e inanimada.

La valoración ecoquímica y ecotoxicológica es - aún para una única sustancia - muy laboriosa y lenta. Es por ello que se impone la necesidad de seleccionar sustancias como modelo, de las cuales se puede inferir el comportamiento de otras relacionadas y poder establecer criterios de predicción de potenciales impactos ecotoxicológicos de grupos o familias de sustancias.

Es así como, por ejemplo, se encontraron relaciones de estructura-actividad, válidos para los insecticidas cicloclodínicos (7) que se pueden suponer vigentes también para nuevos compuestos aún no desarrollados de esta familia estructural. (Se sabe en este caso, que la decloración parcial o total produce una disminución en la toxicidad mientras que la formación de estructuras tipo "puente" la

tienden a aumentar.

El estudio ecoquímico-ecotoxicológico de sustancias químicas se encuentra en gran medida orientado hacia la investigación del destino de las mismas en ecosistemas y las consecuencias resultantes de su distribución y/o metabolismo, para la calidad del medio ambiente.

En la investigación del destino de compuestos químicos en el medio ambiente, se habían enfocado los estudios fundamentalmente y durante mucho tiempo sobre su incorporación - y transformación - en sistemas biológicos (animales, plantas, microorganismos). Recién en los últimos años se comenzó a tomar cabal conciencia de la importancia de los procesos abióticos (no biológicos) dentro del contexto general de transformaciones químicas en el medio ambiente.

Aparte de los procesos físicos como arrastre por lluvias, vientos, etc., son las transformaciones químicas las que en mayor medida y en última instancia contribuyen a la transformación y eventual desaparición final de compuestos antropogénicos en la biosfera.

Entre los procesos químicos se pueden mencionar:

- a) Procesos hidrolíticos.
- b) Procesos oxidativos y reductivos.
- c) Procesos térmicos.
- d) Funcionalizaciones varias.

e) Formación de complejos.

f) Procesos fotoquímicos.

La acción de uno o más de estos procesos, ya sea en forma simultánea o secuencial depende de la estructura química en cuestión.

Las estructuras químicas de mayor relevancia desde el punto de vista de la Ecotoxicología son las sustancias persistentes, ya que por su gran estabilidad tienen mayor probabilidad de resistir a las transformaciones, aumentando - por el mero transcurso del tiempo - su tendencia a ser encontrados en lugares distantes a los de su aplicación. Este caso se estudió con el DDT, como modelo de ecotóxico típico. Se encontró que la distribución de DDT y de un producto principal de transformación, DDE, alrededor del globo terrestre, es similar a la de Estroncio ^{90}Sr , que es un subproducto de las explosiones atómicas experimentales (6, 8). Para este tipo de compuestos, los procesos son los que, en última instancia, logran su transformación en el medio ambiente, ya que estas estructuras persistentes revelan ser refractarias a los otros procesos (a-e).

Al estudiar procesos fotoquímicos en la naturaleza, se debe tener presente la distribución de longitudes de onda de la radiación solar, en especial de aquella que llega a la superficie terrestre. Esta es una cuestión de contorno que

debe cuidarse especialmente cuando se realizan estudios fotoquímicos desde la óptica químico-ecológica.

Una excepción a esta regla está dada para reacciones que se podrían producir a elevadas alturas, en la alta atmósfera o estratósfera, donde existen radiaciones de mayor energía.

Otro aspecto importante es la consideración del entorno microscópico que rodea a la estructura química en estudio. En la naturaleza se dan muchas posibilidades.

En general, las moléculas orgánicas pueden reaccionar inducidas por la activación fotoquímica propia (9), con lo cual entran en un estado excitado que las posibilita a entrar en interacción con el medio que las rodea, como ser por ejemplo, el oxígeno del aire, con materiales orgánicos o inorgánicos, el agua, etc., en reacciones del tipo intermolecular. También se podrían incorporar a esta categoría a las reacciones con otras moléculas iguales, generando polímeros.

En un segundo tipo de reacción se producen interacciones internas en la propia molécula (9), por lo cual se las denomina intramoleculares. Estas reacciones son, en gran medida, independientes del medio que las rodea.

Las reacciones de decloración del Dieldrin ejemplifican las del primer tipo.

Una reacción del segundo tipo, de las intramoleculares, está dada en la formación de Fotodieldrin, que es una es-

estructura tipo puente, por reacción de un sector de la molécula con otro.

Otra forma de reacción es aquella que se produce por interacción de la molécula en estudio que sin ser activada, directamente reacciona con especies activadas del medio ambiente, incluyendo posibles sustancias que actúan como sensibilizadores fotoquímicas.

Las especies fotoquímicas activadas, presentes en la baja atmósfera, son mayoritariamente formas excitadas del oxígeno, incluyendo radicales oxhidrilo, ozono, etc. (10). Algunas se forman por activación directa, otras por la influencia de gases fotoquímicamente activos (10). La conocida transformación Aldrin \rightarrow Dieldrin es un ejemplo de interacción de un ecotóxico con oxígeno activado.

Requisito fundamental para que ocurran reacciones del primer tipo (a través de la activación fotoquímica de la sustancia en estudio) ya sea intra - o intermolecular, es que ésta sea capaz de absorber radiación de longitudes de onda $\lambda \geq 290 \text{ nm}$.

Para las reacciones del segundo tipo (interacción con otras especies fotoquímicamente activadas) no existe este requisito.

En los últimos años se ha fijado la atención en la posible influencia, sobre las transformaciones fotoquímicas,

de los entornos a los cuales están asociadas las moléculas contaminantes del medio ambiente (11).

La influencia de los medios (solventes, catalizadores, adsorbentes, etc.) sobre reacciones químicas, es tan conocido y trivial que está incorporado a los textos básicos de la química.

La acción de los distintos medios estriba en el hecho de que alteran fuerzas de unión, momentos dipolares, configuraciones geométricas, libertades de rotación, etc. de las moléculas en estudio. Esto puede tener un efecto tal sobre la molécula, que se alteren las propiedades físico químicas, modificando su disponibilidad para reaccionar.

se sabe que muchos compuestos orgánicos ven desplazados sus máximos de absorción a la radiación visible y/o ultravioleta por cambios de solvente de disolución, lo cual lleva implícito una variación en la reactividad fotoquímica.

De igual manera, también en estado adsorbido se pudieron observar en algunos casos desplazamientos en las longitudes de onda de máxima absorción (12)

Finalmente, se podría esperar también una reactividad modificada de la molécula adsorbida (o asociada) frente a especies fotoquímicas activas. Un ejemplo muy significativo de modificación de reactividad, por presencia de partículas, está dado en la degradación de Freones en presencia de arena (13,14).

En este contexto resulta interesante señalar que uno de los mayores problemas en el estudio químico - ecológico de gases, es el diseño de recintos para producir reacciones químicas en los cuales sea posible eliminar - o al menos minimizar - los efectos interfirientes de las paredes (15).

Resulta obvio que el estudio de sustancias químicas antropogénicas en el medio ambiente, debe incluir la investigación del comportamiento fotoquímico sobre partículas, ya que se puede suponer que la mayoría de los compuestos antropogénicos se encuentran en la naturaleza, asociados a partículas y aerosoles.

Aquí se abre un campo de estudio muy amplio, que recién en los últimos años se está tomando en consideración, en su real importancia.

Dadas las prácticamente infinitas combinaciones posibles de estudio, es decir, los innumerables compuestos antropogénicos, con la gran cantidad posible de polvos y aerosoles, es necesario recurrir a sustancias tipo (modelos) que se encuadren dentro de los criterios de relevancia ecotoxicológica, listados en la página 6 y 7.

Para la elección de polvos y/o aerosoles los criterios de elección son más complejos.

Desde el punto de vista estrictamente químico-físico, se puede orientar la búsqueda hacia estructuras con super-

ficies de propiedades químicas y/o catalíticas conocidas y/o medibles, relacionando luego los resultados obtenidos, si se desea una extrapolación a posibles situaciones análogas en la naturaleza.

Desde el punto de vista ecotoxicológico amplio y global y cuando se estudian sustancias químicas muy persistentes y diseminables, como por ej. Freones, DDT, etc., cobran importancia aquellas partículas que cubren grandes extensiones de la Tierra, como por ejemplo las arenas del Desierto de Sahara.

Cuando se quieren efectuar predicciones regionales, es conveniente elegir las partículas presentes en el área de estudio.

Desde un punto de vista aún más específico existe por ejemplo la posibilidad de estudiar la estabilidad de un plaguicida o herbicida formulado, es decir, asociado a un excipiente (si éste es sólido).

2. Problemas planteados para el presente trabajo.

El proyecto para el presente trabajo se encuadra dentro del esquema conceptual presentado en la Introducción. Se decidió dividir el trabajo en los siguientes bloques:

2.1. Desarrollo de un sistema de irradiación.

Para realizar las experiencias subsiguientes se necesitaba disponer de un sistema de irradiación para realizar irradiaciones comparativas simultáneas y que a su vez permitieran efectuar experiencias fotocinéticas y establecer correlaciones cuali- y cuantitativas con condiciones de irradiación solar natural. Un sistema que reuniera tales requisitos no se había descrito aún en la bibliografía.

2.2. Estudio del comportamiento fotoquímico comparado de sustancias modelo de relevancia ecotoxicológica bajo la influencia de radiaciones de energía variada y en contacto con diversos medios sólidos y líquidos seleccionados.

2.2.1. Estudio de la influencia de varios medios y radiaciones seleccionadas, sobre la competencia entre distintos tipos de reacciones fotoinducidas, en una estructura química modelo (reacciones intermoleculares, intramoleculares y con especies activas del oxígeno del aire), con el objeto de demostrar la importancia del estado de asociación a partículas para los estudios ecoquímicos y las predicciones ecotoxicológicas.

2.2.2. Estudio de influencias estructurales sobre el comportamiento de una familia de sustancias ecotóxicas estrechamente relacionadas y asociadas a un mismo tipo de partícula.

3. Resumen de los trabajos realizados.

A continuación se enumeran los principales resultados experimentales inéditos, del presente trabajo.

3.1. Desarrollo de un sistema de irradiación múltiple para simulaciones de irradiaciones solares.

Se diseñó y desarrolló un sistema de irradiación (Rueda de Irradiación Múltiple) y se demostró experimentalmente que con él se pueden efectuar las siguientes experiencias:

a) Simular en laboratorio la radiación solar a los efectos de poder predecir en tiempos relativamente cortos los probables comportamientos fotoquímicos de sustancias químicas, posibles de esperar a largo plazo en ecosistemas, en especial cuando éstos están presentes asociados a partículas (fotólisis en fase heterogénea).

b) Irradiar sustancias químicas sobre soportes, en presencia de luz natural y en condiciones reproducibles.

c) Efectuar estudios de fotodegradación simultáneos comparativos sobre varias muestras.

d) Realizar estudios cinéticos de fotólisis comparativos por variación de los parámetros: tiempo, energía de radiación, filtración de la luz incidente, variación simultánea de sustancias a estudiar y de soporte.

Experiencias como las indicadas en a - d permiten establecer persistencias y/o estabilidades relativas de compuestos químicos, en especial de aquellos interesantes desde el punto de vista ecotoxicológico.

3.2. Estudio cinético de la degradación fotoinducida de Aldrin, como ecotóxico modelo, sobre sílicagel. Desarrollo de dos procedimientos para la vinculación temporal de irradiaciones naturales con sus simulaciones en laboratorio. Estudio comparativo de algunos ecotóxicos persistentes asociados a sílicagel e irradiados por luz natural y artificial.

A través del estudio cinético de la transformación de Aldrin sobre sílicagel en laboratorio y a la luz natural, se demostró la utilidad de la lámpara de mercurio de alta presión como simuladora del sol. Se encontraron dos formas prácticas para relacionar irradiaciones solares naturales con irradiaciones de laboratorio, útiles para el diseño de experimentos de corta duración para el logro de información de probables comportamientos fotoquímicos de compuestos expuestos en condiciones naturales a la luz solar y en presencia de partículas.

Uno de estos procedimientos se basa en una relación degradación/tiempo, utilizando como actinómetro el Aldrin.

El otro procedimiento se basa en la obtención de una llamada "energía solar equivalente" a la energía de la lámpara de mercurio de alta presión.

Este último dato se obtuvo mediante un estudio detallado de la cinética de degradación de Aldrin al sol y con radiación artificial de energía variable.

Se compararon experimentalmente las persistencias de un grupo de sustancias químicas adsorbidas sobre sílicagel e irradiadas por fuentes de luz natural y artificial.

3.3. Comportamiento fotolítico comparado de Aldrin, sobre distintos soportes y en solución.

Se ha elegido al Aldrin para estos estudios, por ser una sustancia ecotóxica relevante, que presenta una estructura en la cual se pueden dar reacciones foto-inducidas de varios tipos.

Se estudió el comportamiento fotocinético comparado de Aldrin sobre los siguientes soportes sólidos, como modelos de partículas: sílicagel, arena de río, polvo de ladrillo y tierra de diatomeas.

Los resultados obtenidos se compararon también con los encontrados luego de irradiaciones en estado disuelto y también con radiación ultravioleta de mayor energía ($\lambda \geq 230\text{nm}$).

La distribución de los productos de transformación resultantes de reacciones intra e intermoleculares resultó algo distinta para todos los casos, lo cual es claramente atribuible a efectos catalíticos diferenciales de los soportes.

Estas experiencias tienen importancia desde el punto de vista ecotoxicológico, por cuanto señalan la variabilidad del comportamiento de sustancias químicas en dependencia no sólo de su estructura química sino también - y en gran medida - de los materiales a los cuales se encuentran asociados en el medio ambiente.

Esta heterogeneidad en el comportamiento fotoquímico da por resultado a su vez, residuos de toxicidad variable.

3.4. Comportamiento fotoquímico comparado de Dieldrin sobre distintos tipos de partículas.

Generación fotoquímica del Cetodieldrin.

Se eligió Dieldrin para estas experiencias por ser el principal producto de transformación estable del Aldrin, tener relevancia ecotoxicológica y presentar posibilidades variadas de transformaciones fotoquímicas.

Se estudió el comportamiento fotocinético comparado de Dieldrin sobre distintos soportes y a diferentes energías de radiación. Se comprobó - al igual que en el Aldrin - un comportamiento fotodegradativo muy dependiente de los soportes utilizados en las experiencias.

En algunas de estas irradiaciones se generó Cetodieldrin, un conocido producto del metabolismo de Fotodieldrin, desconocido hasta el presente como potencial fotolito.

Este resultado también tiene implicancias ecotoxicológicas, por cuanto el metabolito hallado es varias veces más tóxico que el Dieldrin y el Fotodieldrin.

3.5. Comportamiento fotoquímico comparado de herbicidas del grupo de las S-triazinas en presencia de partículas.

Se estudió la fotólisis comparada de cuatro herbicidas del grupo de las S-triazinas (Triazinas simétricas) sobre partículas de sílicagel.

Esta investigación se realizó para determinar la influencia de algunos parámetros estructurales de las moléculas sobre el comportamiento fotoquímico de esta clase de herbicidas.

Se encontraron e identificaron varios productos estables resultantes de la N-dealquilación fotoquímica a $\lambda \geq 290\text{nm}$ de grupos amino sustituyentes del anillo triazínico.

Se encontró también, como reacción competitiva de la anterior, la sustitución fotoinducida de grupos metil-tio por hidrógeno en la estructura heteroaromática, con formación de productos conocidos como de toxicidad menor respecto de la de los compuestos originales.

Como conclusión práctica y extrapolable de los resultados obtenidos, se señala además la utilidad de estudios de este tipo para la predicción de riesgos ecotoxicológicos comparados, derivados del uso de herbicidas y plaguicidas de estructuras químicas relacionadas.

4. Materiales y Métodos Analíticos.

4.1. Tratamiento de las muestras.

4.1.1. Adsorbatos.

Los compuestos organoclorados irradiados: Aldrin, Dieldrin y γ HCH (Lindano), fueron provistos por la firma Riedel-de Haen.

Dichos compuestos poseen un 99% del producto activo.

Las S-triazinas empleadas fueron: Atrazina, Simazina, Prometrina y Ametrina, todas ellas suministradas por la firma Ciba-Geigy y son de grado técnico.

4.1.2. Adsorbentes.

Los adsorbentes empleados fueron:

- Sílicagel Merck 60 purísimo, Artículo Nº 7754 para cromatografía en columna; tamaño de grano entre 63 y 200 μ .
- "Celite" 545 de Johns-Manville, tamaño de grano 25-40 μ .
- Arena de río (procedencia río Uruguay, tamaño de grano 140-250 μ . (Secada en estufa por cuatro horas a 110°C, previamente a su uso).
- Polvo de ladrillo. (Ladrillo común de construcción) Tamaño de grano entre 25 y 150 μ . (Secado en estufa por cuatro horas a 110°C, previamente a su uso).

4.1.3. Combinación adsorbato-adsorbente.

La relación adsorbato-adsorbente utilizada fue de

1: 1000. Las irradiaciones fueron efectuadas luego de rotar durante 48 horas en un balón, juntos el adsorbato y el adsorbente.

4.1.4. Cantidad de mezcla irradiada.

Cuando se empleó la Rueda de Irradiación Múltiple (R. I. M.), cada cubeta se irradió conteniendo, según el tipo de adsorbente, las siguientes cantidades: a) sílicagel - sustancia: 0,5 gr; b) tierra de diatomeas (Celite) - sustancia: 0,25 gr; c) arena - sustancia: 2 gr; d) polvo de ladrillo - sustancia: 1 gr.

Cuando se empleó el microfotorreactor la cantidad de sílicagel - sustancia utilizada fue de 22 gr.

4.2. Tratamiento previo a la cromatografía gaseosa. Elución de las sustancias de sus adsorbentes.

Luego de las irradiaciones, las mezclas adsorbato-adsorbente se introdujeron en columnas de vidrio, donde se procedió a la elución de las sustancias adsorbidas sobre las mismas.

4.2.1. Solventes empleados.

4.2.1.1. Experiencias con la Rueda de Irradiación Múltiple (R.I.M.).

Para el caso de tener Lindano sobre sílicagel se emplearon 5 ml de n-Hexano para la elución.

Para Aldrin, Dieldrin y Atrazina sobre sílicagel, se utilizaron 5 ml de acetona.

Para Aldrin y Dieldrin: a) sobre arena, 5 ml de acetona.

b) sobre tierra de diatomeas, 10 ml de acetona.

c) sobre polvo de ladrillo, 10 ml de acetona.

Cuando se utilizó como detector del cromatógrafo de gases, el detector de ionización de llama (F.I.D.), se tomaron de estas soluciones las alícuotas necesarias para inyectar en el cromatógrafo. Cuando se trabajó con detector de captura electrónica (E.C.D.), se hicieron diluciones, previas a la

inyección en el cromatógrafo, hasta alcanzar concentraciones apropiadas de los compuestos organoclorados (concentraciones del orden de 0,1 ppm).

4.2.1.2. Experiencias con el microfotorreactor.

Las S-triazinas fueron eluídas de la sílicagel con 100 ml de acetona. Luego se llevó a sequedad en un evaporador rotatorio y se tomó el residuo con 2 ml de acetona. De esta solución se tomaron alícuotas, que se inyectaron en el cromatógrafo gaseoso con detector de ionización de llama.

4.3. Condiciones cromatográficas.

Cromatógrafo en fase gaseosa modelo Hewlett-Packard 5840 A, con detector de ionización de llama y detector de captura electrónica (Ni^{63}).

En las experiencias correspondientes a los incisos 5.3.2., 5.3.3., 5.3.4., 5.3.5. y 5.4.1.3. las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: Columna de 2% OV-101 sobre Chromosorb W.A.W., de 1,5 m de largo. Temperatura de la columna: 170°C para el estudio de Atrazina y Lindano y 210°C para Aldrin y Dieldrin.

Detector de ionización de llama, temperatura 260°C.

Hidrógeno: 50 ml/min; Aire: 300 ml/min.

Temperatura de inyección: 230°C.

Gas portador: Nitrógeno: 50 ml/min.

En las experiencias correspondientes a los incisos 6.6.1., 6.6.2., 6.7. y 6.8.1. las condiciones cromatográficas fueron: Columna 5% OV-101 sobre Chromosorb W.A.W., 1,5 m de largo, temperatura de la columna 210°C. Detector de captura electrónica, temperatura de detección: 300°C. Temperatura de inyección 230°C. Gas portador: Nitrógeno: 50 ml/min.

En las experiencias correspondientes al inciso 7.4., las condiciones fueron: Columna 5% OV-101 sobre Chromosorb W.A.W., 1,5 m de largo, temperatura de la columna 170°C. Detector de ionización de llama, temperatura 260°C, hidrógeno:

50 ml/min, aire: 300 ml/min. Temperatura de inyección: 230°C.

Gas portador: nitrógeno: 50 ml/min.

4.4. Cromatografía gaseosa - Espectrometría de masa.

Para la determinación de las estructuras presentadas en el inciso 7.4. Figuras Nº 7.8-9-10 y 11 se empleó un equipo constituido por: espectrómetro de masa, marca Varian Mat, modelo CH 7 A (70 eV), cromatógrafo, marca Varian Aerograph, serie 1400 y un procesador de datos y periféricos, sistema Mat. 166.

Para la determinación de la estructura presentada en el inciso 6.8.1. Figura Nº 6.17, se empleó un equipo LKB 9000 S (70 eV).

4.5. Sistema de irradiación para experiencias realizadas en fase líquida.

El sistema empleado se describe en la Figura Nº 4.1. Consiste en un frasco de 0,7 lts de capacidad. En el interior se ubica la lámpara dentro de un refrigerante de vidrio Pyrex o cuarzo.

Por una de las entradas superiores se pueden tomar muestras de la solución durante la irradiación. Por la otra se introduce un termómetro para medir la temperatura de la solución. Al encontrarse la lámpara en pleno funcionamiento emite calor. Esto influye sobre la temperatura de la solución y, para controlar dicha temperatura, se hace circular agua por el refrigerante, a una velocidad tal que en todo momento se tenga una misma temperatura controlada dentro de la solución irradiada.

La solución es agitada mediante el empleo de un agitador magnético, con el objeto de tener una concentración uniforme de reactivos y productos, dentro del seno de la solución.

Cantidad irradiada: 100 mg de muestra en 300 ml de n-hexano.

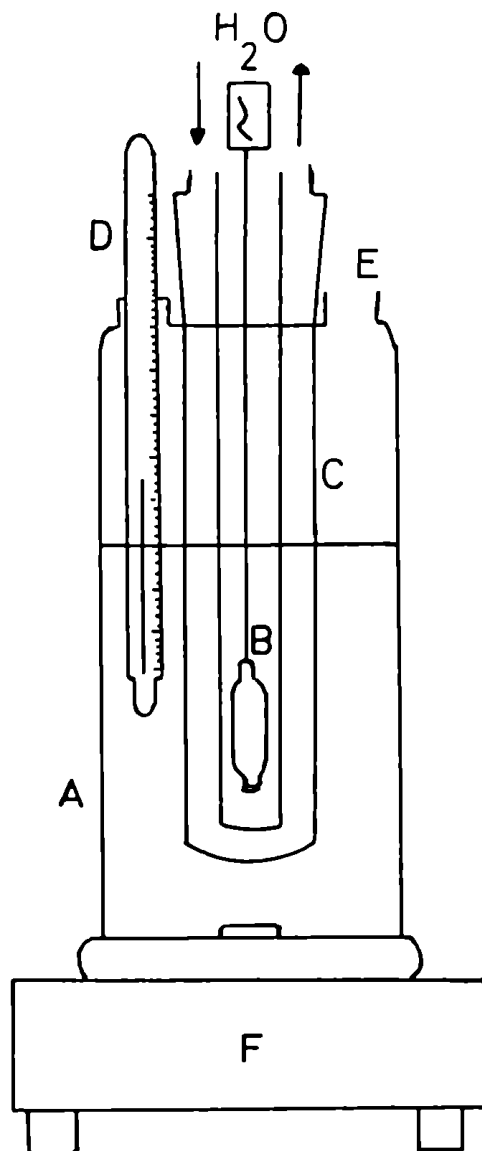


Figura Nº 4.1. Sistema de irradiación en fase líquida. (A) frasco, (B) lámpara, (C) refrigerante, (D) termómetro, (E) toma de muestra y (F) agitador magnético.

4.6. Microfotorreactor.

El microfotorreactor en si, es similar al descrito en el inciso 5.1.3. Cuando se empleó en las experiencias del inciso 7.4.1., no se midió el CO_2 formado durante el proceso de fotomineralización, sino que, luego de efectuada la irradiación, los reactivos y productos fueron eluidos de la sílicagel con acetona.

En la cámara interior se ubicaron 22 gr. de mezcla de S-triazina-sílicagel. Como fuente luminosa se empleó una lámpara Philips, HPK 125W, en el interior del refrigerante de vidrio Pyrex.

4.7. Metodología estadística utilizada.

4.7.1. Cálculo de las ecuaciones correspondientes a la Figura Nº 5.17.

4.7.1.1. Introducción teórica.

Para determinar las ecuaciones de las curvas de la sección 5.4.3.1., Figura Nº 5.17, se siguió la siguiente metodología, recomendada en la bibliografía (16).

Dadas 2 variables X e Y, nos interesa conocer la relación entre las 2 variables. Un análisis por regresión es útil para determinar la forma probable de dicha relación, siendo generalmente el objetivo principal de este método de análisis, predecir o estimar el valor de una variable correspondiente a un dado valor de la otra variable. Un análisis de correlación mide la "fuerza" de la relación entre las variables.

Tenemos disponible para el análisis, una muestra de observaciones de una población; basada en los resultados de nuestro análisis de esos datos, nos interesa llegar a decisiones respecto de la población de la cual suponemos que fue extraída la muestra.

Un tipo particular de relación entre las 2 variables X e Y es la relación lineal, lo que implica que de alguna forma la relación de interés tiene algo que ver con una línea recta. Las mediciones disponibles para el análisis vienen de a pares, $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$.

Dos variables X e Y están relacionadas linealmente si su relación puede ser expresada por el siguiente modelo lineal simple:

$y_i = \alpha + \beta x_i + e_i$ (a) donde (x_i, y_i) es uno de los pares de valores.

α y β son parámetros llamados constante de regresión y coeficiente de regresión, respectivamente.

e_i es una variable aleatoria con promedio 0 y varianza σ^2 .

Se llama a X la variable independiente y a Y la variable dependiente. Según la ecuación anterior, se habla de regresión de Y sobre X.

Para el modelo de regresión lineal especificado por dicha ecuación se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) Los valores de la variable independiente X pueden ser fijos al azar. Esto quiere decir que nosotros podemos seleccionar los valores de X ("fijos") de antemano, de tal forma que controlamos esos valores; o que podemos obtenerlos sin imponer restricciones, en cuyo caso X es una variable al azar.
- 2) La variable X se mide sin error desde el punto de vista práctico, ésto significa que el error en la medición de X es despreciable.

3) Para cada valor de X hay una subpoblación de valores de Y. Asumiremos que los valores de Y están normalmente distribuidos.

4) Las varianzas de las subpoblaciones de Y son iguales.

5) Los promedios de las subpoblaciones de Y caen todas en la misma línea recta. Esto se expresa simbólicamente:

$$\mu_{y, x} = \alpha + \beta x_i \quad (b)$$

donde $\mu_{y, x}$ es el promedio de los valores de la subpoblación de Y que se asume existe para x_i , un valor particular de X.

6) Los valores de Y son estadísticamente independientes. O sea que los valores de Y para un valor de X no dependen de los valores de Y para otro valor de X.

En la ecuación del modelo lineal aparecía el término

$$e_i \quad e_i = y_i - (\alpha + \beta x_i)$$

Por lo tanto e_i es la cantidad en la que se desvía y_i del promedio de los valores de la subpoblación Y, de donde se extrajo y_i , ya que:

$$\mu_{y_i x} = \alpha + \beta x_i$$

El modelo de regresión dado por la ecuación (a) no es la ecuación de una recta; en cambio sí lo es la ecuación (b). La posición verdadera de esa línea se desconoce porque α y β son desconocidos. El objetivo del análisis por regresión es estimar α y β .

Un método para obtener una línea recta es el método

de cuadrados mínimos. Podemos escribir la ecuación de una recta como:

$$y = a + b \cdot x \quad (c)$$

donde a es el punto donde la recta cruza el eje Y y b es la cantidad en la cual la recta cambia por unidad de incremento en X . Llamamos a \underline{a} ordenada y a \underline{b} pendiente de la recta.

Los valores de \underline{a} y \underline{b} que se obtienen a partir de los datos experimentales, serán los estimados de α y β que son los valores verdaderos obtenidos de toda la población y, por consiguiente, desconocidos.

Para dibujar una línea recta a partir de los datos experimentales, necesitamos conocer los valores de \underline{a} y \underline{b} . Para esto se deben resolver 2 ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} \sum y_i &= n \cdot a + b \sum x_i \\ \sum x_i y_i &= a \sum x_i + b \sum x_i^2 \end{aligned}$$

que se obtienen a partir de la ecuación (c).

Una vez resueltas y obtenidos los valores de \underline{a} y \underline{b} , se tendrá una recta de la cual los valores experimentales se desviarán en mayor o menor grado, ya que es imposible trazar una recta que pase por todos los puntos, pero que es la mejor recta en el siguiente sentido:

"La suma del cuadrado de las desviaciones de los puntos observados (y_i) respecto de la recta de cuadrados mínimos es menor que la suma del cuadrado de las desviaciones de los puntos respecto de cualquier otra recta que pueda trazarse

a través de esos puntos".

La recta hallada pasa por el punto (\bar{x}, \bar{y}) donde \bar{x} e \bar{y} son los promedios de X e Y respectivamente.

El problema siguiente es evaluar si la ecuación lineal obtenida por cuadrados mínimos describe adecuadamente o no la relación entre las 2 variables, para saber si efectivamente puede usarse para predicción y estimación.

Una forma de evaluar la ecuación de regresión es comparar la dispersión de los puntos alrededor de la línea de regresión con la dispersión alrededor del promedio \bar{y} , el promedio de los valores de Y.

Un valor de Y observado, y_i se desvía del promedio \bar{y} en la cantidad $(y_i - \bar{y})$. Esa diferencia se llama desviación total.

La diferencia entre la línea de regresión e \bar{y} está dada por $(y_c - \bar{y})$.

con $y_c = y$ calculado para el x en cuestión usando la recta de regresión.

y_c se llama desviación explicada ya que es la cantidad en la cual reducimos la desviación total cuando ajustamos la recta de regresión a los puntos.

Finalmente, la diferencia $(y_i - y_c)$ se llama desviación total no explicada por el ajuste a la recta de regresión.

Entonces: la desviación total para un y_i particular es

igual a la suma de las desviaciones explicada y no explicada

$$(y_i - \bar{y}) = (y_c - \bar{y}) + (y_i - y_c)$$

Elevando al cuadrado y sumando para todas las observaciones, se obtienen 3 sumas de cuadrado de desviaciones:

$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$\sum (y_c - \bar{y})^2$	$+$	$\sum (y_i - y_c)^2$
suma de los cuadrados total.	suma de cuadrados explicada.		suma de cuadrados no explicada.

Cada suma de cuadrados es una medida de dispersión. La suma de cuadrados total (SS_T) mide la dispersión de los valores de y respecto de su promedio \bar{y} . La suma de cuadrados explicada (SS_R) es la cantidad de la variabilidad total en los valores observados de X y de Y . Se la llama a veces suma de cuadrados debida a la regresión lineal.

La suma de cuadrados no explicada (SS_E) mide la dispersión de los valores observados de y alrededor de la recta de regresión y también se la llama suma de cuadrados de desviación de la linealidad o suma de cuadrados error.

La forma de calcular estas diferencias es:

$$SS_T = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad \begin{array}{l} n = \text{número total} \\ \text{de observacio-} \\ \text{nes.} \end{array}$$

$$SS_R = \sum (y_c - \bar{y})^2 = b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2 = \frac{(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n})^2}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \cdot \frac{1}{n}}$$

SS_E se obtiene por diferencia: $SS_E = SS_T - SS_R$

A partir de todos estos datos, se usa un análisis de varianza para probar la presencia de regresión.

Planteamos las 2 hipótesis estadísticas: H_0 o hipótesis de nulidad y H_1 o hipótesis alternativa.

Para una regresión:

H_0 : no hay regresión lineal entre X e Y ($\rho = 0$).

H_1 : hay regresión lineal entre X e Y ($\rho \neq 0$).

Si mediante un análisis de varianza podemos rechazar H_0 con un buen nivel de significación, eso indicaría que existe regresión.

Se verá de este modo, cuánto de la dispersión total, SS_T se debe a la regresión, o sea a SS_R y cuanto a errores experimentales, SS_E . Estaremos conformes si SS_R es mucho mayor que SS_E .

El análisis de varianza se hace de la siguiente forma: Se construye una tabla donde figuren las fuentes de variación que son: a) regresión lineal, b) desviación de la linealidad (error) y c) total. Las sumas de cuadrados correspondientes a cada fuente de variación y sus respectivos grados de libertad, ya que cada componente de variación tiene asociado un número de grados de libertad. Luego, dividiendo las sumas de cuadrados por su número de grados de libertad asociado, se obtiene el valor llamado cuadrado medio (CM).

Fuente de variación	SS	Grados de libertad	CM
regresión lineal	SS_R	1	CM_R
error	SS_E	$n - 2$	CM_E
total	SS_T	$n - 1$	

Si no existe regresión lineal (o sea $\rho = 0$), el cociente entre el cuadrado medio de la regresión, CM_R , y el cuadrado medio del error, CM_E , se distribuye como F con 1 y $(n - 2)$ grados de libertad

$$F = CM_R / CM_E \quad \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = n - 2$$

Una vez calculado F y conociendo sus 2 números de grados de libertad (1 y $n-2$), se busca en tablas un F crítico que corresponde a una probabilidad determinada, F_{α, ν_1, ν_2} . Cuando nuestro F experimental es mayor que el F crítico, diremos que se rechaza la hipótesis de nulidad con un nivel de significación = α y por lo tanto se acepta la hipótesis alternativa que dice que existe regresión lineal. Cuanto menor sea α , mayor es la significación con la que rechazo H_0 .

Todo lo dicho anteriormente se aplica en el caso que la relación entre las variables X e Y sea una relación lineal. En general:

$$y = f(x, a, b, c, \dots)$$

Pero, mediante un cambio de variables apropiado, puede transformarse una ecuación no lineal en una ecuación lineal. Por ejemplo, si los valores observados se ajustan a una ecuación del tipo:

$$y = a \cdot e^{bx}$$

operando algebraicamente:

$$\ln y = \ln a + bx$$

El cambio de variables a realizar en este caso será:

$$y' = \ln y$$

y así: $y' = a' + bx$ que es la ecuación de una recta.

Cuando desconocemos el tipo de relación existente entre las variables X e Y, los pasos a seguir son: Primero se postulan varias relaciones posibles. En el tratamiento de resultados realizado a continuación, se postularon los siguientes modelos:

$$y = a + bx$$

$$y = a \cdot e^{bx}$$

$$y = a \cdot x^b$$

$$y = a + b \cdot \ln x$$

$$y = a + b/x$$

Luego se hacen los cambios de variables que resulten necesarios para su transformación en un modelo lineal. A continuación es necesario decidir cuál es el modelo que mejor ajusta los datos experimentales. Para eso hay dos caminos:

se grafican los datos para ver si están correlacionados o bien se calcula un parámetro llamado coeficiente de correlación de Pearson, r , dado por la siguiente expresión:

$$r_{x,y}^2 = \frac{(n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)^2}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) (n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}$$

$r_{x,y}$ varía entre -1 y 1. Si la correlación es perfecta, $r = \pm 1$ y si existe falta total de correlación $r = 0$.

Entonces se calcula r o r^2 para cada uno de los modelos y se asume que aquel modelo que mejor ajusta los datos es aquel cuyo r^2 es cercano a 1. Luego es necesario comprobar, mediante un análisis de varianza, que el ajuste al modelo propuesto es significativo y finalmente se calculan los coeficientes a y b de la ecuación lineal.

4.7.1.2. Tratamiento de los datos.

i) $y = a + bx$

ii) $y = a \cdot e^{bx}$ $\ln y = \ln a + bx$

$y' = \ln a + bx$ con $y' = \ln y$

iii) $y = e^{xb}$ $\ln y = \ln a + b \ln x$

$y' = \ln a + bx'$ con $y' = \ln y$

$x' = \ln x$

iv) $y = a + b \ln x$ $y = a + bx'$ con $x' = \ln x$

v) $y = a + b/x$ $y = a + bx'$ con $x' = 1/x$

Curva 1:

$$r_i^2 = 0,94570; \boxed{r_{ii}^2 = 0,99842} ; r_{iii}^2 = 0,43981 ;$$
$$r_{iv}^2 = 0,60025; r_v^2 = 0,52760$$

Curva 2:

$$r_i^2 = 0,93976; \boxed{r_{ii}^2 = 0,97310} ; r_{iii}^2 = 0,51298$$
$$r_{iv}^2 = 0,58834; r_v^2 = 0,70584$$

Curva 3:

$$r_i^2 = 0,96224; \boxed{r_{ii}^2 = 0,96252} ; r_{iii}^2 = 0,56018 ;$$
$$r_{iv}^2 = 0,61619; r_v^2 = 0,54376$$

Curva 4:

$$r_i^2 = 0,93723; \boxed{r_{ii}^2 = 0,95834} ; r_{iii}^2 = 0,55741 ;$$
$$r_{iv}^2 = 0,60283; r_v^2 = 0,53030$$

Curva sol:

$$r_i^2 = 0,97399; \boxed{r_{ii}^2 = 0,98280} ; r_{iii}^2 = 0,66192 ;$$
$$r_{iv}^2 = 0,68869; r_v^2 = 0,64286$$

Para todos los coeficientes más cercanos a 1 son los correspondientes a una ecuación de tipo exponencial:
 $y = a \cdot e^{bx}$ que con su correspondiente cambio de variable se transforma en una ecuación lineal.

Análisis de varianza:

Curva 1:

$$SS_T = 1,60228$$

$$SS_R = 1,59975$$

F. de V	SS		CM	F
reg.	1,59975	1	1.59975	3790
error	0,00253	6	$4,22 \times 10^{-4}$	
total	1,60228			

$$F_c = 46,1 \quad \text{para } \alpha = 0,0005$$

$F_{\text{exp}} > F_c$ Rechazo H_0 con $\alpha = 0,0005$ de significación

Curva 2:

$$SS_T = 0,36048$$

$$SS_R = 0,35079$$

F de V	SS		CM	F
reg.	0,35079	1	0,35079	217
error	0,00969	6	$1,62 \times 10^{-3}$	
total	0,36048			

$$F_c = 46,1 \quad \text{para } \alpha = 0,0005$$

$F_{\text{exp}} > F_c$ Rechazo H_0 con $\alpha = 0,0005$ de significación

Curva 3:

$$SS_T = 0,16774$$

$$SS_R = 0,16119$$

F de V	SS		CM	F
reg.	0,16119	1	0,16119	154
error	0,00628	6	$1,05 \times 10^{-3}$	
total	0,16747	7		

$$F_c = 46,1 \text{ para } \alpha = 0,0005$$

$F_{\text{exp}} > F_c$ Rechazo H_0 con $\alpha = 0,0005$ de significación

Curva 4.

$$SS_T = 0,11182$$

$$SS_R = 0,10725$$

F de V	SS		CM	F
reg.	0,10725	1	0,10725	138
error	0,00467	6	$7,78 \times 10^{-4}$	
total	0,11192	7		

$$F_c = 46,1 \text{ para } \alpha = 0,0005$$

$F_{\text{exp}} > F_c$ Rechazo H_0 con $\alpha = 0,0005$ de significación

Curva sol:

$$SS_T = 0,02785$$

$$SS_R = 0,02738$$

F de V	SS		CM	F
reg.	0,02738	1	0,02738	174
error	0,00047	3	$1,57 \times 10^{-4}$	
total	0,02785	4		

$$F_c = 167 \text{ para } \alpha = 0,001$$

$F_{\text{exp}} > F_c$ Rechazo H_0 con $\alpha = 0,001$ de significación

Coefficientes de la recta:

1	a	96,35	b = - 8,13 x 10 ⁻³
2	a	94,82	b = - 3,81 x 10 ⁻³
3	a	95,11	b = - 2,58 x 10 ⁻³
4	a	95,97	b = - 2,11 x 10 ⁻³
sol	a =	98,90	b = - 2,18 x 10 ⁻³

4.7.2. Cálculo del error cometido en la determinación gráfica de la "energía solar equivalente a lámpara", en la Figura Nº 5.23.

Aplicando el método de propagación de errores (17)

para una recta $y = a + bx$, se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1}{\log y} = a + bx \qquad x = \frac{1}{\log y \cdot b} - \frac{a}{b}$$

$$\Delta x = \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial}{\partial b} \right| \Delta b$$

$$\Delta x = \left(\frac{1}{2,303 \cdot y} \right) \frac{1}{b} \Delta y + \frac{1}{b} \Delta a + \left(\frac{1}{b^2 \log y} + \frac{a}{b^2} \right) \Delta b$$

$$\Delta b = \frac{S_{y, x_i}}{S_x \sqrt{n-1}} \qquad S_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$s_{y, x_i} = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum xy}{n - 2}}$$

$$\Delta a = s_{y, x_i} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}}$$

$\Delta x = 3$

5. Desarrollo del sistema de irradiación.

5.1. Sistemas conocidos. Descripción y utilidades.

A continuación se describirán algunos sistemas de irradiación conocidos, útiles para encarar experimentalmente la temática de este trabajo.

5.1.1. Irradiación sobre placas cromatográficas de capa delgada.

Una forma simple de estudiar el comportamiento fotoquímico de sustancias químicas, en especial orgánicas, en estado adsorbido, es su irradiación sobre placas cromatográficas de capa delgada (18).

Este método se utiliza en algunos casos para el estudio de estabilidad de drogas medicinales y es aplicable igualmente para muchas otras sustancias, entre ellas las de interés ecotoxicológico.

El procedimiento aconsejable consiste en sembrar la sustancia en estudio, disuelta en un solvente apropiado, sobre una placa delgada, que está recubierta por el adsorbente a elección (por ej.: sílicagel G u óxido de aluminio). Una vez secado el solvente, la placa se expone al sol o se irradia mediante una fuente luminosa artificial apropiada y durante un tiempo predeterminado.

Finalizada la irradiación se efectúa el corrimiento cromatográfico utilizando solventes (o mezclas de solventes) in-

dicados para el tipo de sustancias y/o fotoproductos en estudio. Los productos formados se detectan ya sea por revelación con reactivos o por visualización a la luz ultravioleta (en caso de utilizar soportes con indicador de fluorescencia).

En algunos casos es posible separar el soporte con el fotoproducto adsorbido por raspado, eluir con un solvente apropiado la sustancia e identificarla por métodos habituales (espectroscopía ultravioleta, cromatografía, espectrometría de masa, etc.).

Este sistema de trabajo permite obtener en algunos casos datos preliminares y aproximados sobre la degradabilidad de sustancias en estado adsorbido.

Es un método cualitativo y tiene interés como ensayo de orientación. No es aconsejable cuando se sospecha la formación de sustancias volátiles.

5.1.2. Tambor de irradiación rotativo.

Para el estudio de fototransformaciones en mayor escala y para demostrar fotomineralizaciones (19-24) se ha diseñado un "tambor de irradiación rotativo". Figura Nº 5.1.

Por rotación del tambor reactor a lo largo de su eje longitudinal, los reactantes (material portador con fase adsorbida y fase gaseosa) son completamente tumbados y mezclados, garantizando una irradiación homogénea.

Las dimensiones del tubo de irradiación se elijen de modo tal de poder usar diferentes fuentes de luz y filtros.

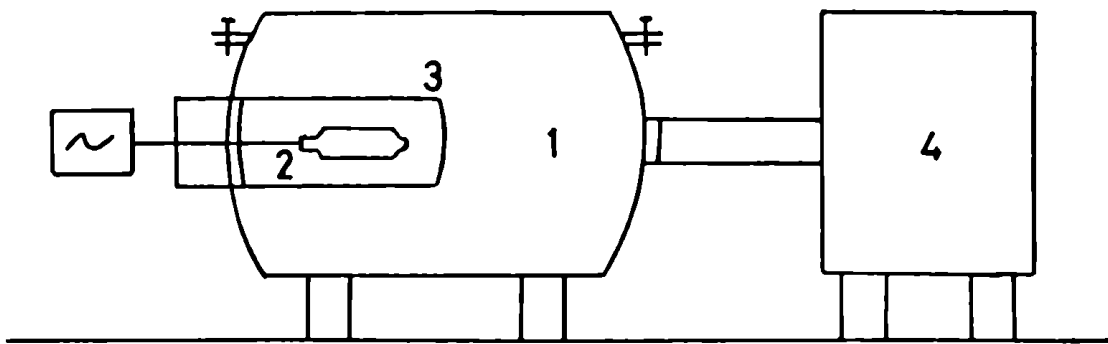


Figura Nº 5.1. Tambor de irradiación rotativo: (1) reactor cilíndrico, (2) lámpara, (3) refrigerante de vidrio Pyrex o cuarzo y (4) motor conductor.

En un experimento típico de fotomineralización (de degradación total a especies químicas inorgánicas), el soporte conteniendo la sustancia adsorbida se introduce dentro del tambor y se procede al desplazamiento de todo vestigio de CO_2 mediante evacuaciones y llenados sucesivos con oxígeno de alta pureza.

Luego de la irradiación, los productos de mineralización, tales como CO_2 y Cl_2 , son expulsados del tambor reactor por una corriente de gas portador (N_2) y retenidos haciendo pasar el gas a través de frascos lavadores conteniendo soluciones de NaOH 0,1 M. El CO_2 se determina cuantitativamente por titulación acidimétrica de $\text{CO}_3^{=}$ y el Cl_2 por titulación iodométrica de OCl^- . La titulación cuantitativa de los productos de mineralización que no se pueden eluir del soporte (tal como HCl) se efectúa mezclando el soporte con una solución de NaOH (0,1 M) y la subsiguiente titulación potenciométrica de Cl^- con AgNO_3 .

También se puede trabajar con sustancias marcadas con ^{14}C y entonces el $^{14}\text{CO}_2$ formado durante la mineralización se recoge con NaOH (0,1 M) como $^{14}\text{CO}_3^{=}$ y mediante un contador de centelleo se determina su concentración (25).

Realizando eluciones del soporte, es posible aislar fotoproductos eventualmente formados.

Este sistema es de interés para la obtención en escala preparativa de fotoproductos, para un estudio más exhaustivo. Es de relativa utilidad analítica ya que necesita largos tiem-

pos de irradiación y mucha cantidad de soporte.

5.1.3. Microfotorreactor.

Este tipo de reactor fotoquímico fue desarrollado por Lotz y colaboradores (26, 27) y posteriormente reformado por el mismo grupo de trabajo (28). En la Figura Nº 5.2 se puede observar un esquema del mismo.

En la Figura Nº 5.3 se puede visualizar un registro típico de CO_2 formado por oxidación fotocatalizada, en función del tiempo, dado por un equipo de detección infrarroja.

En el ejemplo, se irradió Benzopireno adsorbido sobre sílicagel, durante un tiempo fijo y luego se evacuó el CO_2 formado. Este procedimiento se repitió tres veces a lo largo de la irradiación (27), apareciendo en el gráfico los picos correspondientes.

Los tiempos de irradiación son menores que para el caso del tambor de irradiación rotativo, la respuesta es más rápida y la cantidad de sustancia a irradiar también es menor.

Realizando eluciones del soporte, es posible aislar fotoproductos eventualmente formados. La desventaja es que disminuye su eficacia al aumentar la opacidad de los soportes.

Los dos sistemas experimentales descritos en esta sección, son útiles y eficientes para ciertos aspectos asociados a las degradaciones fotoquímicas sobre superficies, a saber:

- El tambor rotativo presta su principal utilidad, cuando se pretende obtener algunos productos de transformación en can-

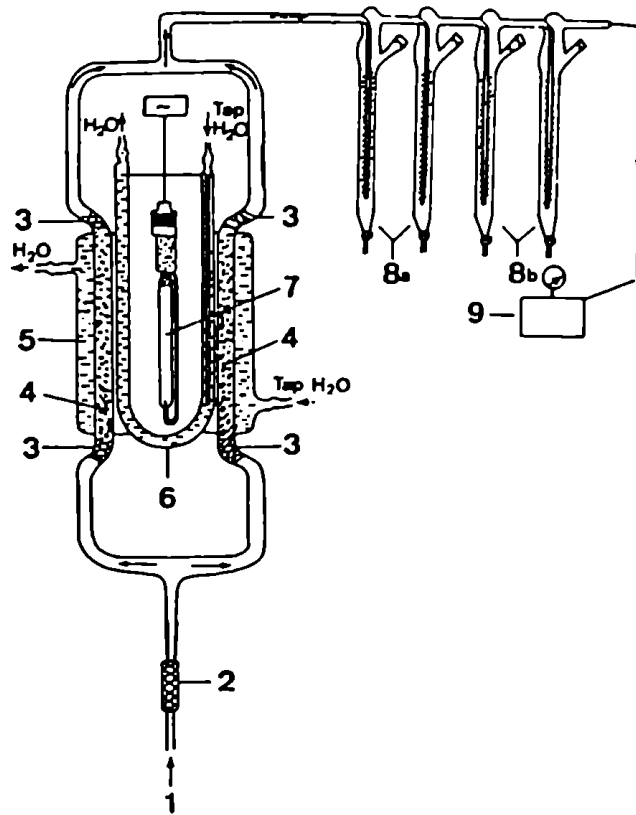


Figura Nº 5.2. Microfotorreactor: (1) entrada de N₂, (2) filtro de carbón activado, (3) lana de vidrio, (4) fotoreactor conteniendo la sustancia adsorbida sobre un soporte determinado, (5) camisa enfriante, (6) refrigerante de vidrio Pyrex o cuarzo, (7) lámpara, (8a) y (8b) frascos lavadores y (9) bomba.

tidades suficientes, en escala preparativa , como para poder analizarlos exhaustivamente, o como para utilizarlos como patrones de referencia.

- El microfotorreactor es, por otro lado, especialmente eficaz para estudios de fotomineralización, ya sea utilizando sustancias marcadas con ^{14}C o bien, no marcadas, detectando los productos (gases) de mineralización por intermedio de sistemas analíticos especialmente sensibles. Tiene además la ventaja de ser altamente automatizable.

Para el presente trabajo, se creyó, sin embargo, que era conveniente desarrollar otro dispositivo experimental, de modo de combinar algunas de las ventajas de los sistemas descritos anteriormente.

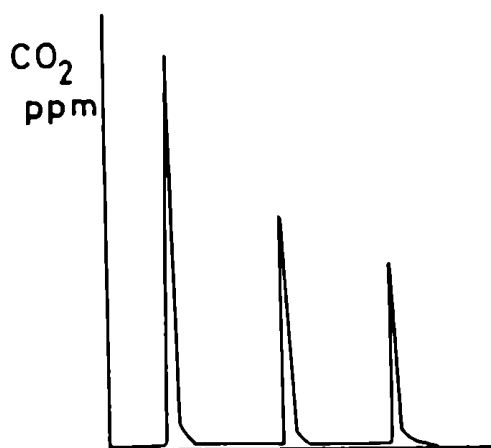


Figura Nº 5.3. 3,3-Benzopireno sobre sílicagel.

5.2. Diseño de un sistema para satisfacer los requerimientos del presente trabajo.

5.2.1. Requisitos a cumplir por el sistema.

- Permitir realizar irradiaciones con luz solar simulada y luz solar directa.
- Poder correlacionar los datos de laboratorio con los datos al sol.
- Poder irradiar distintas sustancias sobre uno o varios soportes determinados simultáneamente, para estudiar comparativamente efectos de distintos soportes sobre las transformaciones.
- Permitir variar la intensidad de irradiación.

5.2.2. "Rueda de Irradiación Múltiple."

5.2.2.1. Descripción.

El aparato empleado y que se describe a continuación, fue ideado especialmente para el estudio de degradaciones fotoquímicas en fase adsorbida. Figura Nº 5.4.

El mismo consiste en una rueda de dos placas de material acrílico de 30 cm de diámetro. Entre las caras de la misma se colocan cubetas de vidrio Pyrex o de cuarzo (10 x 10 x 45 mm).

En el interior de las mismas se ubica la sustancia en estudio, adsorbida sobre el soporte elegido.

El centro de la Rueda posee una abertura que permite la

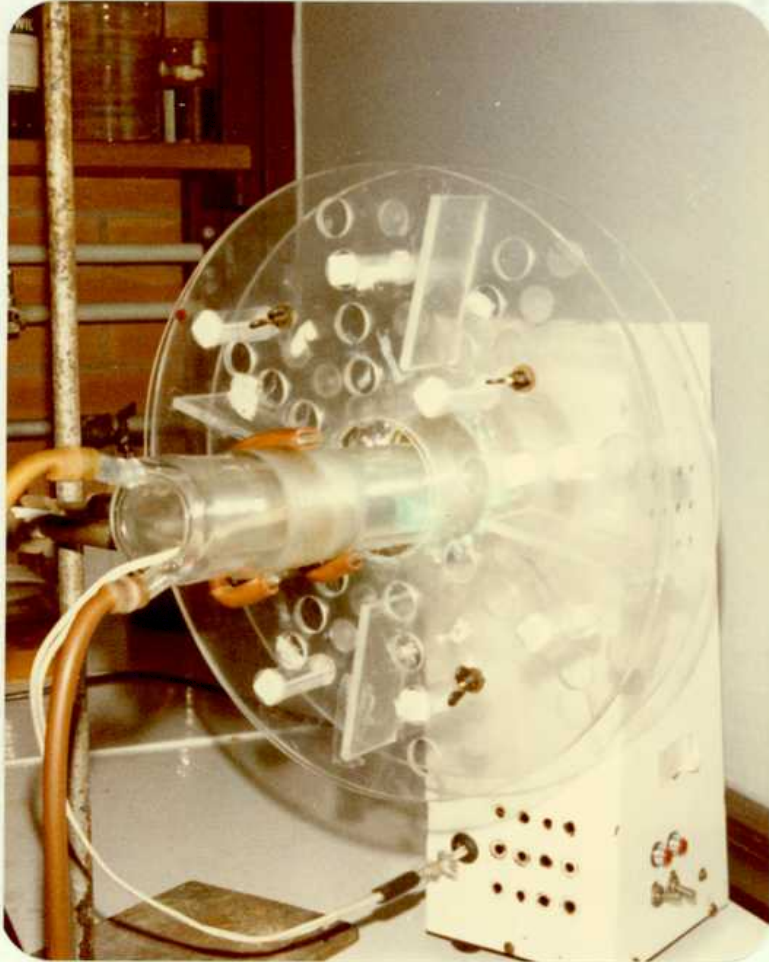


Figura 5.4. Rueda de Irradiación Múltiple.

colocación de una fuente luminosa apropiada. Esta va colocada en el interior de un refrigerante de vidrio que actúa de filtro de radiación de alta energía o de cuarzo. El agua circulante baja además la temperatura desarrollada por la lámpara y minimiza así efectos térmicos y de evaporación de productos que podrían influir negativamente sobre la representatividad de los resultados.

Cuando se desea irradiar con luz solar, se retira la lámpara y la radiación incide sobre las cubetas por la parte superior de la Rueda.

La Rueda está construída de forma tal que las cubetas pueden ser ubicadas a distintas distancias (4, 6.5, 9 y 11.5 cm) del centro de la misma, a la vez que pueden ser irradiadas simultáneamente hasta ocho cubetas.

Un pequeño motor eléctrico permite que la Rueda gire a una velocidad constante de 30 revoluciones por minuto.

La rotación produce un continuo movimiento del material dentro de las cubetas, que permite exponer a todas las partículas, de la misma manera, a la radiación proveniente de la fuente luminosa.

5.2.2.2. Fuentes luminosas.

Cuando una molécula absorbe radiación, su energía aumenta en una cantidad igual a la cedida por el fotón, como expresa la relación.

$$E = h\nu \quad h c / \lambda$$

en la cual h es la constante de Planck, ν y λ son respectivamente la frecuencia y la longitud de onda de la radiación. El cambio en energía de la molécula puede ser electrónico, vibratorio o rotatorio. Las transiciones electrónicas implican frecuencias relativamente altas, mientras que las vibratorias requieren menor energía y, las rotatorias, aún menos.

Los niveles de energía electrónica de una molécula en condiciones normales, se denominan estado fundamental y los niveles electrónicos más altos representan los estados excitados primero, segundo, etc. En cada nivel electrónico existe un estado vibracional fundamental y varios excitados y de forma análoga, en cada nivel vibracional, existe un nivel rotatorio fundamental y varios excitados. En la Figura 5.5 se representan gráficamente estas ideas para el caso de una molécula diatómica (29, 30).

Si una molécula absorbe un fotón de energía de una fuente que irradia en el infrarrojo lejano o en la región de microondas, sólo cambia su energía de rotación, cualquiera que sea su estado vibratorio o electrónico. Si la fuente de radiación es de mayor energía, por ejemplo, en la región infrarroja, entonces cambiarán las energías vibratoria y rotatoria de la molécula. Si la energía de la radiación es aún mayor, como en el caso de la luz ultravioleta, tendrán lugar cambios en la energía electrónica, vibratoria y rotatoria de la molécula.

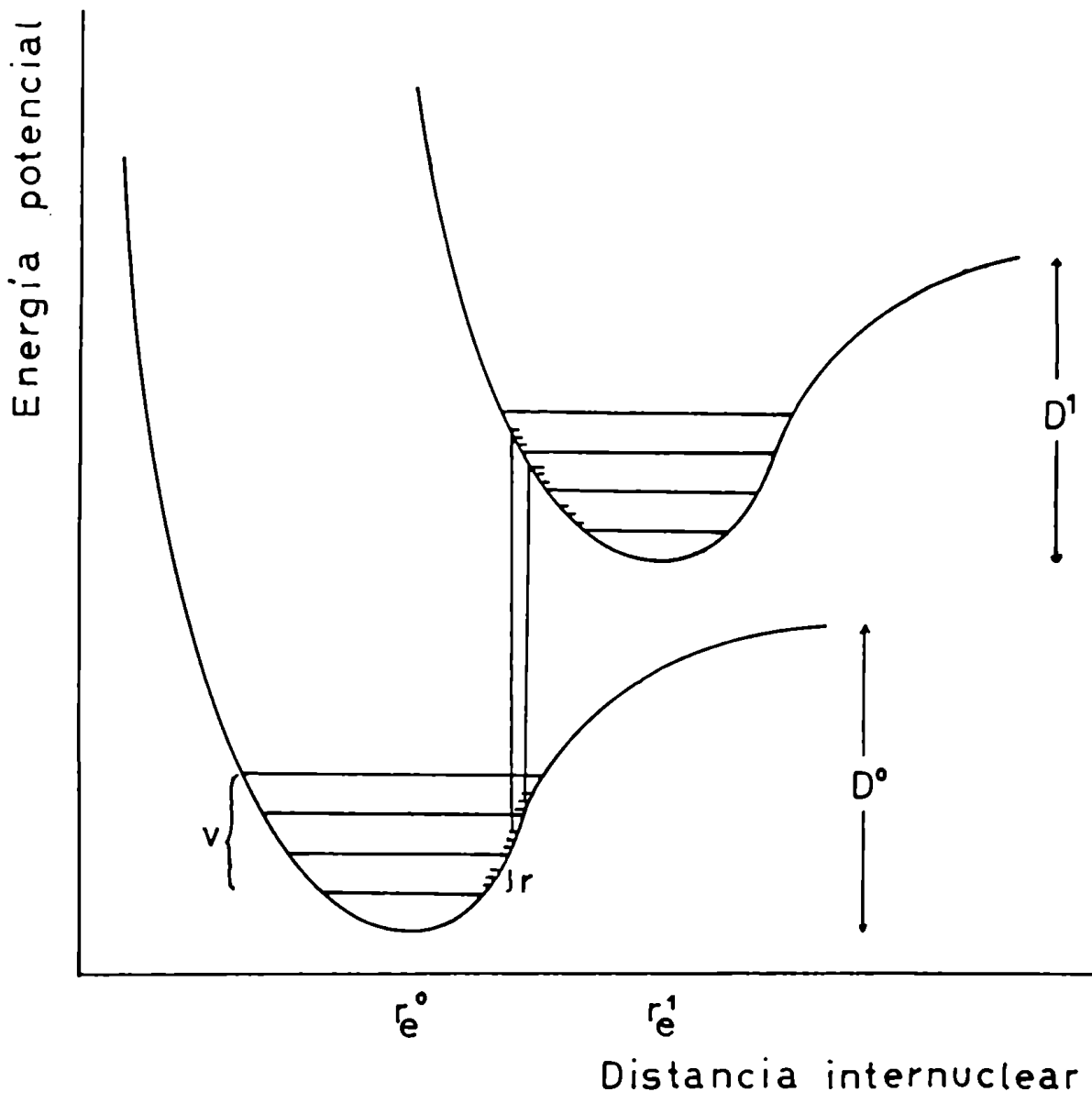


Figura Nº 5.5. Curvas de energía potencial de los estados electrónicos fundamental y excitado de una molécula diatómica. D representa la energía de disociación y r_e la distancia de equilibrio. Las líneas horizontales representan los niveles vibratorios (v) y rotatorios (r).

Por tanto, el espectro ultravioleta de la molécula será más complicado que los de rotación o rotación-vibración.

El espectro ultravioleta de las moléculas poliatómicas estará compuesto de un número muy grande de subniveles próximos y, aún en estado gaseoso, sólo se apreciarán bandas de absorción anchas, o una banda envolvente. La naturaleza compleja de los espectros electrónicos de las moléculas poliatómicas es la causa que su análisis sea muy difícil o prácticamente imposible.

Después de la absorción electrónica, la molécula excitada puede volver a su estado fundamental, devolviendo el exceso de energía en forma de calor, o como radiación fluorescente de longitudes de onda más altas. La molécula excitada tiene también la posibilidad de sufrir disociación homolítica o ionización.

Como se describió anteriormente, los niveles de energía de una molécula están cuantificados. Para producir una transición electrónica en una molécula dada, se debe entregar a la misma, una determinada cantidad de energía. Entonces, sólo será absorbida por la molécula, aquella radiación que posee la longitud de onda correspondiente a la energía necesaria para producir un transición electrónica determinada.

La energía necesaria para producir transformaciones fotoquímicas en los compuestos orgánicos, es aquella comprendida entre los 200 y 350 nm.

Como el aumento de energía es inversamente proporcional al aumento de longitud de onda, la zona entre 200 y 300 nm será mucho más activa para la producción de reacciones fotoquímicas que la involucrada entre los 300 y 350 nm.

Las fuentes luminosas a emplear en experiencias de irradiación solar simulada, pueden ser el sol propiamente dicho o lámparas cuyo espectro de emisión se asemeja al de la radiación solar en la tierra (31, 32).

En la Figura 5.6 se encuentran representadas los espectros de emisión de las lámparas más divulgadas y del sol.

Se observa que la radiación solar incidente a nivel de corteza terrestre, comienza aproximadamente a partir de los 290 nm.

Por lo tanto, los criterios de selección adoptados para determinar qué lámpara se puede emplear en la simulación de la luz solar, son los siguientes: 1) No deben existir líneas de emisión por debajo de los 290 nm, ya que como se describió anteriormente, el espectro solar comienza a partir de dicho valor. 2) También de acuerdo a lo visto anteriormente, las lámparas que emitan únicamente por encima de los 350 nm, carecen de relevancia fotoquímica para los tipos de estudio a efectuar. 3) Restricciones geométricas. 4) Disponibilidad.

De acuerdo a los criterios de selección mencionados, se puede analizar la Figura 5.6. Las lámparas de sodio de baja y alta presión no son útiles, debido al criterio de selección 2). La de mercurio de baja presión debido a 1). Las de xenón de

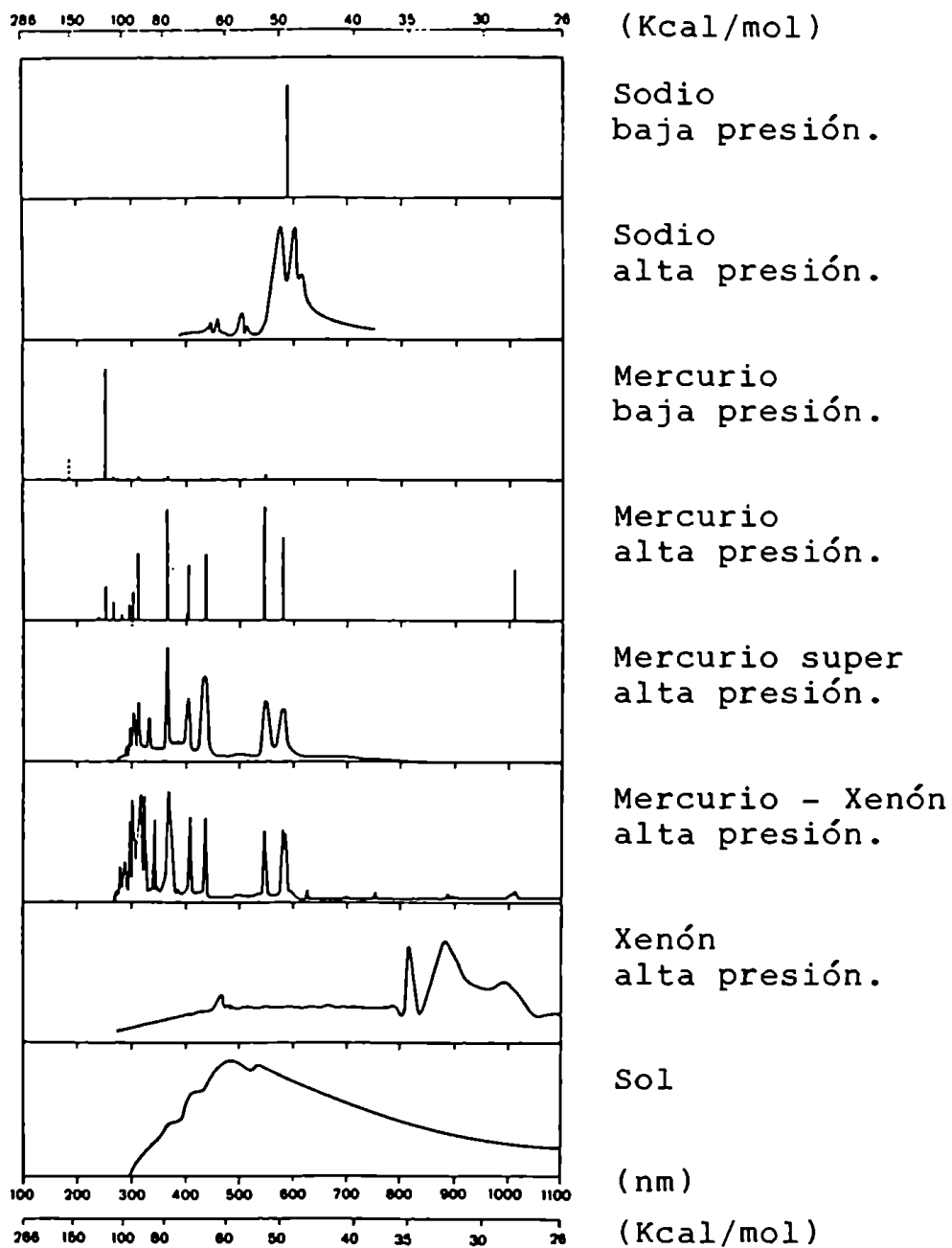


Figura N^o 5.6. Distribución relativa
de la energía espectral.

alta presión y mercurio-xenón de alta presión por 3), ya que presentan como desventaja, que el arco sólo es estable cuando la lámpara se encuentra en posición vertical y en el sistema de irradiación diseñado para el presente trabajo, la lámpara debe ubicarse en posición horizontal. La lámpara de vapor de mercurio de super alta presión no es empleada por 4), debido a su elevado valor comercial.

Por lo tanto se optó por usar una lámpara de vapor de mercurio de alta presión (Philips HPK 125 W) (19-28).

De la misma figura se ve que el espectro de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión posee líneas por debajo de los 290 nm. Debido a ello, si se desea simular la radiación solar mediante el empleo de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión, se debe filtrar la radiación producida por la misma que se encuentre por debajo de los 290 nm. Para tales efectos, el refrigerante en el cual se introduce la lámpara para impedir efectos térmicos está construido con vidrio Pyrex. Este medio sólo permite el pasaje de radiación por encima de dicho valor.

También se puede limitar la radiación de alta energía utilizando cubetas de vidrio Pyrex.

En algunos estudios comparativos pueden emplearse refrigerantes y cubetas de cuarzo, que no filtran las líneas por debajo de los 290 nm, como lo realiza el Pyrex. Teniendo esto en cuenta y recordando lo escrito anteriormente con respecto a la proporcionalidad entre energías y longitudes de onda, se podrán

entender con mayor claridad los resultados experimentales a obtener en cada uno de los casos planteados (irradiaciones a través de vidrio Pyrex o de cuarzo).

5.2.2.3. Variabilidad de la energía incidente por variación de la distancia del objeto irradiado a la fuente luminosa.

Debido a la geometría del sistema lumínico, la radiación proveniente de la lámpara se distribuye según lo descrito en la Figura 5.7.

La energía se relaciona con la distancia lámpara -cubeta, de la siguiente forma:

$$E = \frac{B}{r^2}$$

$$r = 4, 6.5, 9 \text{ y } 11.5 \text{ cm}$$

B = cte. = característica de la lámpara.

La energía total (E_t) emitida por la lámpara se obtiene del espectro de distribución de energías en función de la longitud de onda, suministrada por el fabricante de la fuente luminosa.

Para el cálculo se deben tener en cuenta solamente aquellas radiaciones cuya longitud de onda se encuentran por encima de los 290 nm. El refrigerante de vidrio Pyrex que rodea a la lámpara actúa de filtro para longitudes de onda menores a dicho valor.

Aunque B (cte. propia de la lámpara) no se conozca, teniendo en cuenta la distribución de las energías en función de la longitud de onda, se puede aplicar una fórmula que permite

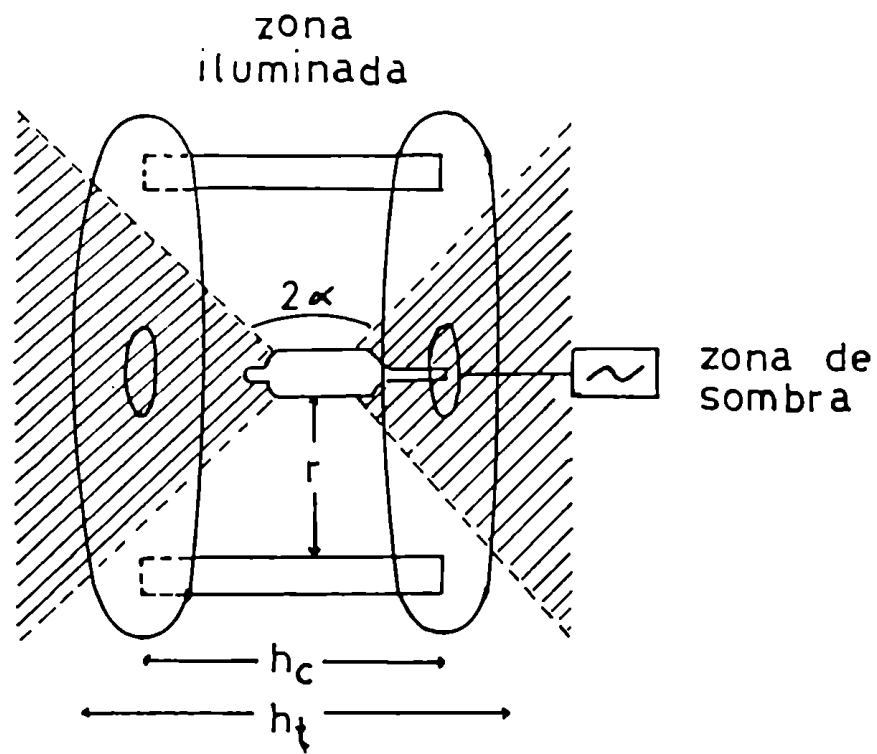


Figura Nº 5.7.

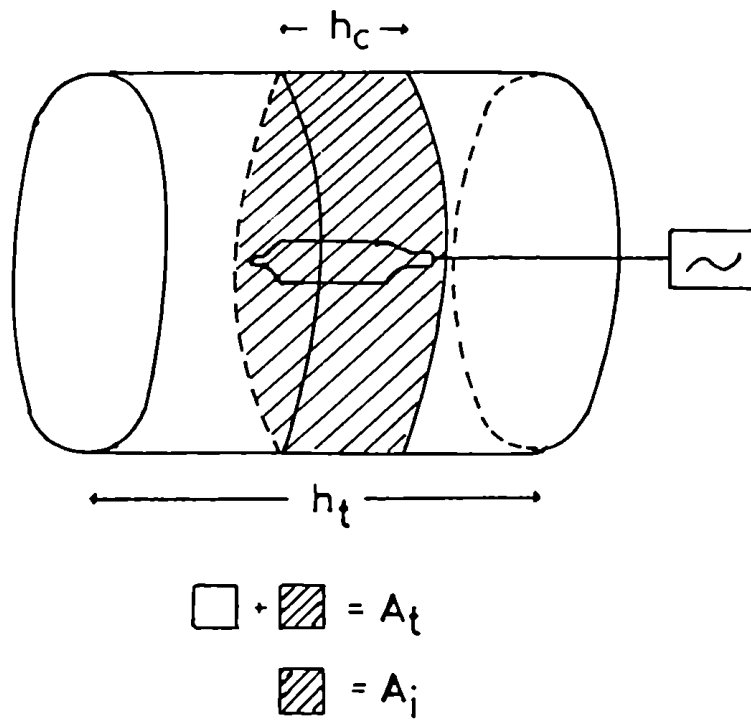


Figura Nº 5.8.

calcular la energía para las distintas posiciones en que pueden estar ubicadas las cubetas en la Rueda de Irradiación Múltiple.

La ecuación utilizada fue:

$$\frac{E_t}{A_t} = \frac{E_i}{A_i} \quad (1)$$

E_t = Energía total entregada por la lámpara.

E_i = Energía incidente sobre la cubeta.

A_t = Área total en la cual se distribuye E_t y que varía en función de r (distancia lámpara-cubeta) (Figura Nº 5.8).

A_i = Área delimitada por la revolución de la cubeta y que forma parte de A_t (Figura Nº 5.8).

El área de un cilindro se calcula mediante la expresión

$$A = 2 \pi r h$$

r = radio que toma los valores 4, 6.5, 9 y 11,5 cm.

h = altura, se calcula de la expresión.

$$h = 2 \cdot r \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{Figura Nº 5.7})$$

α está tomado en función de una apreciación visual, de la forma en que se distribuye mayoritariamente la radiación proveniente de la lámpara. Por lo tanto el valor establecido para α debe tomarse como una aproximación.

Entonces: $h_t = 2 r_i \operatorname{tg} \alpha$ donde r_i (4, 6.5, 9 y 11.5 cm)

$$A_t = 2 \pi r_i h_t \quad (2)$$

$$A_i = 2 \pi r_i hc \quad (3) \quad hc = \text{cte.} = 4 \text{ cm} = \text{altura de la cubeta}$$

$$[E] = \text{cal/seg}$$

$$[A] = \text{cm}^2$$

Entonces conociendo E_t , A_i y A_t se reemplaza en la ecuación (1) y se obtiene E_i (la energía que incide sobre las cubetas por unidad de tiempo).

Si se desea obtener este valor por unidad de superficie, se divide por A_i . Las unidades resultantes son entonces:

$$\text{cal} / \text{cm}^2 \text{ seg}$$

Con las ecuaciones (2) y (3) y teniendo en cuenta que $\alpha = 52^\circ$ (Figura Nº 5.7), se confeccionó para el caso de la lámpara Philips HPK 125 W la siguiente tabla de valores (Tabla Nº 5.1).

Posición de la cubeta respecto al centro.	r(cm)	ht(cm)	A_t (cm ²)	A_i (cm ²)
1	4	10,2	256	100
2	6,5	16,6	678	163
3	9	23,0	1.300	226
4	11,5	29,4	2.124	189

Tabla Nº 5.1.

La energía total entregada por la lámpara se calculó con los datos provistos por el fabricante. Esto se visualiza en la Figura Nº 5.9.

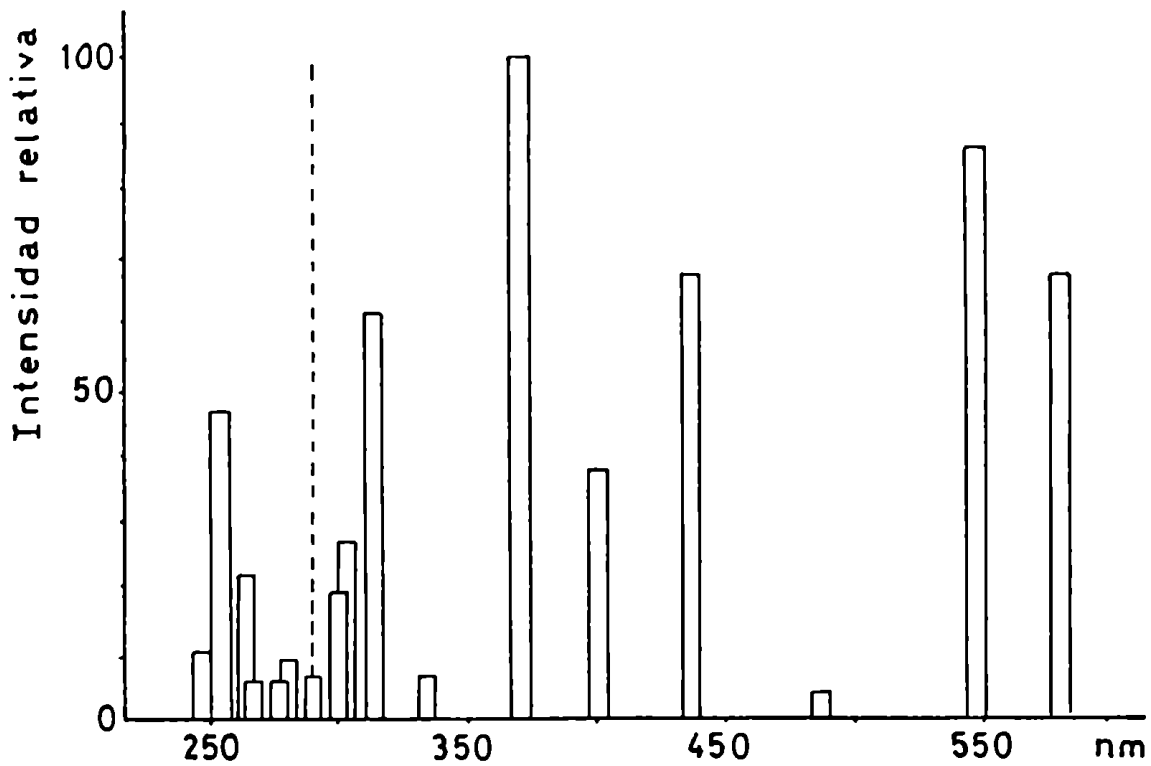


Figura Nº 5.9. Espectro de una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, Philips HPK 125 W. La línea discontinua señala, a los 290 nm, la acción filtrante del refrigerante de vidrio Pyrex con que se recubrió la lámpara. Para el cálculo de E_t se suman las energías de las bandas por encima de los 290 nm.

$$E_t = 8,7 \text{ vatios (Región 290-315 nm)} + 7,8 \text{ vatios (Región 315-400 nm)} + 14,9 \text{ vatios (Región 400-600 nm)} =$$

$$= 31,4 \text{ vatios} = 7.5 \text{ cal/seg ya que } 4,187 \text{ vatios} = 1 \text{ cal/seg}$$

$$E_t = 7.5 \text{ cal/seg}$$

Utilizando este dato y los proporcionados por la Tabla Nº 5.2, podemos obtener, mediante la ecuación.

$$\frac{E_t}{A_t} = \frac{E_i}{A_i} \quad (1)$$

las E_i correspondientes a las distintas distancias. En la Tabla Nº 5.2 se presentan estos valores.

Posición	Distancia (cm)	E_i (cal/cm ² . día)	$E_i = \text{cal/cm}^2 \cdot \text{h}$
1	4	2.531	105,5
2	6,5	950	39,6
3	9	498	20,75
4	11,5	305	12,7

Tabla Nº 5.2

En la Figura Nº 5.10 está representada la energía (E_i) en función de la distancia, con datos de la Tabla Nº 5.2.

Aplicando a las experiencias que se realizan con el sistema de irradiación desarrollado, los valores $E_i = f(d)$ representan "energías ofrecidas" o "energías presentes" en las superficies de las cubetas que giran alrededor de la fuente de luz, a una distancia d .

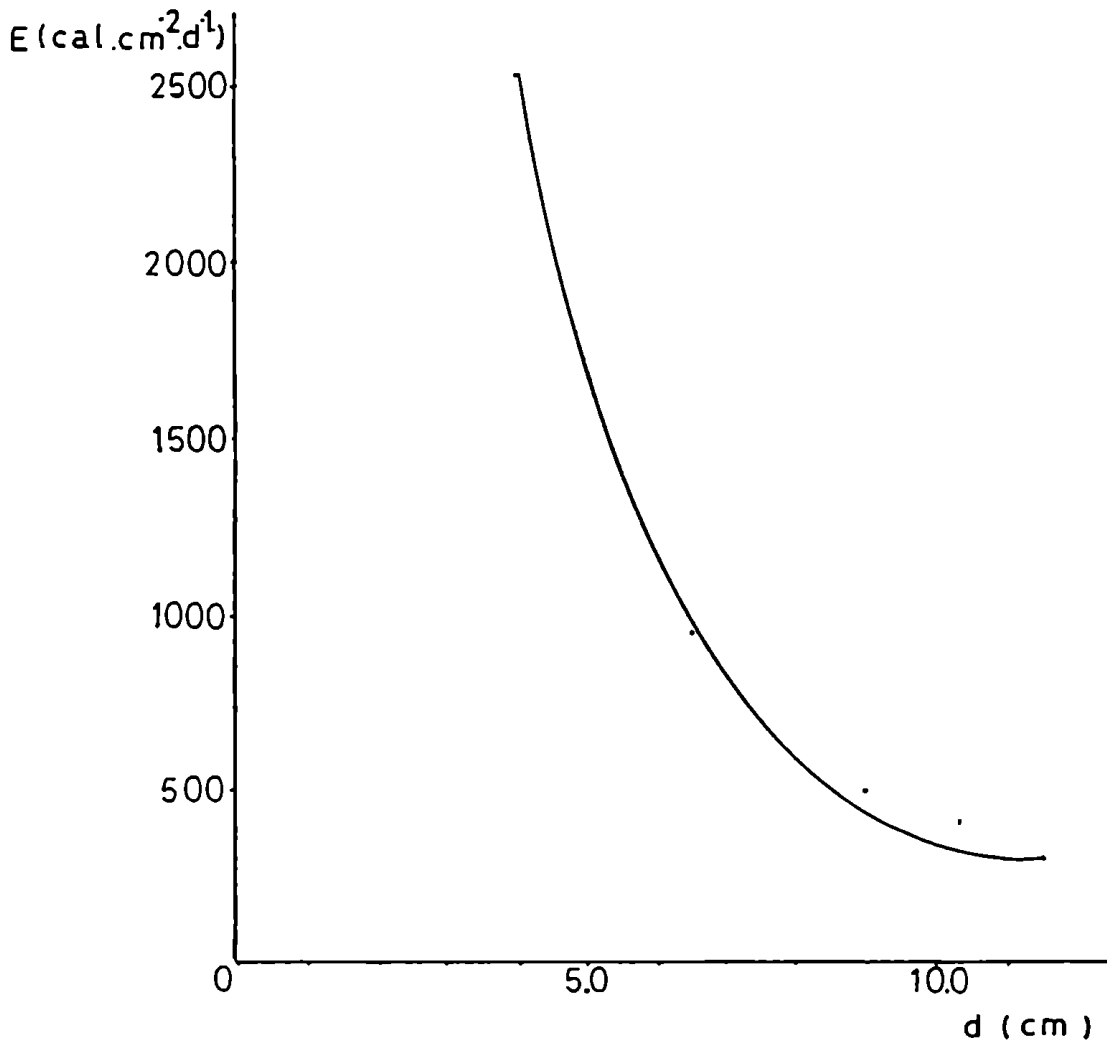


Figura № 5.10.

5.3. Evaluación de la utilidad de la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.3.1. Elección de un sistema adsorbato-adsorbente adecuado para la evaluación de los parámetros propios del equipo.

5.3.1.1. Aldrin (adsorbato).

Para evaluar la utilidad del dispositivo diseñado, se creyó conveniente utilizar sustancias de comportamiento fotoquímico conocido y que a su vez posean una persistencia parecida a la que suelen tener los compuestos de interés ecotoxicológico evaluables por intermedio de un sistema experimental como el descrito. La sustancia a irradiar que se seleccionó fue Aldrin, por cumplir con estos requisitos.

5.3.1.2. Sílicagel (adsorbente).

El adsorbente debía ser un material del cual se tuviera buena información respecto a la constitución de su superficie y de propiedades uniformes.

El adsorbente utilizado fue sílicagel de alta pureza para uso cromatográfico, por ser un material de elevado poder de adsorción, con una distribución de tamaño de partículas perfectamente fijado y propiedades fisicoquímicas conocidas.

5.3.1.3. Combinación Aldrin - Sílicagel.

La combinación Aldrin-Sílicagel ya había sido empleada

en anteriores estudios en fase adsorbida (24, 26, 27), por lo que resultó especialmente adecuada para evaluación del dispositivo experimental diseñado.

5.3.1.4. Fijación del Aldrin sobre sílicagel.

Usando una adecuada relación de adsorbato-adsorbente, se puede suponer una dispersión constante, aproximadamente monomolecular del adsorbato (sustancia en estudio) sobre la superficie del adsorbente (soporte).

Mediante distribuciones monomoleculares sobre los soportes sólidos, se logra la máxima eficiencia en transformaciones influenciadas por superficies, ya que todas las moléculas se encuentran afectadas por las fuerzas de adsorción. Mediante esta distribución se posibilita asimismo, un óptimo contacto del adsorbato con gases reactivos, como por ejemplo el oxígeno.

Clásicamente, se utilizan dos procedimientos de adsorción de sustancias orgánicas sobre soportes pulverulentos. Por mezclado de la sustancia en estado sólido (26, 27) con el adsorbente o bien en forma de solución en un solvente apropiado y posterior evaporación cuidadosa y exhaustiva del mismo (25, 28).

Para las experiencias con Aldrin se decidió utilizar la forma sólido-sólido (adsorbato: adsorbente, 1 mgr: 1gr), ya que de esta manera se evita que restos del solvente, no eliminables durante el proceso de evaporación, puedan actuar en las reacciones de superficie, como eventuales sensibiliza-

dores, alterando eventualmente el mecanismo de las reacciones en estudio.

También se trabajó sobre la base que las moléculas de Aldrin se encontraban realmente adsorbidas sobre los sitios activos de la sílicagel, lo cual fue demostrado anteriormente (18). La experiencia consistió en lo siguiente: se tomaron dos recipientes herméticos, conteniendo uno de ellos Aldrin adsorbido sobre sílicagel y el otro sólo sílicagel. Se saturaron los dos recipientes con CO_2 y a continuación se hizo pasar una corriente de N_2 por dichos recipientes.

La corriente de N_2 se hizo circular por un analizador de CO_2 y se obtuvieron dos tipos de picos, para cada caso (Figura Nº 5.11).

La diferencia entre la forma de los picos se debe al hecho de que para (A) los sitios activos de la sílicagel no se encuentran ocupados y entonces éstos tienden a retener el CO_2 . Como en (B) muchos de estos sitios se encuentran ocupados por la sustancia, queda entonces restringida la capacidad de retener el CO_2 .

5.3.2. Irradiación de Aldrin sobre sílicagel.

Al diseñar la Rueda de Irradiación Múltiple se pensó en la posibilidad de estudiar la influencia de la energía lumínica sobre los cambios fotoquímicos presumiblemente observables en las sustancias irradiadas.

Para tal propósito se realizaron irradiaciones semana-

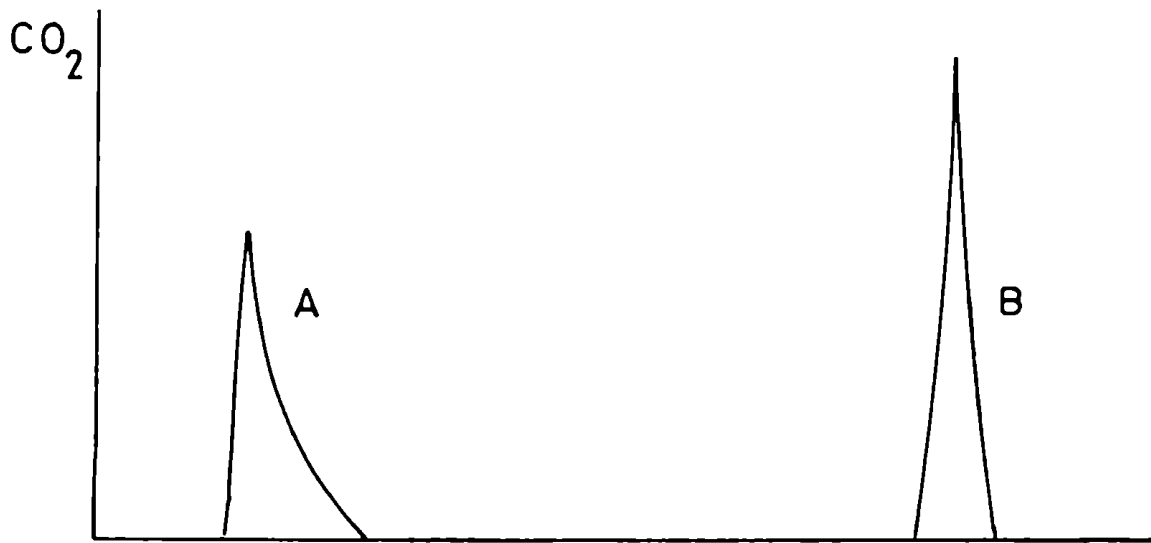


Figura Nº 5.11. Picos de CO_2 eluidos de los recipientes conteniendo (A) sílicagel tal cual y (B) sílicagel con sustancia adsorbida.

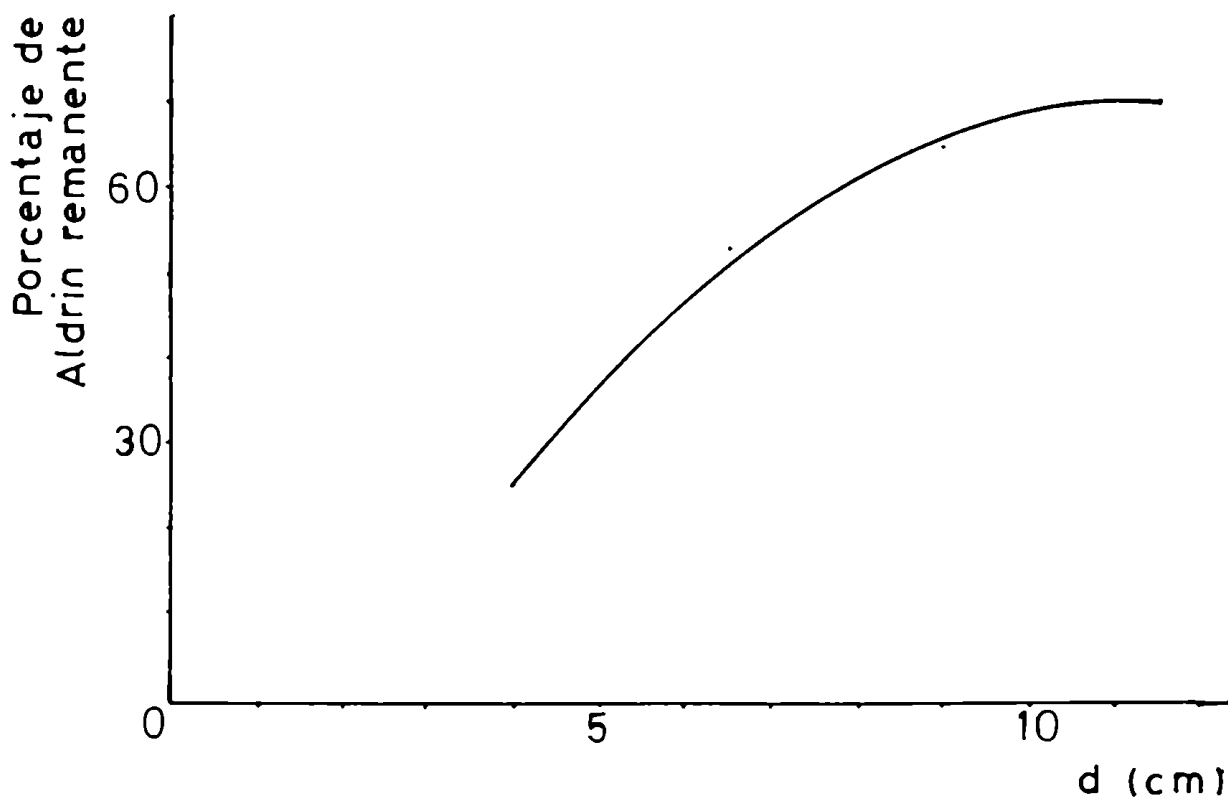


Figura Nº 5.12.

les de Aldrin adsorbido sobre sílicagel, para cada una de las cuatro distancias de la Rueda al centro (4, 6.5, 9 y 11.5 cm), empleando la lámpara de vapor de mercurio en el interior del refrigerante de Pyrex.

5.3.2.1. Desaparición de Aldrin en función de la distancia a la lámpara.

Los resultados semanales obtenidos (para cada distancia) son los que están representados en la Figura Nº 5.12.

De acuerdo a la misma se observa que a medida que nos alejamos de la fuente (centro de la Rueda), la cantidad de Aldrin remanente, luego de una semana de irradiación, es mayor. Esto es consecuencia de que, a medida que nos alejamos de la lámpara, la energía que llega a las cubetas va disminuyendo en función de la distancia que separa a las mismas de la fuente luminosa, de acuerdo a lo indicado en 5.2.2.3.

A la menor distancia (4 cm), la desaparición del producto de partida corresponde al 75% y para la mayor (11.5 cm) el 30%.

5.3.2.2. Desaparición de Aldrin en función del tiempo y la distancia a la lámpara.

Con los datos diarios obtenidos de la experiencia citada anteriormente se construyeron cuatro curvas (Figura Nº5.13). (Curva 1: distancia 4 cm, curva 2: distancia 6.5 cm, curva 3: distancia 9cm y curva 4: distancia 11.5 cm).

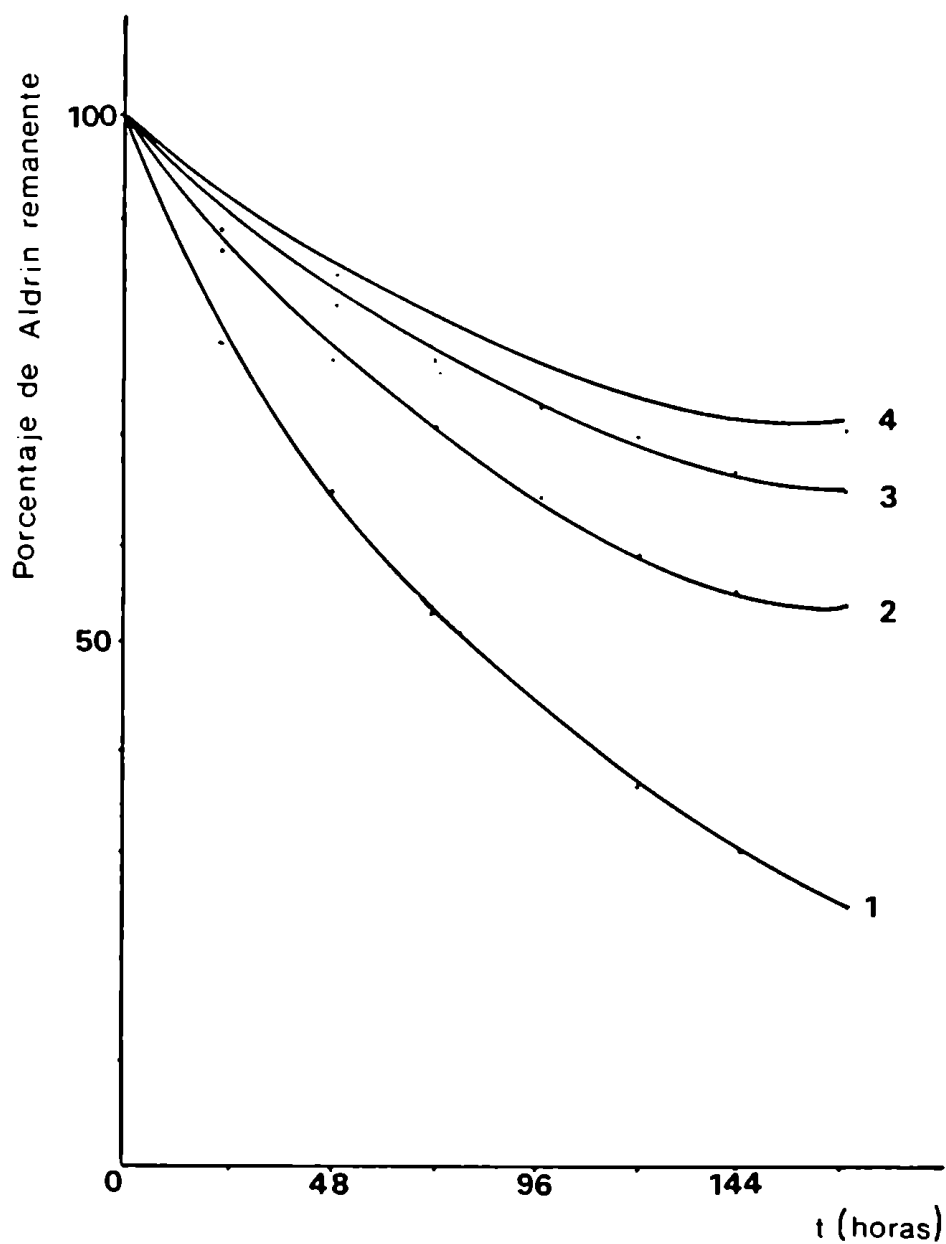


Figura Nº 5.13. Aldrin adsorbido sobre sílicagel, irradiado durante una semana con lámpara. Curva 1: distancia = 4 cm; curva 2: $d = 6,5$ cm; curva 3: $d = 9$ cm y curva 4: $d = 11,5$ cm.

5.3.2.3. Desaparición de Aldrin en función de la energía.

Con los datos de la misma experiencia y las energías diarias calculadas en la sección 5.2.2.3. se construyó la Figura Nº 5.14.

La familia de curvas obtenidas es de utilidad práctica:

1) para predecir mediante interpolaciones gráficas la duración de ensayos, para obtener degradaciones deseadas con energías prefijadas, lo cual está ejemplificado por la siguiente situación hipotética: Se desea saber cuánto tiempo durará un ensayo en el cual se quiere obtener una desaparición del 40% del Aldrin aplicado. Mediante la intersección de las rectas perpendiculares a los ejes respectivos se puede localizar la curva de tiempo constante, que en este caso representa: cinco días. Es decir, para obtener una desaparición del 40% de Aldrin, con una energía de $900 \text{ cal/cm}^2 \text{ día}$, se necesitan cinco días (Figura Nº 5.14, Ej. 1).

2) Dada una energía prefijada, qué magnitud de degradación es de esperar en un tiempo predeterminado? Ejemplo: Trabajando con $450 \text{ cal/cm}^2 \text{ día}$, durante un día, se espera obtener una desaparición de Aldrin del 10% (Figura Nº 5.14, Ej. 2).

Las curvas de la Figura Nº 5.14, al igual que las anteriores Nº 5.12 y 5.13 son de valor semiempírico. Esto significa que si bien reflejan cualitativamente lo esperado por la teoría, la forma y tendencia de las mismas se ven influenciadas no sólo por la interacción radiación - sustancia - ad-

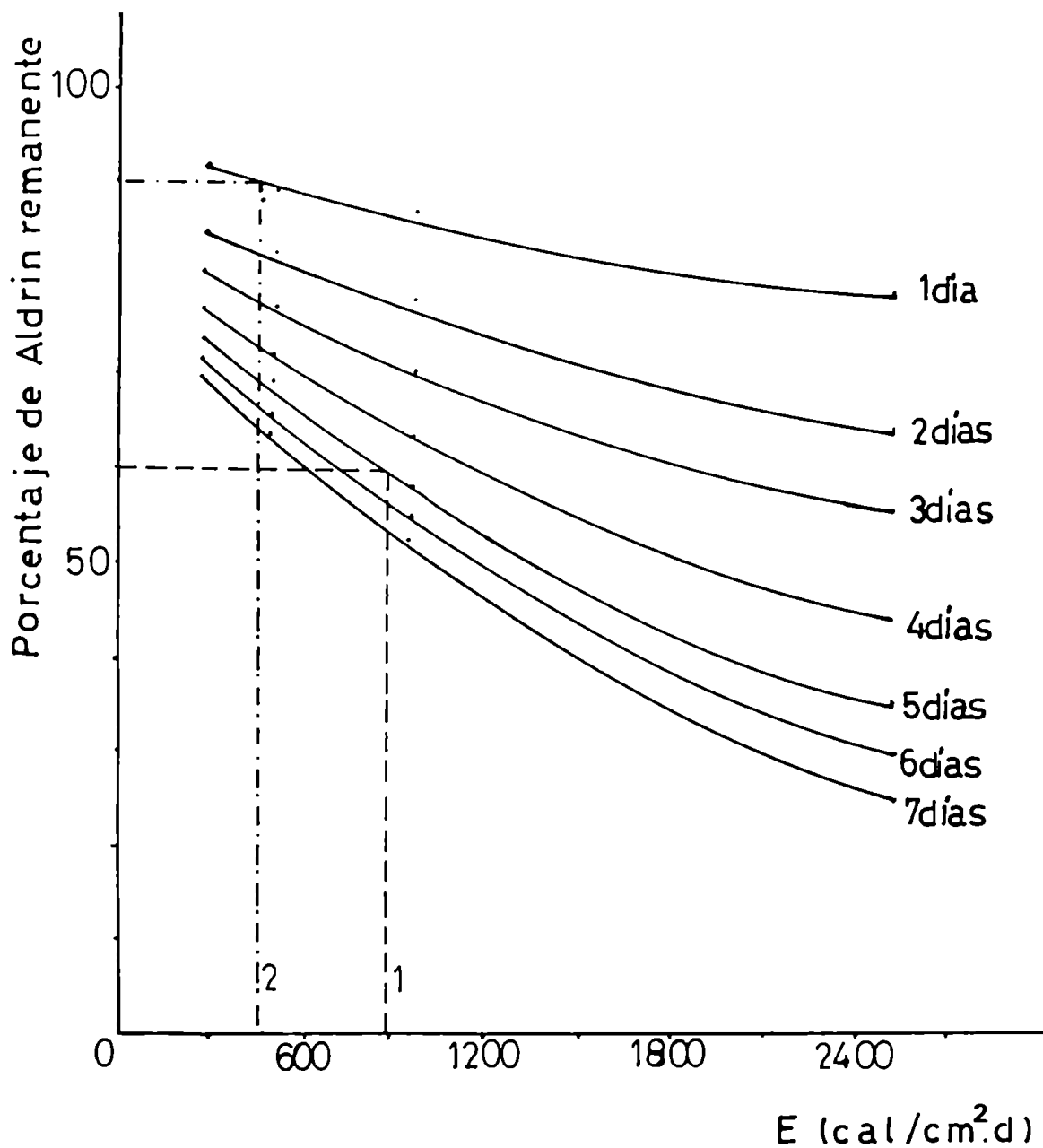


Figura Nº 5.14. Porcentaje de Aldrin remanente en función de la energía. ($d=4$ cm, $E=2531$ cal/cm² día; $d=6,5$ cm: $E=950$ cal/cm² día; $d=9$ cm: $E=498$ cal/cm² día y $d=11,5$ cm: $E=305$ cal/cm² día).

sorbente, sino también por características mecánicas propias del aparato, difícilmente evaluables. Por ello, no son extensibles a otros diseños y son sólo utilizables en relación al dispositivo descrito en 5.2.2.1., con la Rueda rotando a 30 r.p.m., fuente luminosa HPK 125W, filtración Pyrex, etc.

Más adelante (5.4.3.1.) se precisarán más los detalles mecánicos que inciden sobre los resultados.

5.3.3. Irradiación comparada de algunos compuestos orgánicos a la luz solar simulada.

Otras sustancias estudiadas fueron: Lindano, Dieldrin y Atrazina. Se irradiaron sobre sílicagel, durante siete días y los resultados promedios obtenidos, respecto a los porcentajes de degradación son los que se presentan en la Tabla Nº 5.3. (También figura en esta tabla el dato correspondiente al Aldrin, irradiado en las mismas condiciones).

Sustancia	Porcentaje de degradación
Lindano	7 ± 2
Atrazina	13 ± 1
Dieldrin	25 ± 2
Aldrin	78 ± 3

Tabla Nº 5.3. Lindano, Atrazina, Dieldrin y Aldrin, irradiados siete días. Las cubetas se ubicaron en la menor distancia (4 cm) de la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.3.4. Degradación de Aldrin a la luz solar utilizando la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.3.4.1. Elección del lugar de irradiación.

Las irradiaciones a la luz solar fueron realizadas en la azotea de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pabellón II, Ciudad Universitaria, ubicada a $34^{\circ} 30'$ de latitud sur y a $58^{\circ} 30'$ de longitud este, a 50 metros sobre el nivel del mar. (Este lugar fue elegido por presentar condiciones óptimas para realizar el trabajo: área despejada, libre de sombras, cercanía al laboratorio, aire limpio).

5.3.4.2. Medición de la radiación solar incidente.

Para la cuantificación de la radiación solar incidente se utilizaron valores de radiación solar global diaria (Energía entregada por el sol, por día y por cm^2 de superficie).

Los datos referentes a la radiación solar global diaria, durante diciembre de 1981, período durante el cual se realizaron las irradiaciones al sol, fueron provistas por el Servicio Meteorológico Nacional, en el Observatorio Central Villa Ortúzar.

El sistema de medición empleado por dicho Servicio se basa en sensores bimetálicos (31, 33). El detector de este tipo de sensores es generalmente una pila termoeléctrica constituida por un sistema de metales diferentes cubiertos con

una lámina de metal ennegrecida. Toda la radiación es adsorbida por la lámina, transformándose la energía radiante en un aumento de temperatura, el cual es convertido en una diferencia de f.e.m. en el termopar. Este debe calibrarse con una fuente estándar de luz. Tiene la ventaja de que puede emplearse con luz de cualquier frecuencia.

5.3.4.3. Corrección de los valores de radiación.

Debido a que las experiencias fueron realizadas entre las 8 y las 18 de cada día, los datos de radiación solar global fueron corregidos, restando a la energía informada un 5%. La magnitud de la corrección corresponde según el Servicio Meteorológico Nacional a la radiación presente antes y después de poner en funcionamiento la Rueda de Irradiación.

5.3.4.4. Experiencia realizada.

Se expuso Aldrin adsorbido sobre sílicagel, durante diez días (10 horas diarias) al sol. Se construyó una curva con los resultados obtenidos (Figura Nº 5.15). La radiación solar global para este período fue de 7300 cal/cm^2 . Efectuada la corrección (resta del 5%), se obtuvo un valor de 6.935 cal/cm^2 .

5.3.5. Irradiación comparada de algunos compuestos orgánicos a la luz solar.

Otras sustancias estudiadas fueron: Lindano, Dieldrin

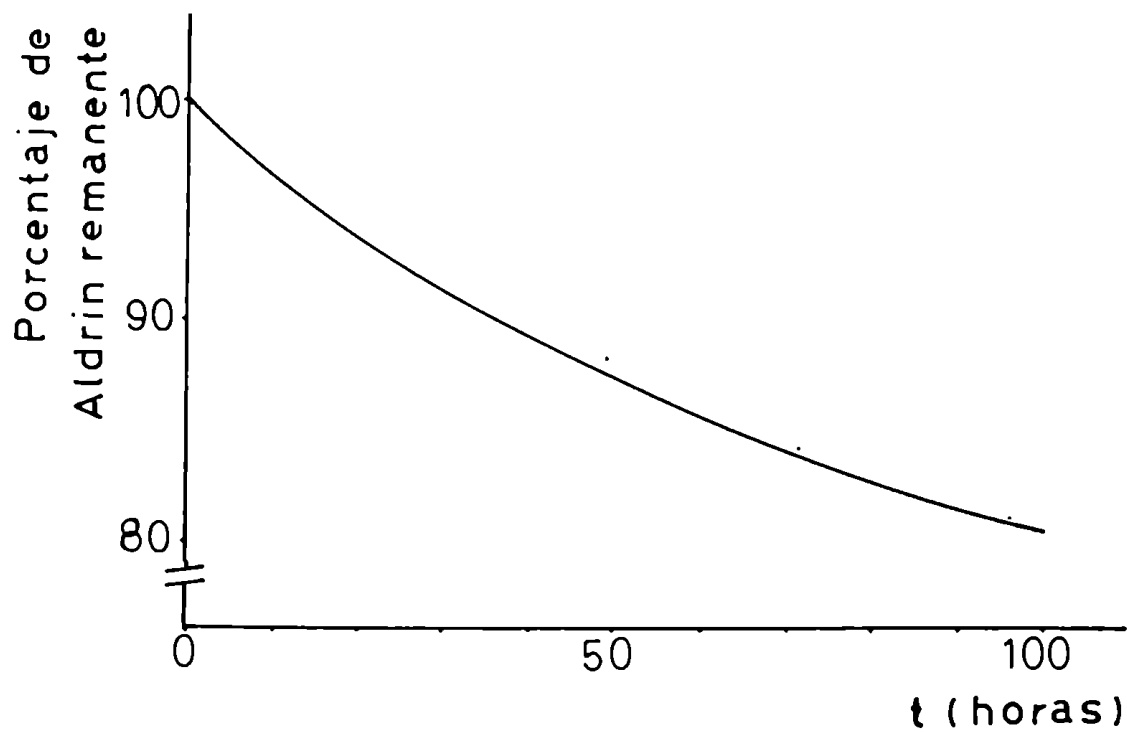


Figura Nº 5.15. Aldrin adsorbido sobre sílicagel, irradiado a la luz solar durante 100 horas.

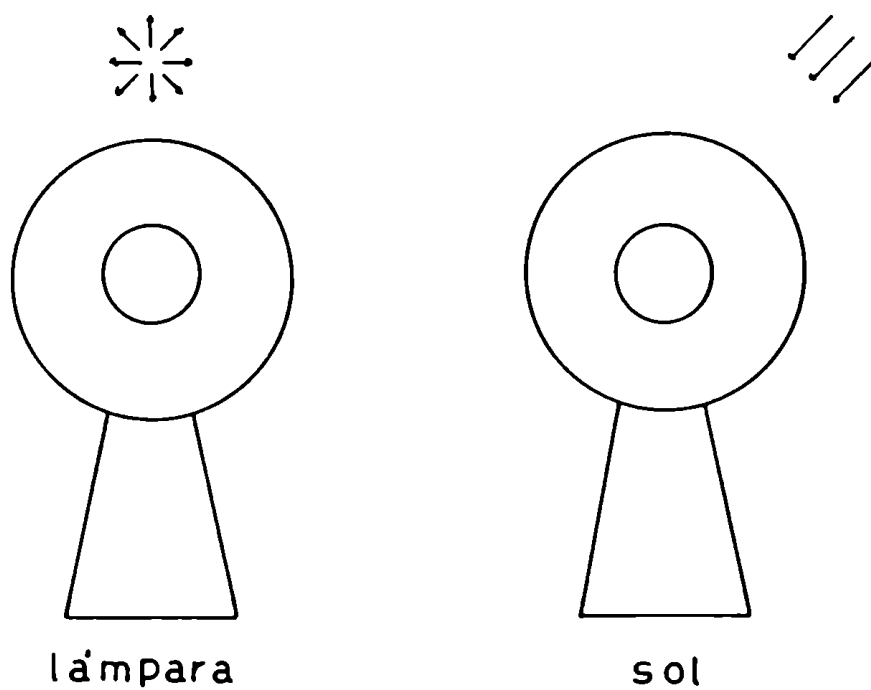


Figura Nº 5.16.

y Atrazina.

Se irradiaron sobre sílicagel, durante 100 horas y con una radiación solar global corregida de 6.600 cal/cm^2 . Los resultados promedios obtenidos se presentan en la Tabla Nº 5.4 (también figura en esta tabla el dato correspondiente al Aldrin, irradiado en las mismas condiciones).

Sustancia	% de degradación		
Lindano	3	±	1
Atrazina	6	±	1
Dieldrin	8	±	2
Aldrin	20	±	2

Tabla Nº 5.4. Lindano, Atrazina, Dieldrin y Aldrin irradiados 100 horas al sol. Las cubetas se ubicaron en la posición más alejada del centro (11.5 cm) de la Rueda de Irradiación Múltiple (R.I.M.)

5.4. Utilidad de la Rueda de Irradiación Múltiple (R.I.M.) para la extrapolación de irradiaciones de laboratorio a irradiaciones potenciales en la naturaleza. Significado ecotoxicológico de estos estudios.

5.4.1. Comparación de las degradaciones solares y de laboratorio.

5.4.1.1. Diferencias en la posición de la fuente luminosa.

La radiación no incide en forma similar cuando se irradia con lámpara o cuando se expone al sol. De la Figura Nº 5.16 podemos ver cómo incide la radiación sobre las cubetas en ambos casos.

De la figura se desprende que cuando se emplea la lámpara hay un mayor aprovechamiento de la radiación incidente por unidad de tiempo. Esto trae como consecuencia, diferencias en las velocidades de degradación medidas en ambos casos, aún dándose la situación teórica de una irradiación con energía ofrecida equivalente.

5.4.1.2. Comparación de las curvas de degradación de laboratorio con la del sol.

En la Figura Nº 5.17 se presentan conjuntamente las curvas de degradación de Aldrin irradiado al sol y con la lámpara de vapor de mercurio.

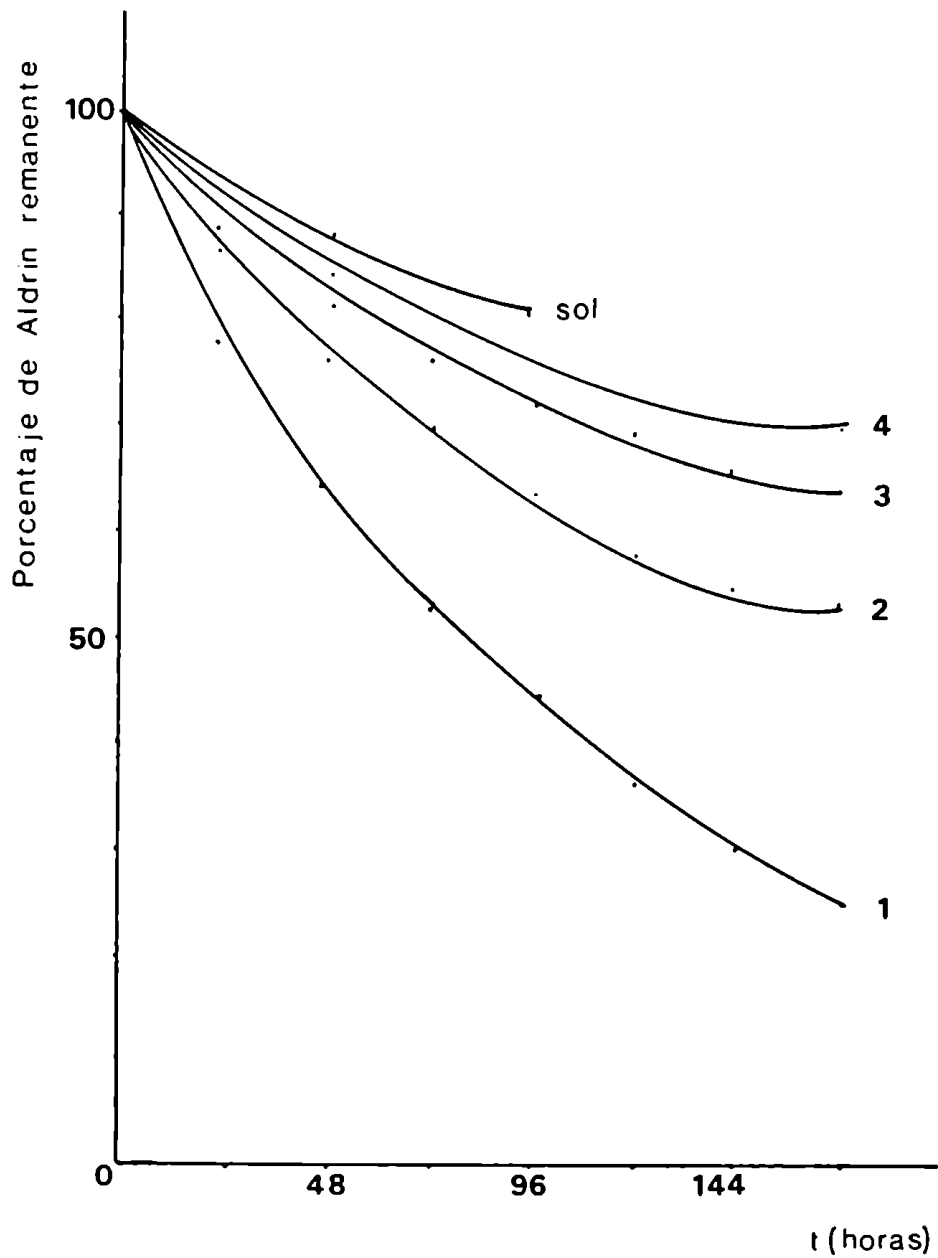


Figura Nº 5.17. Aldrin adsorbido sobre sílicagel, irradiado durante 168 horas con lámpara: curva 1: $d = 4$ cm; curva 2: $d = 6,5$ cm; curva 3: $d = 9$ cm y curva 4: $d = 11,5$ cm. Aldrin adsorbido sobre sílicagel irradiado durante 100 horas al sol: curva sol: cubetas alojadas a la distancia de 11,5 cm del centro de la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.4.1.3. Distribución comparada de productos de degradación.

Dentro de las transformaciones fotoquímicas que sufre el Aldrin adsorbido sobre sílicagel al ser irradiado, se encuentra la formación de Dieldrin. En la Figura Nº 5.18 se presenta paralelamente la degradación de Aldrin irradiado con lámpara y sol y la aparición de Dieldrin como principal fotoproducto estable en estas condiciones.

Se observa que si tomamos, por ejemplo, un mínimo % de Aldrin remanente para ambas irradiaciones (por ejemplo el que correspondería a la línea de puntos A - B), paralelos al eje de las ordenadas hasta interceptar las curvas de Dieldrin para ambos casos (\overline{AC} y \overline{BD}), se ve que: independientemente del tiempo en que se produzcan las desapariciones y apariciones de reactivos y productos, para un mismo porcentaje de remanente de Aldrin (con lámpara o sol) se forma una misma cantidad de Dieldrin (con lámpara o sol) (línea de puntos \overline{CD}). Esto nos indica que, a medida que transcurre la reacción fotoquímica, la distribución de productos es similar en ambos casos, lo cual es una prueba de la buena simulación de luz solar con lámpara de mercurio de alta presión.

Esto pudo ser confirmado, irradiado Aldrin y Dieldrin con lámpara durante tiempos cercanos a los que resultan de la interpolación descrita más arriba. Se comprobó que la predicción se cumplía, como lo indica la Tabla 5.5.

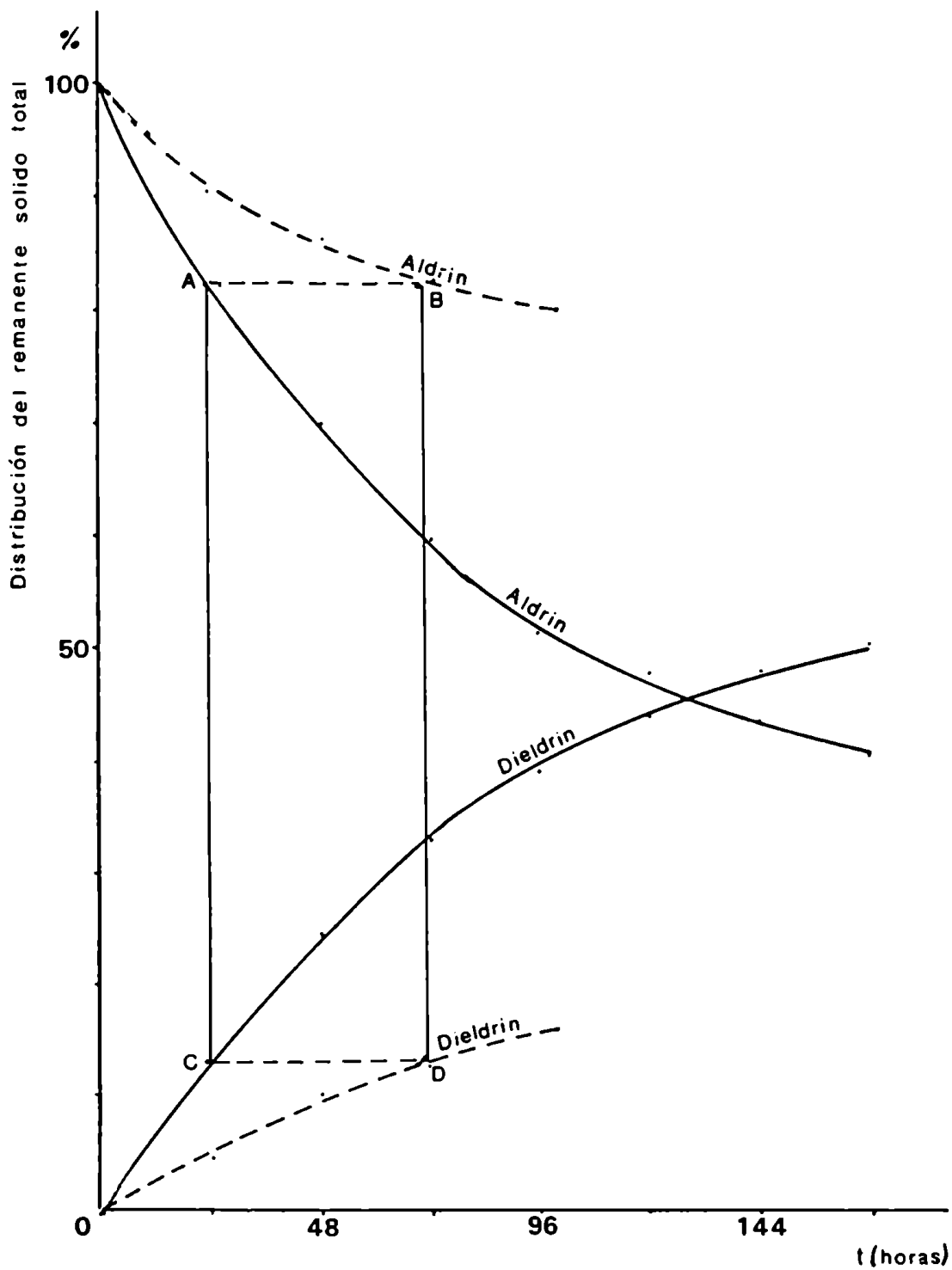


Figura Nº 5.18. Aldrin adsorbido sobre sílicagel:
---- irradiado al sol; — irradiado con lámpara.

Tiempos (hs)	% de degradación	
	Aldrin	Dieldrin
10	17	7
20	19	7
22	21	8
24	22	8.5

Tabla Nº 5.5. Aldrin y Dieldrin irradiados en la posición más próxima al centro de la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.4.2. Predicción del comportamiento fotolítico de Aldrin sobre sílicagel a la luz solar en base a datos de laboratorio.

Habiéndose demostrado la equivalencia en cuanto a sus efectos fotoquímicos sobre Aldrin, de las fuentes natural (sol) y artificial (HPK Philips 125 W, Pyrex), se presentaba ahora el problema de encontrar una vinculación cuantitativa entre ambas irradiaciones. Es decir, existiendo por ejemplo un resultado de degradación (o transformación) en laboratorio (energía de lámpara, tiempo y porcentaje de transformación conocidos), de qué forma sería posible vincular este evento con alguna situación "natural", es decir, con un dato de radiación solar típico.

También se podría dar el caso de una degradación fotoquímica "natural" conocida y la necesidad de reproducir esta degradación en laboratorio en un tiempo mucho menor, guardando sin embargo las características "naturales" de la transformación.

La comparación directa de los datos de energías disponibles de ambas fuentes (sol y lámpara) no se puede efectuar, ya que en la práctica no son seleccionables las bandas de longitud de ondas "activas" para las transformaciones que tienen lugar. Al no poder seleccionar las bandas activas, no es posible realizar los cálculos de energía respectivas.

Asimismo se puede ver que la transformación de Aldrin en el equipo diseñado para el presente trabajo no guarda la relación energía - degradación esperada para sistemas gaseosos y (o) líquidos diluïdos, ya que se trata de un sistema heterogéneo, influenciado por variables físico-mecánicas difícilmente evaluables.

Todo ello dificulta la predicción simple del comportamiento de la sustancia en la naturaleza (sol) en base a datos experimentales de laboratorio (lámpara) y viceversa.

Si bien en las secciones 5.3.2.3., 5.4.1.2. y 5.4.1.3. se presenta material útil para la discusión de esta temática, se considera conveniente efectuar previamente un tratamiento cinético de los datos de degradación de Aldrin y un análisis del efecto del movimiento sobre dicha degradación.

5.4.2.1. Conclusiones provisionarias en base a los datos disponibles.

Para justificar la dualidad de fuentes luminosas empleadas (lámpara o sol), era de gran interés, el poder relacionar los datos experimentales obtenidos en cada caso.

Dados los porcentajes de Aldrin remanente en función del tiempo, para las distintas irradiaciones, siguiendo un tratamiento estadístico (ver sección 4.7), se hallaron de las curvas, las correspondientes ecuaciones (Figura Nº 5.17).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Curva 1: responde a una ecuación de tipo exponencial:

$$y = a \cdot e^{bx} \quad \text{donde } a = 96,35 \text{ y } b = -8,13 \times 10^{-3}$$

Curva 2: exponencial $a = 94,82$ $b = -3,81 \times 10^{-3}$

Curva 3: exponencial $a = 95,11$ $b = -2,58 \times 10^{-3}$

Curva 4: exponencial $a = 95,97$ $b = -2,11 \times 10^{-3}$

Curva Sol: exponencial $a = 98,80$ $b = -2,18 \times 10^{-3}$

Mediante la utilización de estas ecuaciones se pueden hallar los tiempos que corresponden a degradaciones iguales en las distintas posiciones y condiciones (luz solar o lámpara).

Empleando la ecuación:

$$\frac{E_t}{A_t} = \frac{E_i}{A_i}$$

y los datos suministrados por el Servicio Meteorológico Na-

cional, se trató de relacionar un dado porcentaje de Aldrin remanente con una determinada energía incidente, independientemente de la posición (o sea de la distancia a la fuente luminosa). Por ejemplo, para un 80% de remanente de Aldrin, se puede construir la Tabla Nº 5.6.

Curva	Tiempo de irradiación (horas)	Energía incidente (cal/cm ²)
1	23	2.427
2	45	1.782
3	67	1.390
4	86	1.092
sol	100	6.935 ^x

Tabla Nº 5.6 80% de Aldrin remanente. Curva 1,2,3,4 y sol correspondientes a la Figura Nº 5.17.

^x Ver sección 5.3.4.

De la Tabla Nº 5.6 se observa que para un mismo remanente de Aldrin (80%), las energías incidentes, correspondientes a las distintas posiciones de las cubetas en la Rueda de Irradiación Múltiple, difieren lo cual surge también del análisis de la Figura Nº 5.14.

Por lo que se advierte, no se encuentra una relación directa entre la energía incidente y la desaparición del

Aldrin, notando que la degradación del mismo depende además de otros factores.

Se evidenció que la degradación dependía también de la distancia a la fuente, para una misma energía integrada en función del tiempo.

Dada la geometría del equipo, el funcionamiento y el carácter heterogéneo de la mezcla irradiada, el sistema se comporta de manera distinta que en el caso ideal, como podría ser el de un sistema gaseoso o líquido homogéneo diluído, en los cuales las moléculas reciben en todo momento la radiación incidente por igual.

5.4.2.2. Influencia del movimiento sobre la degradación.

Debido a las características del sistema, en todo momento, sólo una cantidad limitada de moléculas adsorbidas sobre partículas están expuestas a la radiación, dependiendo esta cantidad de varios factores, como por ejemplo: velocidad de movimiento de las partículas, opacidad del adsorbente, etc.

De la Tabla Nº 5.6 se ve que para un mismo valor de remanente de Aldrin (para el ejemplo: 80%), la energía incidente es menor para la posición más alejada del centro (11.5cm) que para la posición más próxima al mismo (4 cm), lo que estaría evidenciando un mayor aprovechamiento de la energía incidente en un caso que en el otro.

Si se hace girar un disco, los puntos más alejados del centro giran a una velocidad mayor que aquellos que se encuen-

tran próximos al centro. Esto mismo ocurre en la Rueda de Irradiación Múltiple, como se desprende de la Figura Nº 5.19.

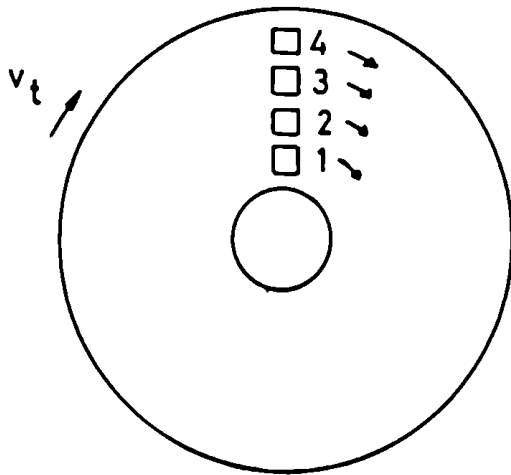


Figura Nº 5.19.

v_t = velocidad tangencial.

$v_t = w \cdot r$.

w = velocidad angular.

$w = 2 \pi \nu$

ν = frecuencia = 0.5 seg^{-1}

(0.5 revoluciones por segundo).

$w \quad \Pi \quad 3.14$

r = radio = 4, 6.5, 9 y 11,5cm

$v_{t_1} = 13 \text{ cm/seg.}; v_{t_2} = 20 \text{ cm/seg.}; v_{t_3} = 28 \text{ cm/seg.},$
 $v_{t_4} = 36 \text{ cm/seg.}$

Una mayor velocidad de giro redonda en un mayor movimiento de partículas dentro de la cubeta. Por lo tanto, cuanto más rápido sea este movimiento, más probabilidad tendrá cada molécula de Aldrin adsorbida, de ser irradiada. A velocidad infinita, es de suponer, que cada partícula de Aldrin adsorbida estará expuesta a la totalidad de la energía incidente y, por lo tanto, aprovechará el máximo de energía ofrecida.

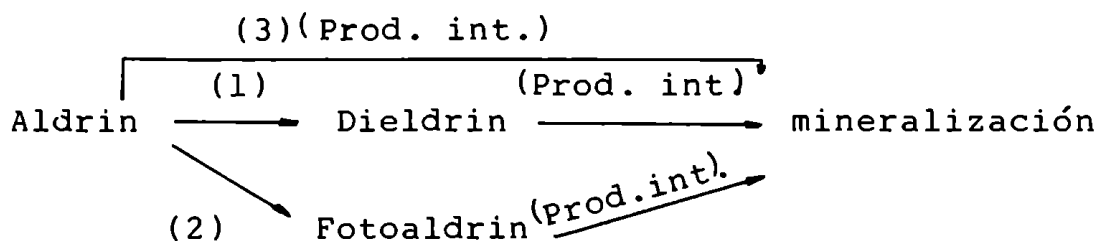
Esta tendencia se puede visualizar mediante una repre-

sentación gráfica del porcentaje de Aldrin remanente en función de la velocidad tangencial. (Figura Nº 5.20). Se obtienen familias de curvas, en las que a cada curva le corresponde un determinado valor de energía. Extrapolando a velocidades tangenciales infinitas, se puede estimar el máximo porcentaje de Aldrin remanente a obtener, a una dada energía.

5.4.2.3. Tratamiento cinético de los datos. Expresión de la velocidad de la reacción fotolítica. Cálculo de las constantes de velocidad.

Debido al hecho de no haberse encontrado una relación directa entre la energía ofrecida a las cubetas a distintas distancias y la velocidad de desaparición de Aldrin, se trató de encontrar otra forma de relacionar los porcentajes de degradación con los datos de energía calculados. Para ello se buscó una expresión cinética de velocidad de reacción de Aldrin con oxígeno, en presencia de luz, en base a datos experimentales.

Al ser irradiado en fase adsorbida, Aldrin se transforma según el siguiente esquema, que se describirá más adelante con mayor detalle.



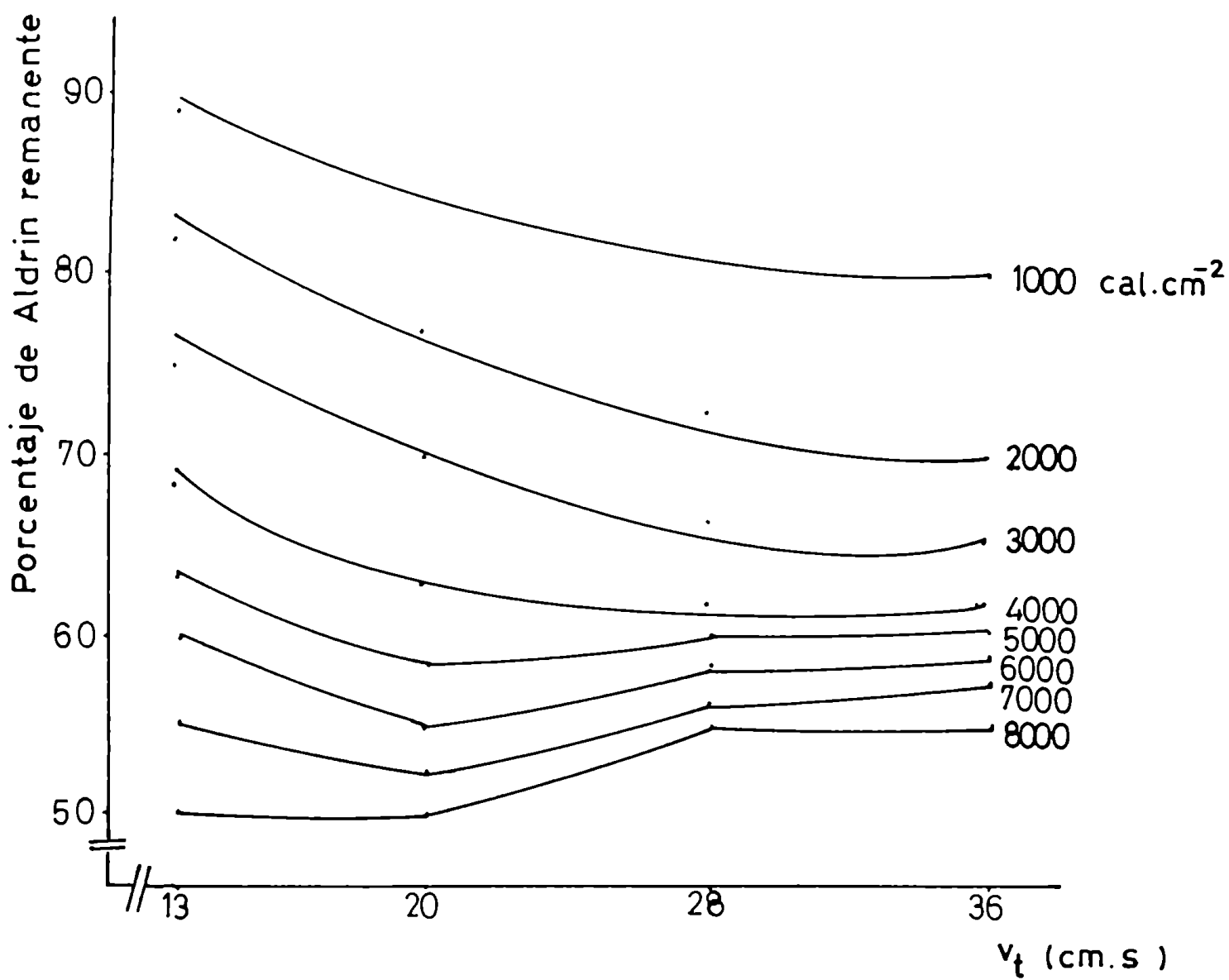
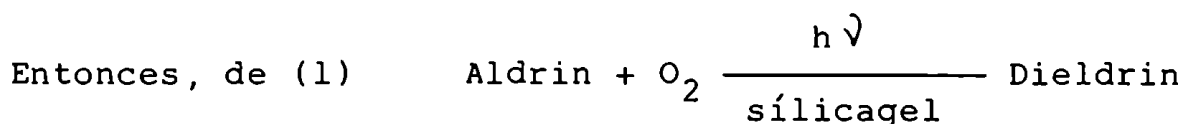


Figura Nº 5.20

Teniendo en cuenta que la reacción principal es la (1), ya que la (2) se produce en muy baja proporción y de (3) se carece de información, se consideró por lo tanto lícito para nuestros fines la simplificación que consiste en despreciar (2) y (3) frente a (1).



(El O₂ se encuentra en exceso con respecto al Aldrin).

La reacción corresponde a una cinética de primer orden (34) o pseudo primer orden; respecto de Aldrin tiene por lo tanto la forma

$$\frac{d [\text{Aldrin}]}{dt} = k [A] \quad \frac{d A}{[A]} = k \cdot dt$$

$$\int_{a=1}^x \frac{dA}{A} = k \int_{t=0}^t dt$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

a = concentración de Aldrin inicial = 1

x = Aldrin que reacciona al tiempo (t)

a-x = fracción de Aldrin remanente al tiempo (t) = $\frac{\% \text{ remanente}}{100}$

k = constante de velocidad de la reacción.

Por lo tanto $\ln \frac{1}{a-x} = kt$ $-\ln (a-x) = kt$

Graficando $-\ln(a-x)$ en función del tiempo (t), se obtuvieron rectas, con lo cual se confirmó el orden de reacción asumido (Figura Nº 5.21).

Los valores de las constantes de velocidad obtenidas de las pendientes fueron:

$$k_1 = 7,91 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

$$k_2 = 3,50 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

$$k_3 = 2,67 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

$$k_4 = 2,25 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

$$k_{\text{sol}} = 2,10 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

5.4.2.4. Búsqueda de una relación que vincule las constantes de velocidad con las energías ofrecidas, en analogía a reacciones térmicas.

Siguiendo el tratamiento cinético, se buscó una expresión matemática que relacione la constante de velocidad (k) con la energía ofrecida, para cada posición de las cubetas, por unidad de tiempo. (Para las irradiaciones efectuadas con lámpara). Se encontró una dependencia de la forma

$$k = K_1 e^{-K_2/E \text{ ofrecida}} \quad (A)$$

como se presenta en la Figura Nº 5.22, que presenta una analogía formal con la expresión de la constante de velocidad de reacción con la temperatura (34).

$$k = A \cdot e^{-E \cdot a / RT} \quad \text{Desarrollando (A)}$$

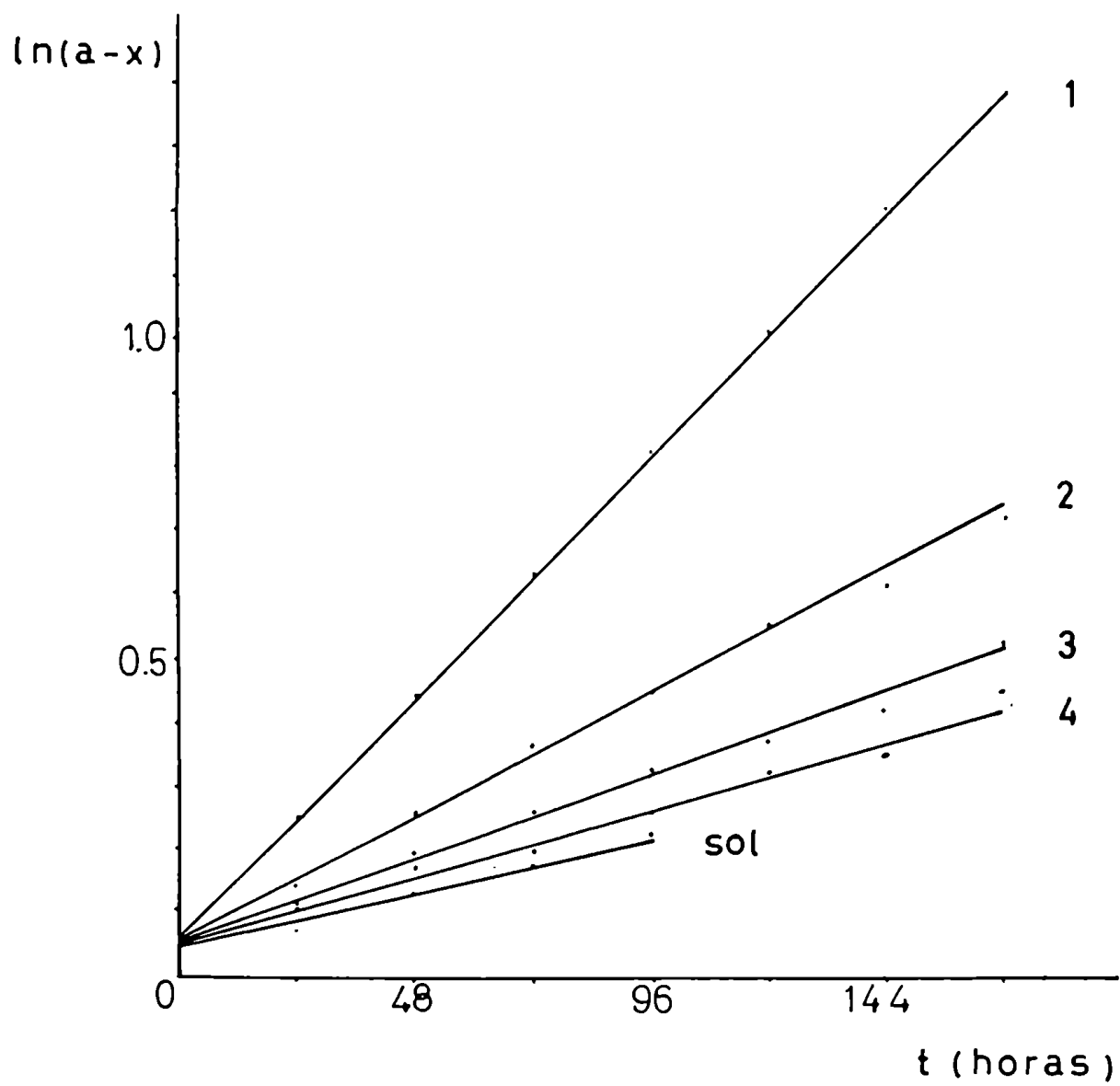


Figura Nº 5.21.

$$\log k = \log K_1 - \frac{K_2}{2,303 \cdot E_{\text{ofrecida}}}$$

$$\frac{1}{\log k} = \frac{1}{\log K_1} - \frac{2,303}{K_2} \cdot E_{\text{ofrecida}}$$

Se observa una dependencia del logaritmo de la constante de velocidad con la energía para las distintas posiciones de la Rueda de Irradiación Múltiple.

5.4.1.5. Significado y cálculo de una "Energía solar equivalente a la lámpara".

Sin entrar a analizar el significado de K_1 y K_2 (ecuación (A)), fue posible, mediante la utilización del gráfico representado en la Figura Nº 5.22, relacionar porcentajes de degradación con energías ofrecidas, independientemente del tiempo de irradiación.

Como la curva de degradación de Aldrin al sol, sobre sílicagel, también corresponde a una cinética de primer orden, se consideró lícito extrapolar a través de la relación de la constante de velocidad con la energía ofrecida, una "energía solar equivalente a la lámpara", que a su vez se corresponda con la energía total incidente (dato suministrado por el Servicio Meteorológico Nacional).

Esto se realizó trazando la perpendicular al eje de las energías, a partir de la intersección del valor $1/\log k$ con

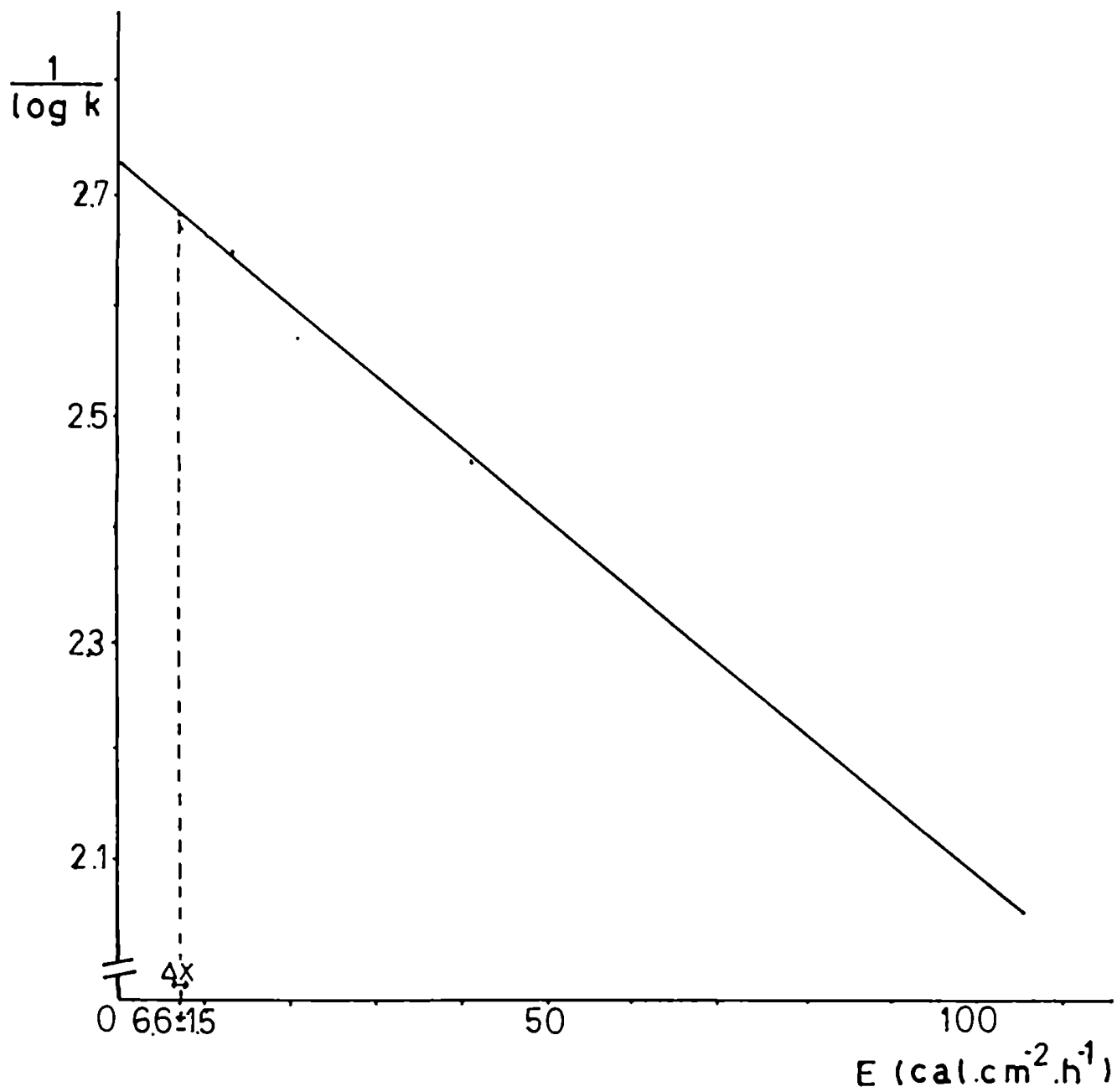


Figura Nº 5.22. Determinación gráfica de la "energía solar equivalente a la lámpara" para la irradiación solar de Aldrin sobre sílicagel, con una $k = 2,10 \times 10^{-3} \cdot h^{-1}$.

la recta extrapolada (Figura Nº 5.22).

Se halló que, para una irradiación correspondiente a una constante de velocidad $(k) = 2,10 \times 10^{-3} \text{h}^{-1}$ y una energía solar total de $69 \text{ cal.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$, una "energía solar equivalente a la lámpara" de $6,5 \pm 1,5 \text{ cal.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (El error se determinó por el método de propagación de errores, ver sección 4.7).

Comparando entonces la energía solar total (E_{ST}) con la "energía solar equivalente a la lámpara" (E_{SEL}) se obtuvo que

$$E_{SEL} \approx \frac{E_{ST}}{10}$$

O sea que de la energía solar global incidente (medida por el S.M.N.), un 10% es equivalente a la energía de una lámpara HPK 125 W (líneas comprendidas entre 290 y 600 nm), para este sistema de irradiación.

Es por ello que se decidió denominar a este 10% "energía solar equivalente a la lámpara". El origen de este porcentaje se debe, en parte, a que sólo una fracción de alta frecuencia de energía solar incidente (Figura 5.6, inciso 5.2.2.2) es aprovechada en la reacción.

En el factor de relación $f = E_{SEL}/E_{ST}$ se mide además el diseño del sistema de irradiación, ya que este factor se encuentra influenciado también por las distintas ubicaciones de las fuentes: a) luz de lámpara incidente desde el centro radialmente y b) sol, incidiendo desde arriba (Figura Nº 5.16). Esto afecta directamente el aprovechamiento de la energía disponible para la realización de la reacción fotoquímica.

Es de notar que la elección del ángulo α (sección 5.2.2.3.) influye en todos los datos, por cuanto condiciona el valor de B en la relación.

$$\frac{B}{d_i^2} = E_i$$

A los fines prácticos, cualquiera sea el valor de α estimado y (o) medido, el razonamiento anterior no pierde validez alguna, ya que el desarrollo del criterio de "energía solar equivalente" se realizó con el fin de relacionar datos característicos de irradiación solar (por ej., valores de energía solar suministrada por el S.M.N.) con características de fuentes luminosas sintéticas, destinadas a simular cuali y cuantitativamente al sol.

Los valores de energía de la radiación de la lámpara, que dependen de B y de d^2 deben ser calculados según un criterio coherente, para poder efectuar también una correlación coherente. Los valores de energía de lámpara definen en realidad parámetros experimentales que se deben ajustar para obtener la simulación de una "situación solar" prefijada.

5.4.2.6. Utilidad del factor de relación para la predicción de irradiaciones naturales en base a irradiaciones de laboratorio.

Para ejemplificar lo expresado al final de la sección 5.4.2.5. se describirán dos situaciones para las cuales es

de utilidad la relación

$$E_{SEL} \approx \frac{E_{ST}}{10}$$

A) Dada una sustancia orgánica X, se desea saber estimativamente cuál es su vida media (degradación del 50%) sobre un soporte (partículas) y en condiciones climáticas que corresponden a fines de la primavera / principios de verano, en la latitud correspondiente a la ciudad de Buenos Aires.

Para ello se decide irradiar en la Rueda de Irradiación Múltiple en posición 2, tomando muestras para el análisis a intervalos determinados. Habiéndose determinado en un tiempo t_{50} (horas) de irradiación, la desaparición de 50% de la sustancia aplicada, se calcula la energía relativa incidente en la cubeta.

$$E_{50\text{cm}^{-2}} = E_{\text{pos.2}} \text{cm}^{-2} \text{h}^{-1} \cdot t_{50}(\text{h}) = 40 \text{ cal. cm}^{-2} \cdot t_{50}(\text{h})$$

Si $E_{50\text{cm}^{-2}} = E_{ST}/10 = E_{(2)} \cdot t_{50}$, entonces

$$E_{ST} = 10 \times E_{(2)} \times t_{50}$$

Suponiendo un $t_{50(2)} = 120 \text{ h}$ y $E_{(2)} = 40 \text{ cal.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$

entonces: $E_{ST} = 10 \times 40 \times 120 = 48.000 \text{ cal.cm}^{-2}$

Se sabe de datos del S.M.N. que 730 cal.cm^{-2} es un valor típico para un día de irradiación solar durante el mes de diciembre, entonces: $48.000/730 = 65,75$ días.

Es decir: al cabo de aproximadamente 66 días de irra-

diación solar se puede esperar una desaparición de un 50% de la sustancia aplicada.

B) Sea el caso inverso: Se desea saber qué porcentaje de la sustancia X sobre el soporte Y se degrada en dos días de exposición solar, durante la misma estación del año que en A).

Para ello, conociendo el valor de energía solar típico: $730 \times 2 = 1460 \text{ cal.cm}^{-2}$ se obtiene de la relación

$$E_{ST}/10 = E_{SEL} \quad E_{SEL} = 146 \text{ cal.cm}^{-2}$$

Trabajando en la posición 2 de la rueda ($E_{(2)} = 40 \text{ cal.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$) resulta: $146/40 = 3.65$ horas de irradiación.

Se necesitan por lo tanto, aproximadamente 3,6 horas de irradiación en posición 2 de la Rueda para simular una exposición solar de dos días.

5.4.2.7. Importancia del estudio precedente para investigaciones ecotoxicológicas.

En las investigaciones ecotoxicológicas se plantea a menudo la necesidad de simular situaciones reales del ecosistema, llevando dichas situaciones al laboratorio. Esto implica generalmente racionalizaciones en los métodos experimentales, por lo cual se deben elegir y adecuar los parámetros experimentales necesarios para lograr simulaciones de las situaciones reales.

En el caso de las reacciones fotoquímicas que pueden producirse sobre productos químicos - en especial antropogé-

nicos - de relevancia ecotoxicológica, existen varios factores a tener en cuenta en la simulación, como ser por ejemplo:

- a) Fuente luminosa: Simulación del sol mediante una lámpara adecuada.
- b) Tiempo de irradiación: Simulación de períodos de exposición al sol, acortando drásticamente los tiempos de irradiación en el laboratorio, para obtener degradaciones cuali y cuantitativamente equivalentes a las observadas en condiciones naturales.

En el estudio precedente se establecieron las bases para un desarrollo futuro más exhaustivo de la simulación cuali y cuantitativa existente entre una fuente de luz natural y una fuente artificial, sintética, de laboratorio.

Con los dos sistemas presentados (sección 5.4.1.3. y sección 5.4.2.6.) es posible relacionar en términos absolutos, valores de fotólisis experimentales con probables degradaciones en ecosistemas naturales, para sustancias químicas asociadas a superficies.

Hasta la fecha sólo se conocían "rankings" de persistencias relativas (28, 35) los cuales pueden ahora - mediante tratamientos como los explicados en las secciones antes citadas - relacionarse con situaciones reales del medio ambiente.

6. Transformaciones fotoquímicas de Aldrin y Dieldrin en distintos medios.

6.1. Estructura Química. Síntesis. Usos.

Aldrin y Dieldrin son plaguicidas ciclodiénicos de uso muy difundido que pertenecen al grupo de los hidrocarburos clorados policíclicos.

Se producen a escala industrial mediante la reacción de Diels Alder entre el biciclo (2,2,1)-heptadieno-2,5 y el hexaclorociclopentadieno (Figura Nº 6.1). Un gran número de insecticidas conocidos y de alta efectividad corresponden a este grupo.

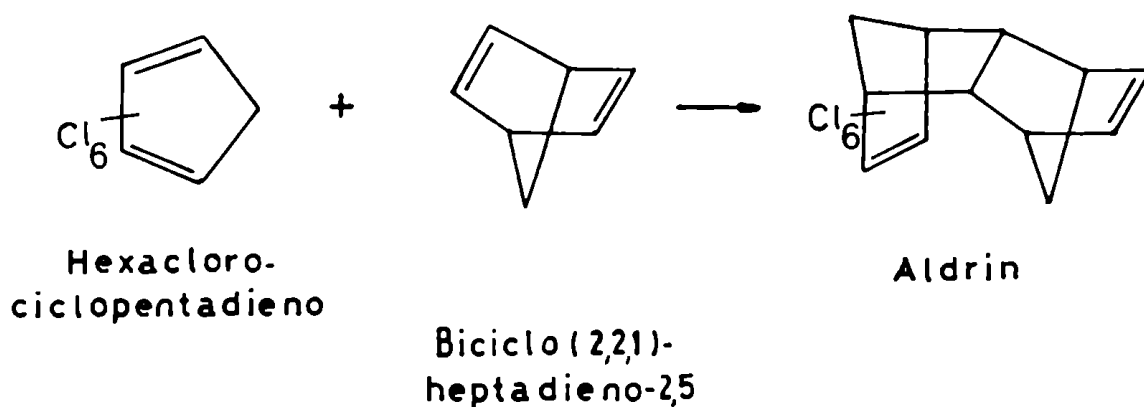


Figura Nº 6.1. Reacción de Diels Alder.

6.2. Transformaciones en el medio ambiente. Antecedentes descritos en la bibliografía.

6.2.1. Metabolismo en plantas, animales y suelos.

6.2.1.1. Animales de sangre caliente.

En organismos de sangre caliente se produce la epoxidación de Aldrin con formación de Dieldrin, en el hígado, hecho que pudo ser comprobado (36) in vivo, mediante ensayos de perfusión con hígado de ratas.

El Dieldrin, a su vez, no se sigue desintegrando (37) en homogenatos de hígado. Durante mucho tiempo se supo que el Dieldrin no sufría transformaciones metabólicas en el organismo, sino que se almacena como tal (38, 39).

En órganos y productos de excreción de ratas que habían sido alimentadas con Aldrin y Dieldrin, se encontró, sin embargo, un producto tóxico para moscas que se diferencia de los insecticidas aplicados y que pudo ser aislado e identificado como Cetodieldrin (40, 41).

La relación de metabolización es diferente para animales machos y hembras. En las pruebas de alimentación con Aldrin, las ratas hembras alcanzan mucho más tarde la "escala de saturación" que los animales machos. En los órganos y tejidos de los animales machos se encontró un contenido porcentual más elevado de metabolitos hidrófilos que en las hembras (36).

En la orina de conejos pudieron determinarse, por cromatografía,

tografía, metabolitos de hidrólisis del Aldrin, algunos de los cuales fueron aislados puros (42, 43).

El metabolito principal fue identificado por análisis cromatográfico, espectro de masa y comparación del espectro IR, con el del producto sintético, como uno de los dos enantiómeros del 6,7-transdihidroxi-dihidroaldrin (Figura Nº 6.2, a y b). Otro metabolito fue también reconocido como Diol, pero no pudo ser identificado en forma precisa. En dos de los metabolitos aislados se trata de derivados del metabolito principal, que posiblemente correspondan a los ésteres (Figura Nº 6.2, c y d).

También se aislaron (49) de orina y heces de ratas, otros dos metabolitos del Dieldrin (Figura Nº 6.2, c y d) que se identificaron en base a espectros IR y de masa.

6.2.1.2. Insectos, microorganismos y plantas.

En la Figura Nº 6.3 (44) podemos observar los posibles metabolitos del Aldrin, que pueden ser aislados de insectos y microorganismos. Debido a que no todas las especies utilizan las mismas vías de degradación, no es de esperar que se produzcan metabolitos iguales en todas las especies (45-47).

En la Figura Nº 6.4 (48) podemos observar los metabolitos de Aldrin y Dieldrin posibles en hortalizas. En distintas especies vegetales, estos compuestos organoclorados se metabolizan también en forma diferente (49-51).

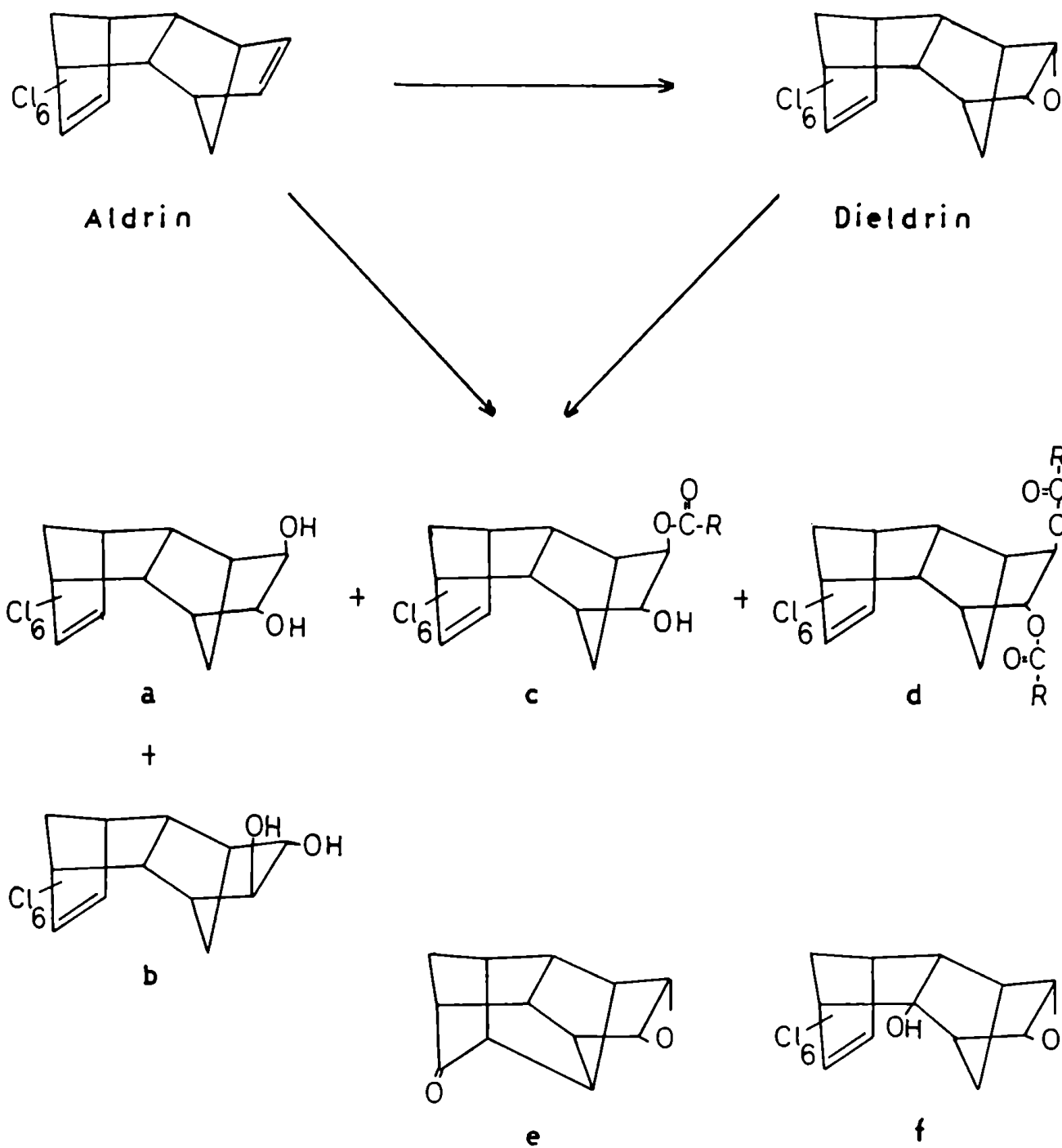


Figura № 6.2.

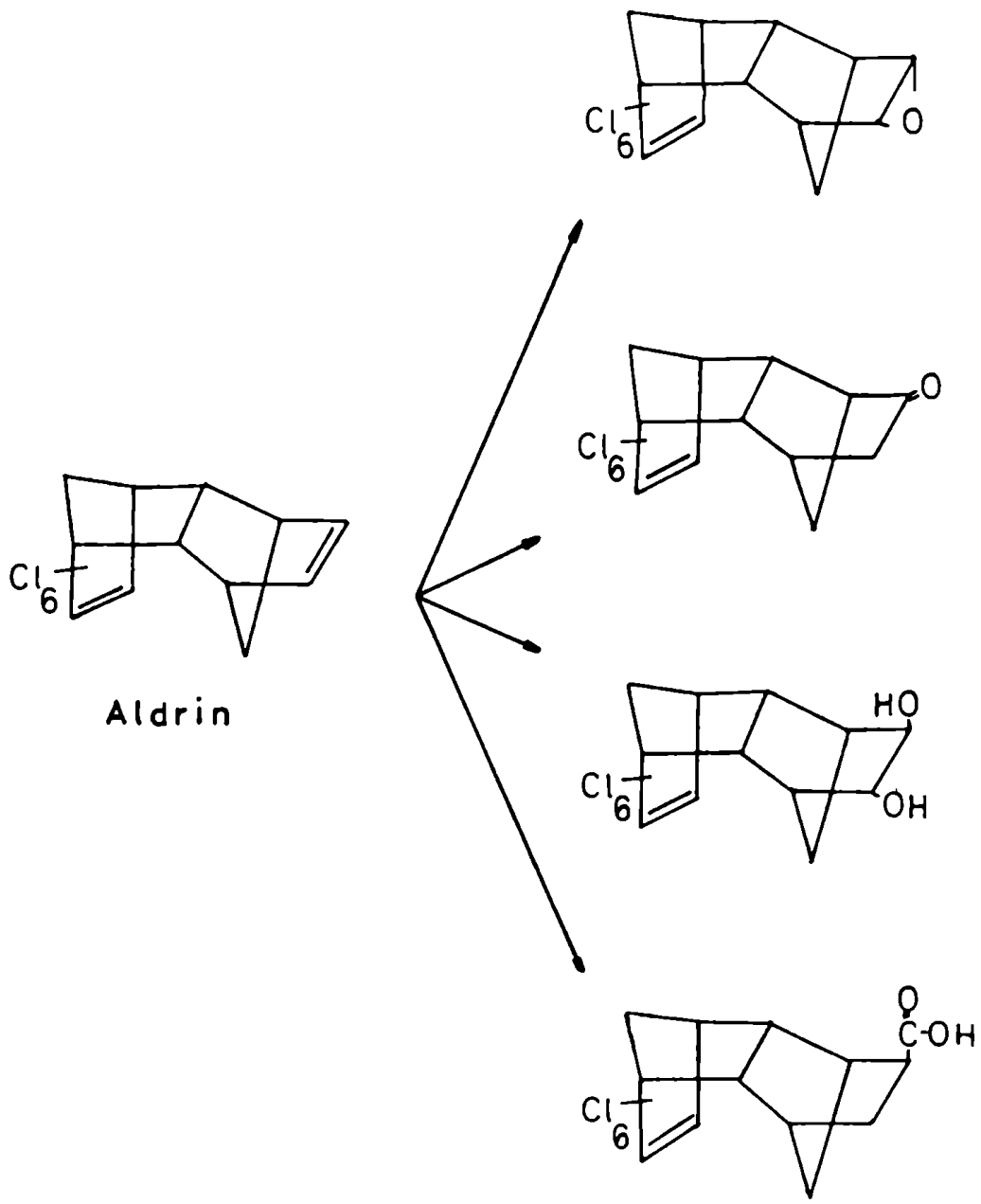


Figura № 6.3.

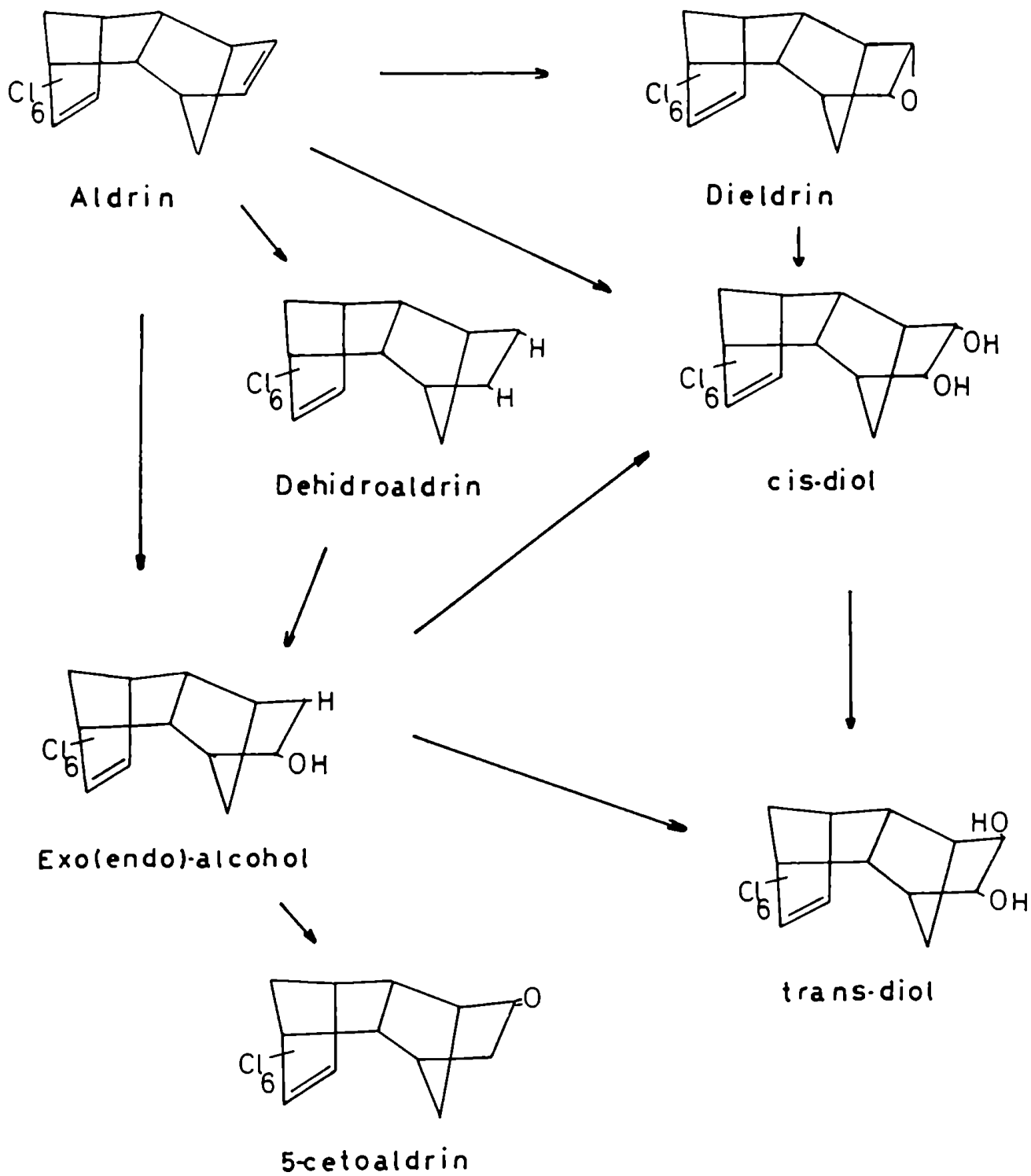


Figura № 6.4.

6.2.2. Transformaciones Abióticas.

6.2.2.1. Fotomineralización de Aldrin y Dieldrin. Persistencias relativas.

Con datos obtenidos de la bibliografía (26, 27, 28, 35) se construyó la Tabla Nº 6.1. En la misma se encuentran ubicadas distintas sustancias en orden decreciente de persistencia. Estos valores fueron tomados en base a experiencias realizadas con el microfotorreactor (26, 27), evaluando el grado de degradabilidad de las mismas, por valoración del $^{14}\text{CO}_2$ formado, debido al proceso de fotomineralización (mineralización total de la materia orgánica).

Al Hexaclorobenceno (HCB) se le adjudica grado de persistencia 1, por ser el más persistente de la serie. Los valores para las demás sustancias están dados en orden relativo a la persistencia del HCB.

Por ejemplo, el Aldrin resulta ser casi seis veces menos persistente que el HCB y el Dieldrin sólo dos veces menos.

Sustancia	Grado de persistencia relativa.
HCB	1
Acido 2,4-Diclorobenzoico	1.9
Dieldrin	2
2,2-Diclorobifenilo	2.3
DDT	3.6
Acido acético	4.4
Aldrin	5.9
Acido benzoico	6.8
p-Nitrofenol	26
Anilina	31
Pentaclorofenol	41

Tabla Nº 6.1

6.2.2.2. Modificaciones por acción de la radiación ultravioleta.

Aldrin y Dieldrin pueden sufrir múltiples transformaciones fotoquímicas, razón por la cual resultaron compuestos particularmente interesantes para este trabajo. Las principales reacciones son:

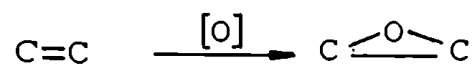
1) Reacciones intramoleculares de fotoisomerización, que se pueden dividir en dos clases:

a) Fotoisomerización del tipo $\pi \sigma \rightarrow 2\sigma // + / \rightarrow N$

b) Reacciones fotorreversibles e irreversibles de transfe-

rencia de hidrógeno.

2) Reacciones de oxidación por intermedio de especies activadas del oxígeno y peróxidos.



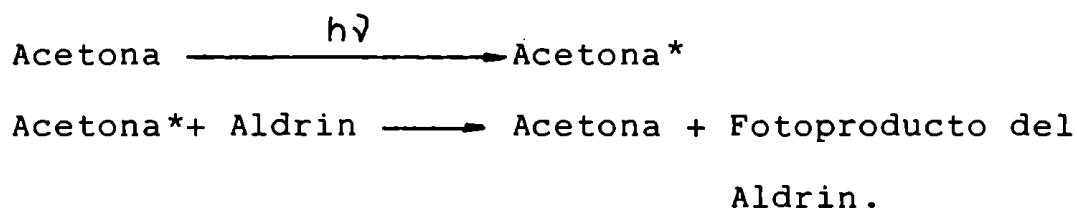
3) Reacciones de dechloración. $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - Cl \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot + Cl \cdot$

En la Figura Nº 6.5 se pueden observar algunos ejemplos de este tipo de reacciones fotoquímicas.

6.2.2.2.a. Reacciones en solución.

En la Figura Nº 6.6 se describen las transformaciones observadas al irradiar Aldrin y Dieldrin en acetona y hexano normal, a longitudes de onda por encima de 230 nm (7, 52-54). La acetona actúa en las reacciones fotoquímicas como sensibilizante. (Sensibilizante es toda sustancia que al ser irradiada se excita aumentando su nivel energético. Posteriormente transmite esta energía de excitación a otra molécula, alcanzando esta molécula, de esta forma, la energía de activación necesaria como para transformarse en producto).

Por ejemplo:



Los derivados estables mayoritarios que fueron aislados, corresponden a estructuras tipo puente (Fotoaldrin, Foto-dieldrin), los dechlorados (Pentacloroaldrin y Pentaclorodiel-

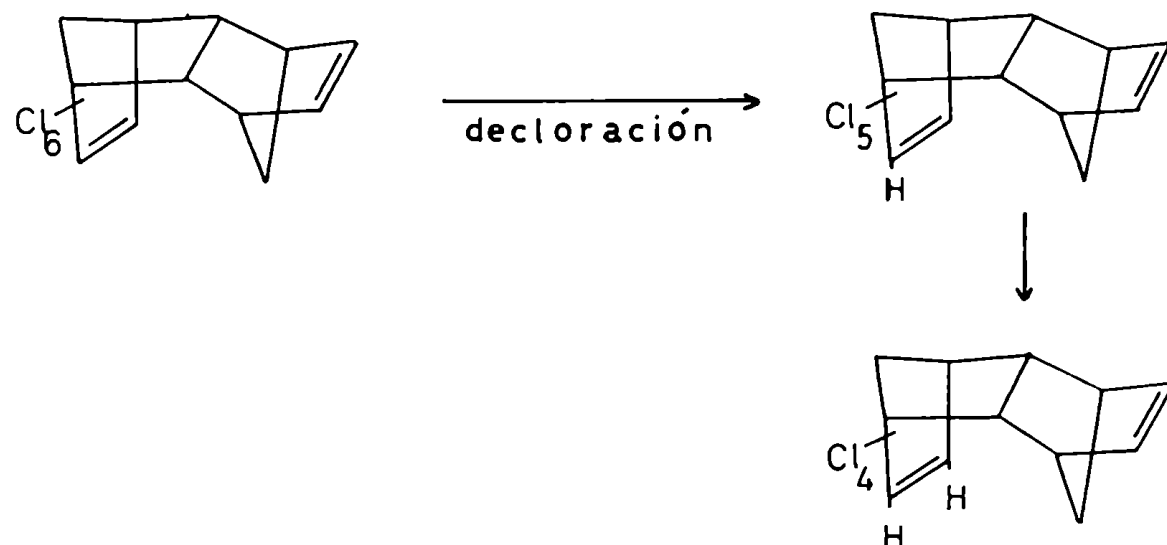
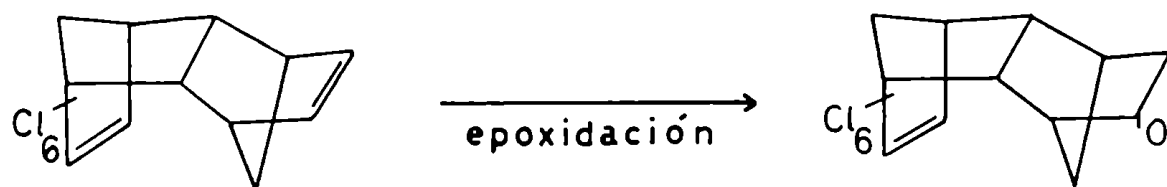
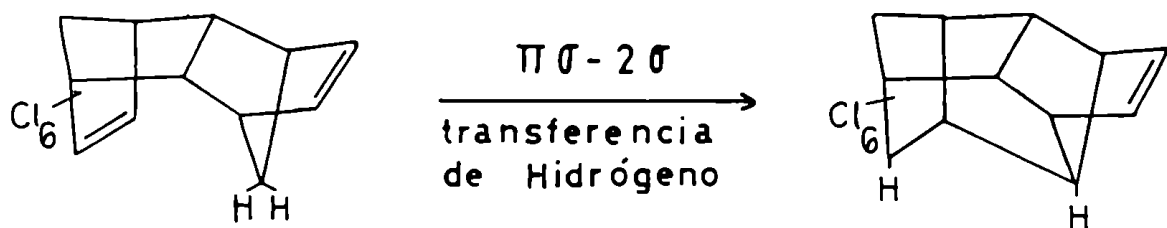


Figura Nº 6.5. (Ref. 7).

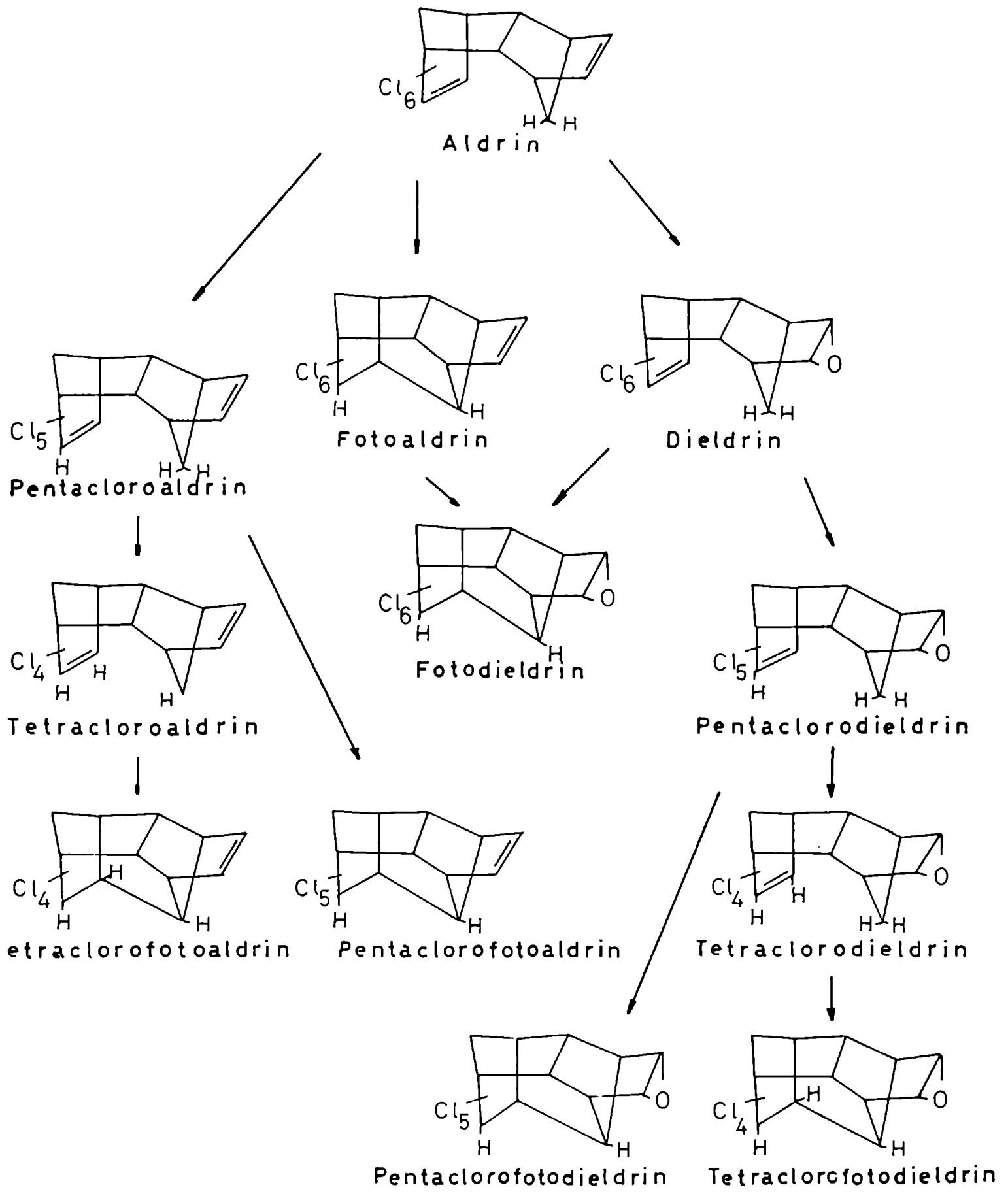


Figura № 6.6.

drin en mayor proporción que Tetracloroaldrin y Tetraclorodieldrin) y en menores cantidades los restantes.

6.2.2.2.b. Reacciones en fase adsorbida.

Experiencias de irradiación (26, 27) realizadas en fase heterogénea sólido/adsorbente, demostraron que Aldrin y Dieldrin pueden ser degradados por la radiación ultravioleta, aún por aquella que llega a la superficie terrestre ($\lambda \geq 290$ nm), a compuestos inorgánicos (CO_2 , Cl_2 , HCl , H_2O), al igual que muchas otras sustancias, incluso más persistentes.

En el camino de degradación fotoquímica se producen fotoproductos estables que pudieron ser aislados e identificados (7, 55).

Los principales fotoproductos detectados se representan en la Figura Nº 6.7.

Se producen aquí productos declorados con una velocidad mucho menor, por lo que no se representan las reacciones respectivas en la Figura Nº 6.7.

Como se verá más adelante, en irradiaciones de mayor energía ($\lambda \geq 230$ nm), los productos declorados se forman con mayor facilidad.

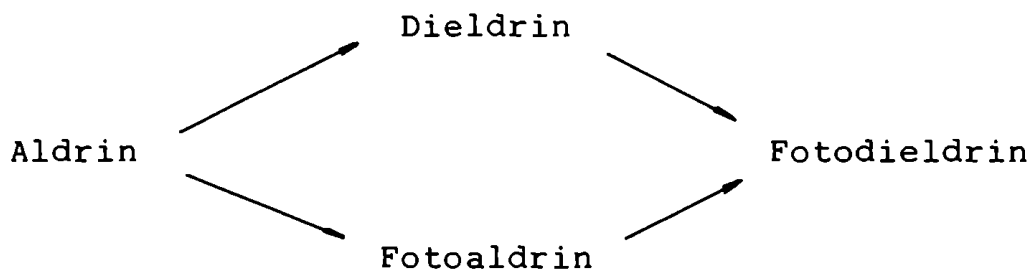


Fig. Nº 6.7.

6.3. Estudio comparado del comportamiento fotolítico sobre sílicagel y en solución.

Si bien se describen en la bibliografía numerosas transformaciones fotoquímicas, resulta interesante e inédito, estudiar las diferencias en los comportamientos fotolíticos inducidos en condiciones de asociación a partículas y en medios líquidos como los que se pueden presentar con alta probabilidad en el ecosistema.

Para las experiencias efectuadas en fase adsorbida se utilizó la Rueda de Irradiación Múltiple y para las experiencias en solución el dispositivo citado en la sección 1.5.

6.3.1. Irradiación con $\lambda \geq 230$ nm sobre sílicagel y en solución.

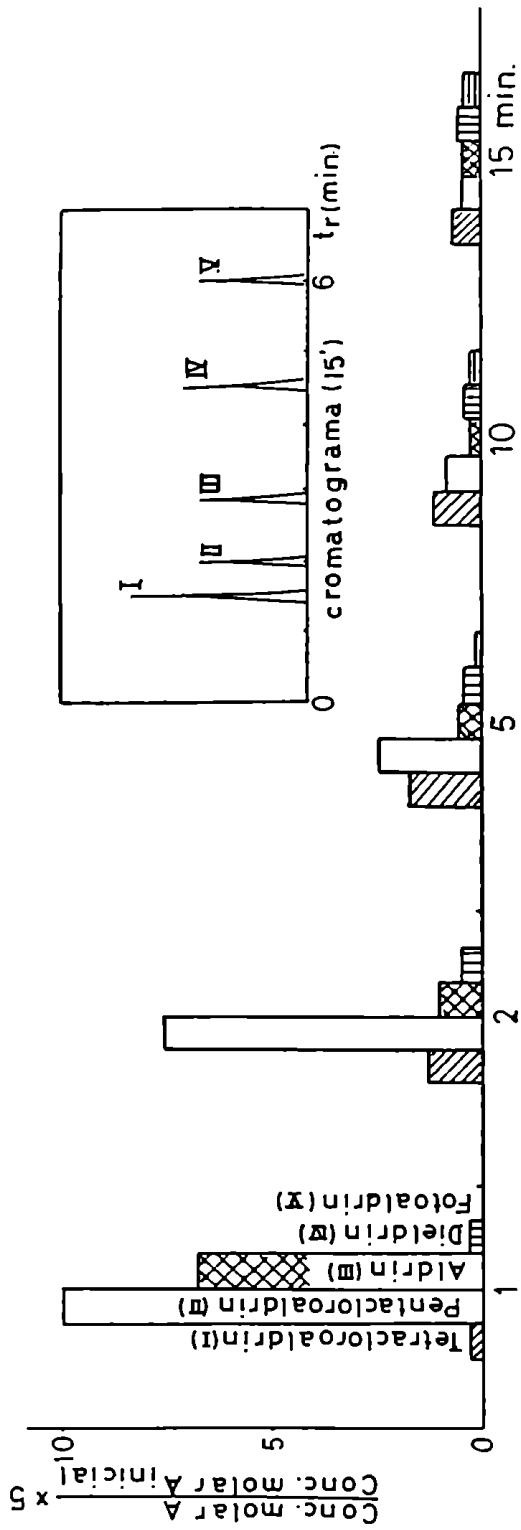
En las Figuras Nº 6.8 y 6.9 se presentan los resultados obtenidos luego de irradiar Aldrin y Dieldrin en soluciones de hexano normal o adsorbidos sobre sílicagel, irradiando a través de un refrigerante de cuarzo, es decir, con $\lambda \geq 230$ nm.

De la observación de la Figura Nº 6.8 se ve que:

- 1) Se produce una mayor proporción de fotoproductos declorados estables en solución que sobre sílicagel.
- 2) En ambos medios el mayor porcentaje de fotoproductos estables está dado por los compuestos declorados.

En la Figura Nº 6.10 se esquematizan los caminos de formación de fotoproductos estables para el Aldrin en solución de hexano normal y sobre sílicagel.

Aldrin-solución



Aldrin-silicagel

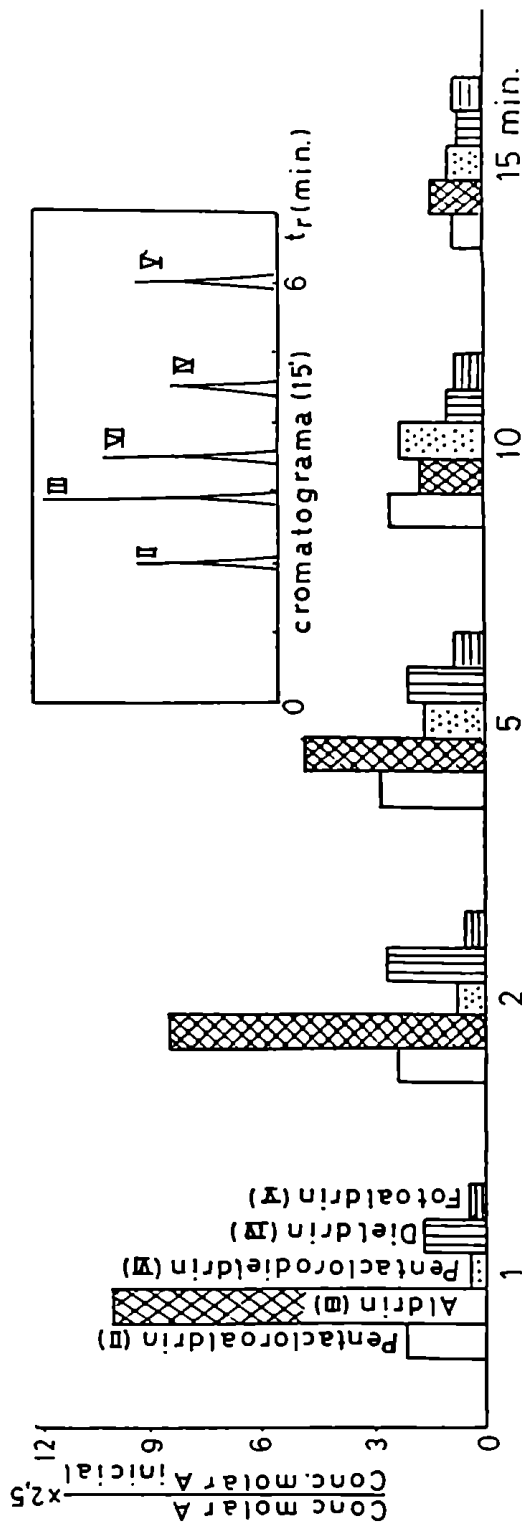
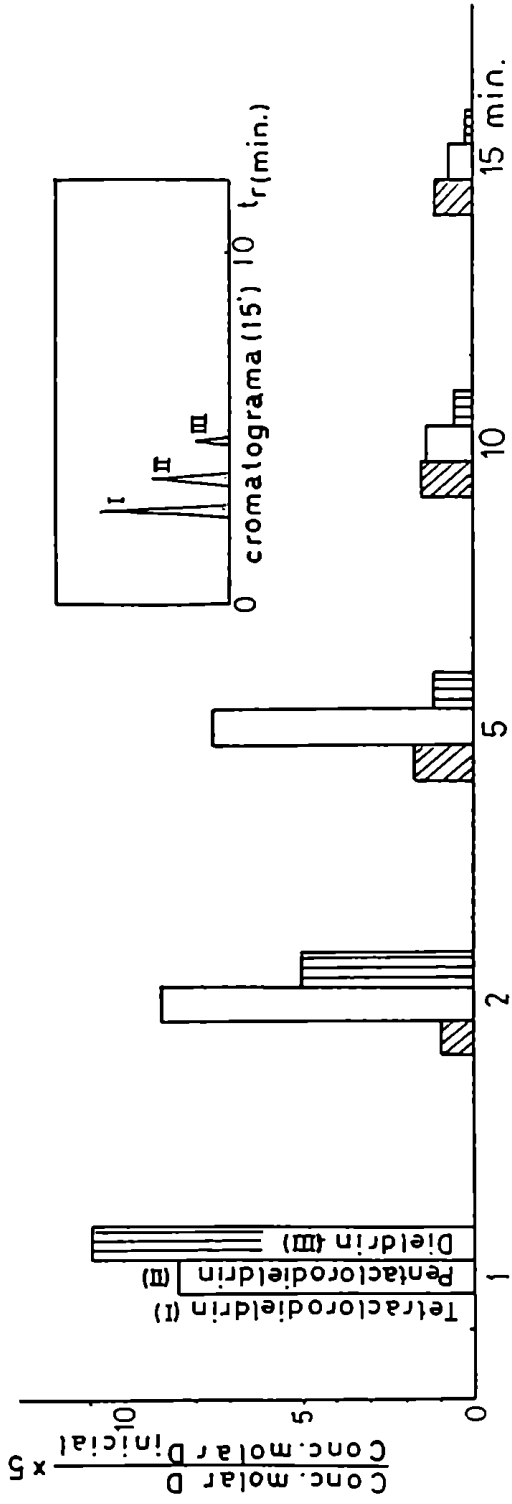


Figura No 6.8.

Dieldrin-solución



Dieldrin-silicagel

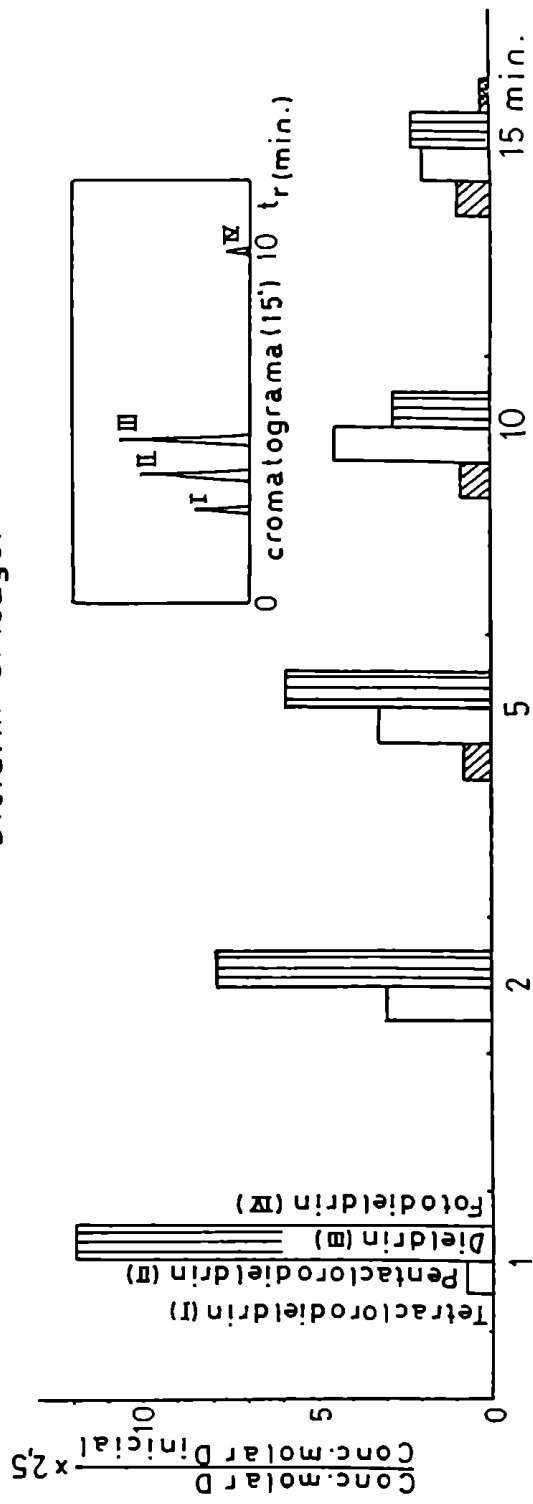


Figura No 6.9.

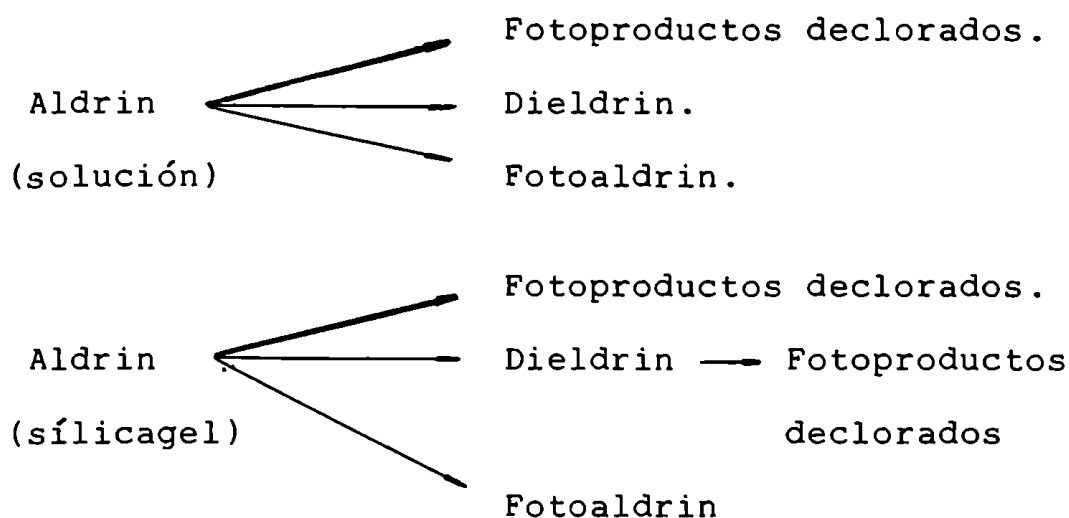


Figura Nº 6.10

De la observación de la Figura Nº 6.9 se puede ver:

- 1) Se produce una mayor proporción de fotoproductos declorados estables en solución de hexano normal que sobre sílica-gel, como en el caso del Aldrin.
- 2) El Fotodieldrin se produce fotoquímicamente con mayor faci-lidad sobre sílicagel que en solución de hexano normal.

En la Figura Nº 6.11 se esquematizan los caminos de for-mación de fotoproductos estables para el Dieldrin en solución de hexano normal y sobre sílicagel.

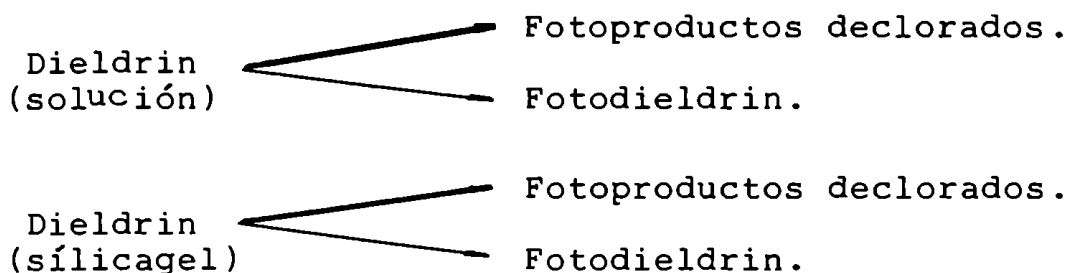


Figura Nº 6.11

6.3.2. Irradiaciones con $\lambda \geq 290$ nm sobre sílicagel y en solución.

En las Figuras Nº 6.12 y 6.13 se presentan los resultados obtenidos luego de irradiar Aldrin y Dieldrin en soluciones de hexano normal o adsorbidos sobre sílicagel, a través de un refrigerante de vidrio Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm).

Se puede observar lo siguiente: (Figura 6.12).

- 1) Aldrin se degrada más rápidamente sobre sílicagel que en solución de hexano normal.
- 2) La formación de Dieldrin es mucho mayor para el caso de haber irradiado Aldrin sobre sílicagel, que en el caso de irradiar al mismo en solución de hexano normal.

Es de notar, que la mayor formación del epóxido (Dieldrin) seguramente se debe también a la presencia de oxígeno en mayor proporción en sílicagel que en solución.

- 3) La cantidad de Fotoaldrin y Fotodieldrin formados es comparable para ambos casos.
- 4) En ningún caso se ve favorecida la formación de fotoproductos de clorados.

De la Figura Nº 6.13 se puede concluir que:

- 1) El Dieldrin se degrada un poco más lentamente en solución de hexano normal que sobre sílicagel.
- 2) La cantidad de fotoproductos estables (Fotodieldrin y Pentaclorodieldrin) es mayor en solución de hexano normal que sobre sílicagel.

Aldrin

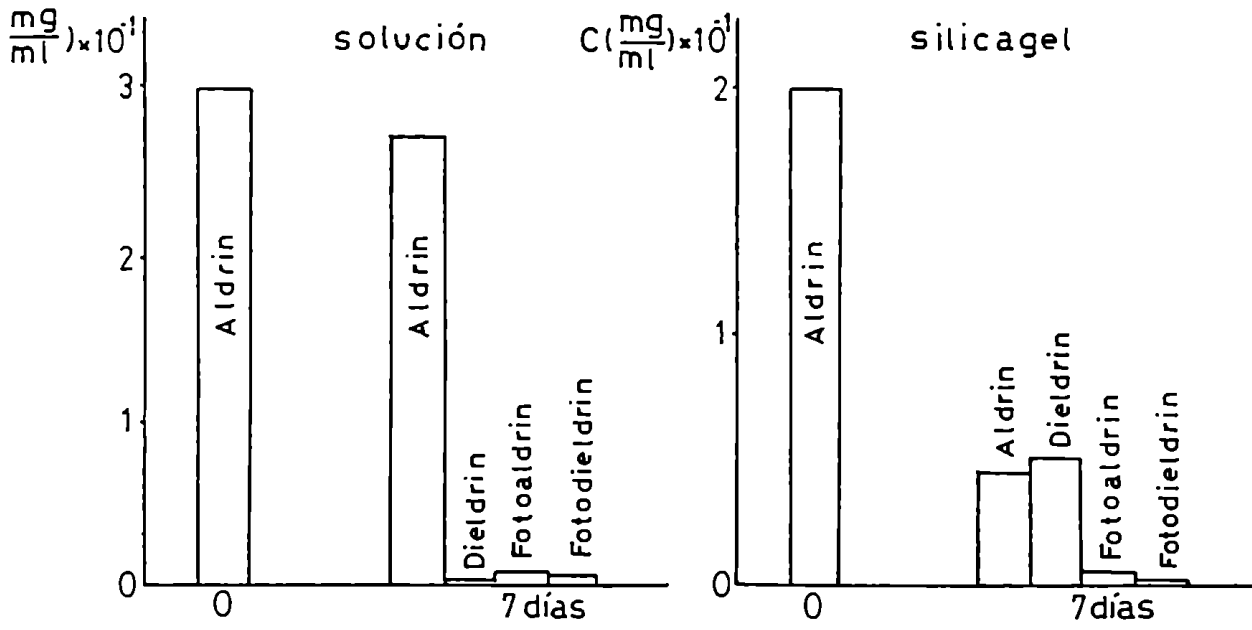


Figura Nº 6.12.

Dieldrin

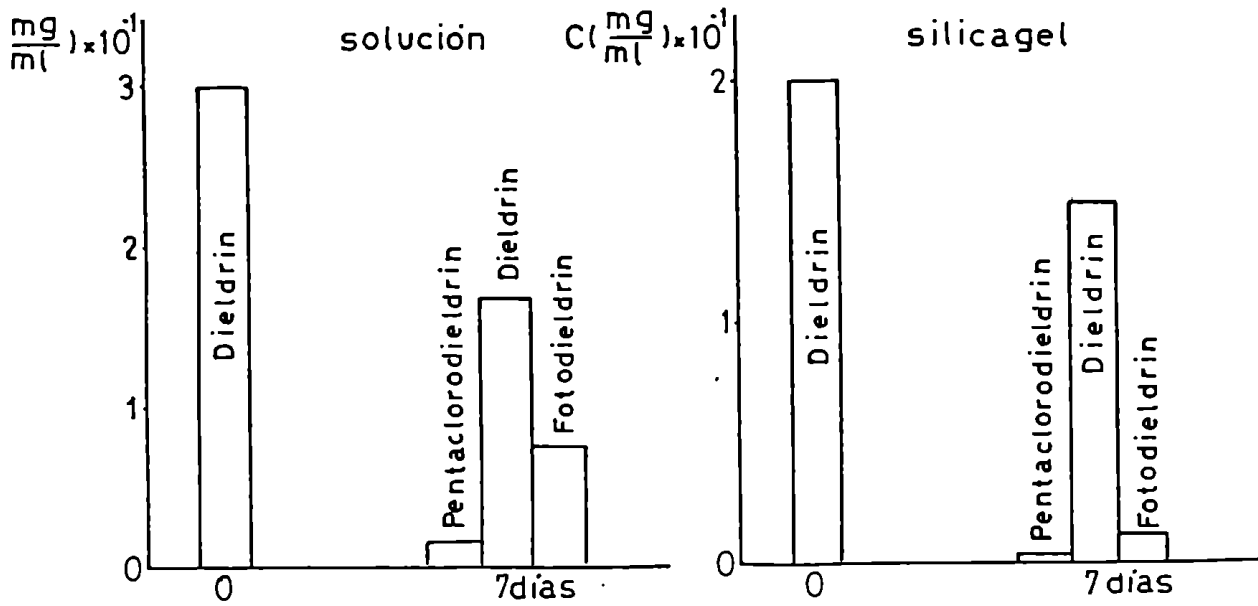


Figura Nº 6.13.

6.3.3. Comparación de irradiaciones sobre sílicagel con $\lambda \geq 230$ nm y $\lambda \geq 290$ nm.

Con los datos obtenidos de las Figuras Nº 6.8 (Aldrin-sílicagel) y Nº 6.12 (Aldrin-sílicagel), se esquematizaron los principales caminos de formación de fotoproductos estables que se encuentran representados en la Figura Nº 6.14.

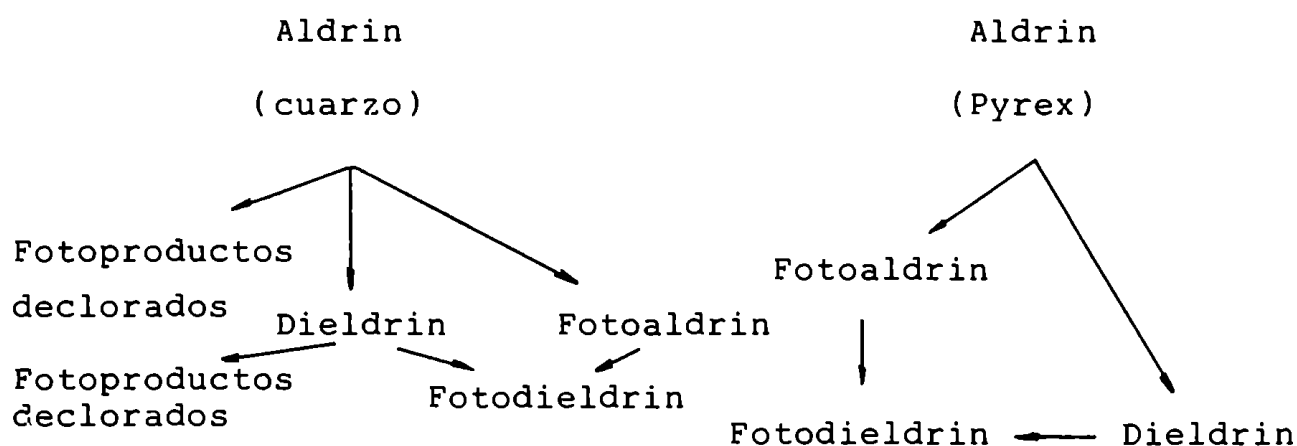


Figura Nº 6.14

Se observa que la formación de fotoproductos declorados no se ve favorecida irradiando a través de vidrio Pyrex, lo que sí ocurre cuando se emplea refrigerante de cuarzo.

Con los datos de las Figuras Nº 6.9. Dieldrin-sílicagel y Nº 6.13. Dieldrin-sílicagel, se realizó un esquema de los principales caminos de formación de fotoproductos estables, que para el caso del Dieldrin están representados en la Figura Nº 6.15.

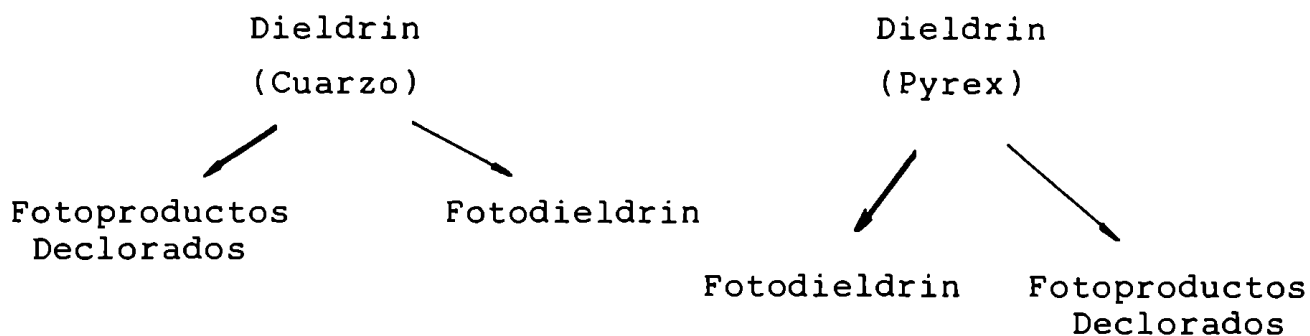


Figura Nº 6.15

De la Figura Nº 6.15, se observa que el orden de importancia en la formación de fotoproductos estables se encuentran invertido al comparar las experiencias realizadas utilizando $\lambda \geq 290$ nm (Pyrex) con aquellas efectuadas con $\lambda \geq 230$ nm (cuarzo). Con la utilización del refrigerante de cuarzo, los fotoproductos declorados son los más abundantes, mientras que cuando se utiliza Pyrex, el Fotodieldrin resulta ser el fotoproducto estable de mayor abundancia.

Comparando las Figuras Nº 6.14 y 6.15 se observa además que el Aldrin adsorbido sobre sílicagel e irradiado a través de Pyrex, tiene menor tendencia a originar fotoproductos declorados que el Dieldrin.

6.4. Fotólisis comparada de Aldrin a $\lambda \geq 290$ nm, sobre distintos soportes sólidos.

Las experiencias que se citan a continuación se realizaron irradiando Aldrin adsorbido sobre distintos soportes. Para tales efectos se empleó la Rueda de Irradiación Múltiple, con lámpara de vapor de mercurio de alta presión y refrigerante de vidrio Pyrex.

Estas experiencias se realizaron con el objeto de visualizar las posibles diferencias en el comportamiento fotolítico, por variación de soportes sólidos.

6.4.1. Elección de los adsorbentes.

Para la selección de soportes adecuados se utilizó un criterio de aproximación gradual, desde sistemas naturales a sistemas sintéticos, exactamente reproducibles. Como representante natural se eligió arena. Como "modelo de laboratorio", el soporte utilizado fue sílicagel de alta pureza para uso cromatográfico, ya que representa un material de elevado poder de adsorción, perfectamente conocido. Como materiales intermedios se utilizaron polvo de ladrillo y celite.

Sílicagel está constituida químicamente por sílice (SiO_2). El polvo de ladrillo está constituido por silicatos de aluminio principalmente y otras sustancias de las cuales las más abundantes son los óxidos de hierro.

El celite o tierra de diatomeas es ácido silícico amorfo

de origen fósil, compuesto por SiO_2 (90%), Al_2O_3 (4%), Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O y K_2O , todos en muy baja proporción (56).

Composición de la arena de río utilizada en nuestras experiencias: 90% Feldespatos (Si, O, Al, K, Na y Ca) y Oxidos de Fe; 10% de SiO_2 (cuarzo) parcialmente recubierta con Oxido de Fe.

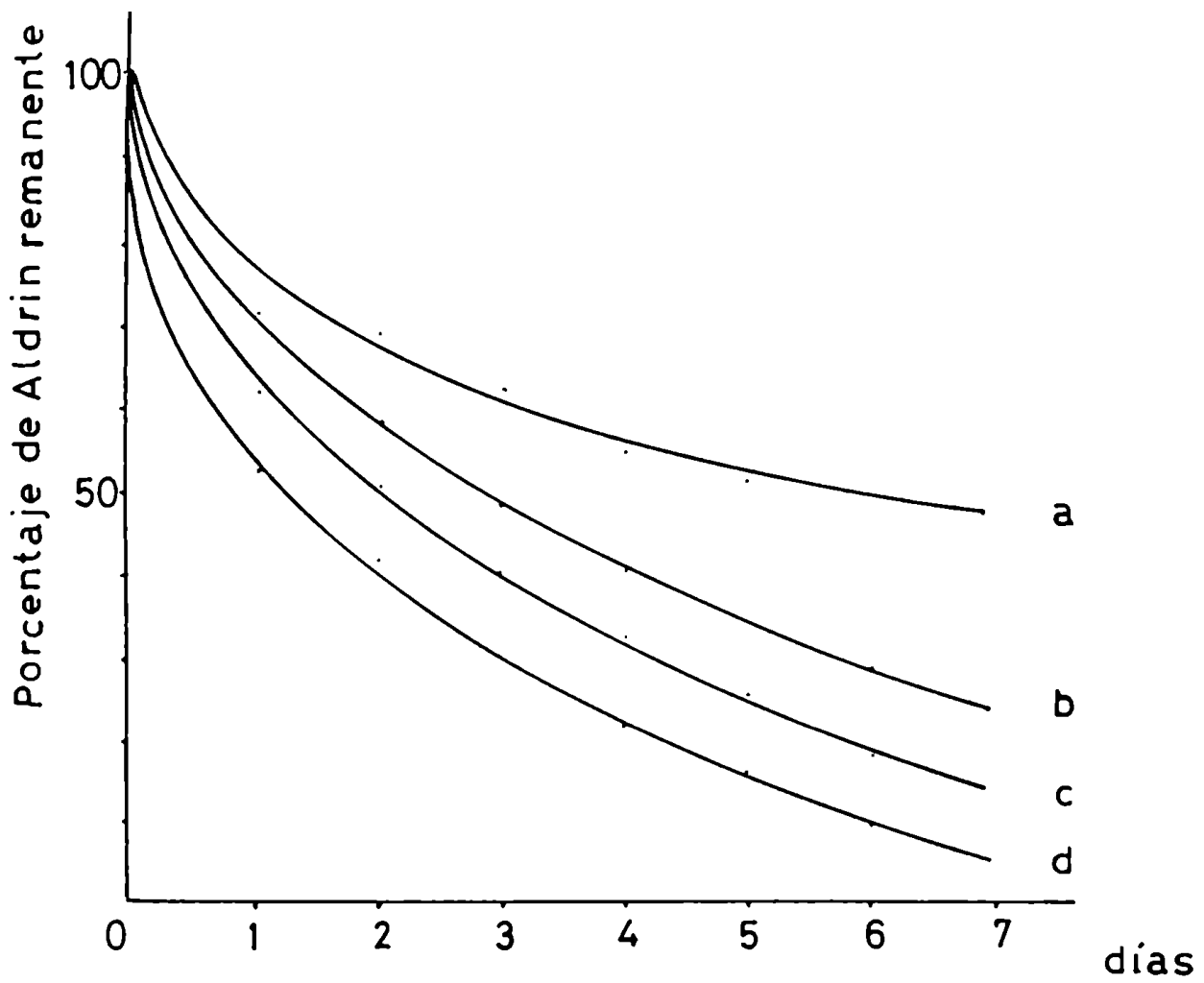
6.4.2. Curvas de desaparición de Aldrin.

Se estudió la velocidad de desaparición del Aldrin, adsorbido sobre los soportes mencionados anteriormente, al ser irradiado con filtración Pyrex.

Las irradiaciones fueron semanales, tomándose una muestra para el análisis cada día.

Los resultados se pueden observar en la Figura Nº 6.16. Se graficó el remanente de Aldrin sobre los distintos soportes en función del tiempo.

Del estudio de la velocidad de degradación sobre distintos soportes se encontró que ésta es mayor sobre arena y sobre tierra de diatomeas (celite) que sobre sílicagel y polvo de ladrillo. Sorprende el orden de degradabilidad hallado, ya que por la opacidad de la arena y del celite, se podría suponer que las partículas adsorbidas han aprovechado una energía considerablemente menor, durante el mismo tiempo, que las de sílicagel.



a: Polvo de ladrillo

c: Celite

b: Silicagel

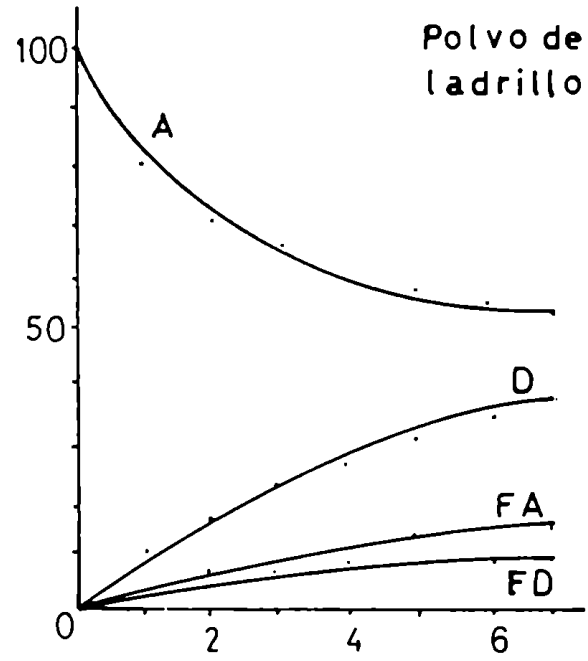
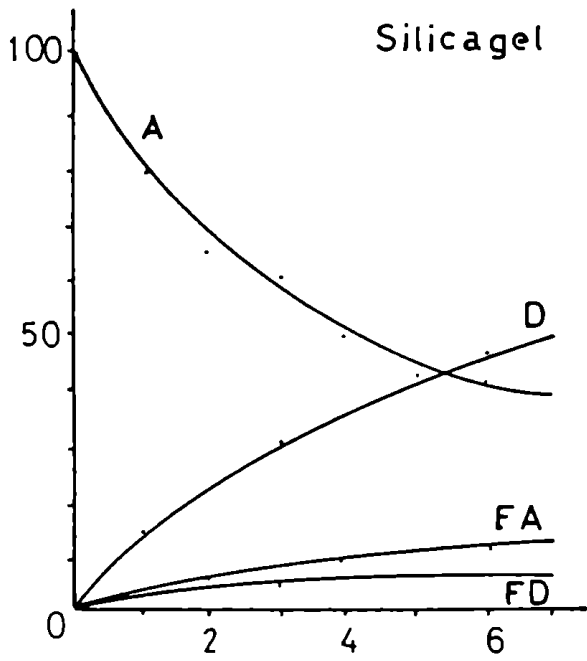
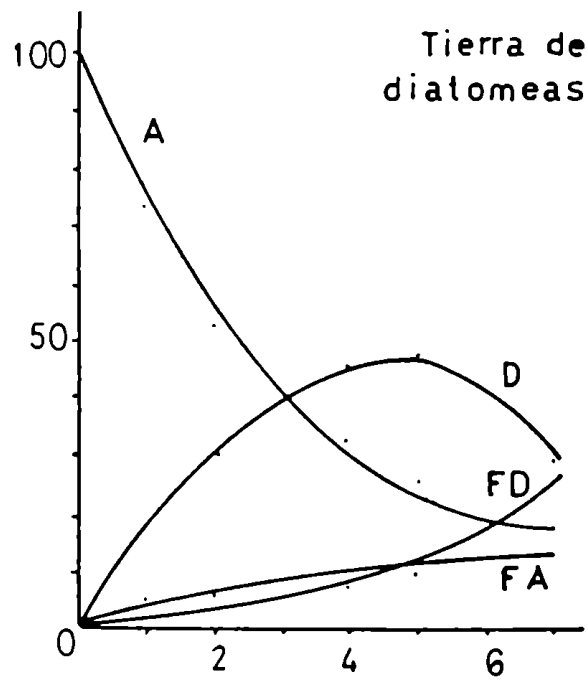
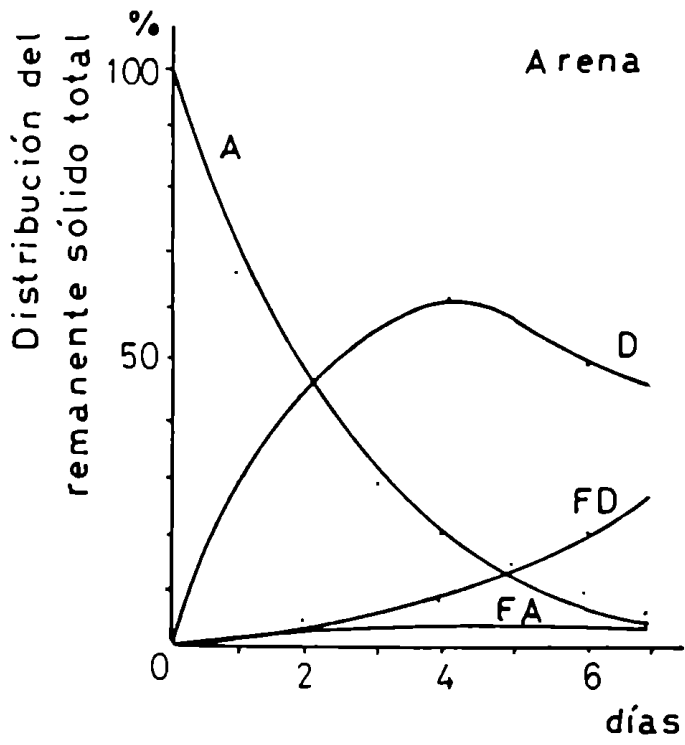
d: Arena de río

Figura Nº 6.16.

6.4.3. Distribución de los principales fotoproductos estables de Aldrin, según soportes.

La distribución de los principales fotoproductos estables de Aldrin, adsorbidos sobre los distintos soportes, en función del tiempo, se encuentra representada en la Figura Nº 6.17.

La formación de productos es mayor en los dos soportes más activos: arena y tierra de diatomeas. Llama la atención la mayor tendencia a la formación de Fotoaldrin sobre tierra de diatomeas.



A Aldrin

FA Fotoaldrin

D Dieldrin

FD Fotodieldrin

Figura Nº 6.17.

6.5. Fotólisis comparada de Dieldrin sobre distintos soportes.

En la práctica, los estudios de fotólisis de Aldrin, llevan a estudiar forzosamente al Dieldrin, que es el subproducto más importante; esto sin desmerecer la importancia ecotoxicológica del Dieldrin como tal.

Mediante el empleo de la Rueda de Irradiación Múltiple-utilizando lámpara de vapor de mercurio de alta presión y refrigerante de Pyrex, se irradió Dieldrin adsorbido sobre sílicagel, tierra de diatomeas (Celite), arena y polvo de ladrillo, durante 48 horas.

Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Tabla Nº 6.2.

Soporte	Remanente de Dieldrin %	Distribución del remanente sólido total %.
Sílicagel	14	Pentaclorodieldrin: 1 Dieldrin: 96 Fotodieldrin: 2
Tierra de diatomeas	17	Dieldrin: 94 *Producto no identificado: 4 Fotodieldrin: 1
Arena	40	Pentaclorodieldrin: 1 Dieldrin: 38 *Producto no identificado: 3 Fotodieldrin: 58
Polvo de ladrillo	18	Dieldrin: 92 Fotodieldrin: 7

Tabla Nº 6.2.

* Fue posteriormente identificado como Cetodieldrin o Metabolito de Klein, sección 6.5.2.

Se ve que el Dieldrin es mucho más inestable sobre arena que sobre los demás soportes empleados. Es interesante destacar la formación de ese producto identificado posteriormente, únicamente sobre arena y tierra de diatomeas.

Llama también la atención el elevado porcentaje de Fotodieldrin formado sobre arena.

6.5.1. Formación del "Metabolito de Klein" sobre tierra de diatomeas.

En base a los resultados experimentales descritos en la sección precedente, se consideró conveniente estudiar el comportamiento comparado de Dieldrin adsorbido sobre sílicagel y tierra de diatomeas. Para tales efectos se empleó la Rueda de Irradiación Múltiple, lámpara de vapor de mercurio y refrigerante de vidrio Pyrex. El tiempo de irradiación fue de una semana.

Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura Nº 6.18, donde se encuentran representados los cromatogramas correspondientes a dicha experiencia.

Comparando ambos cromatogramas se nota la presencia de un pico entre Dieldrin y Fotodieldrin, que sólo aparece en el caso en que se emplea tierra de diatomeas como soporte y que no fue visto en estudios fotoquímicos anteriormente realizados por otros autores. Esta sustancia presentaba el mismo

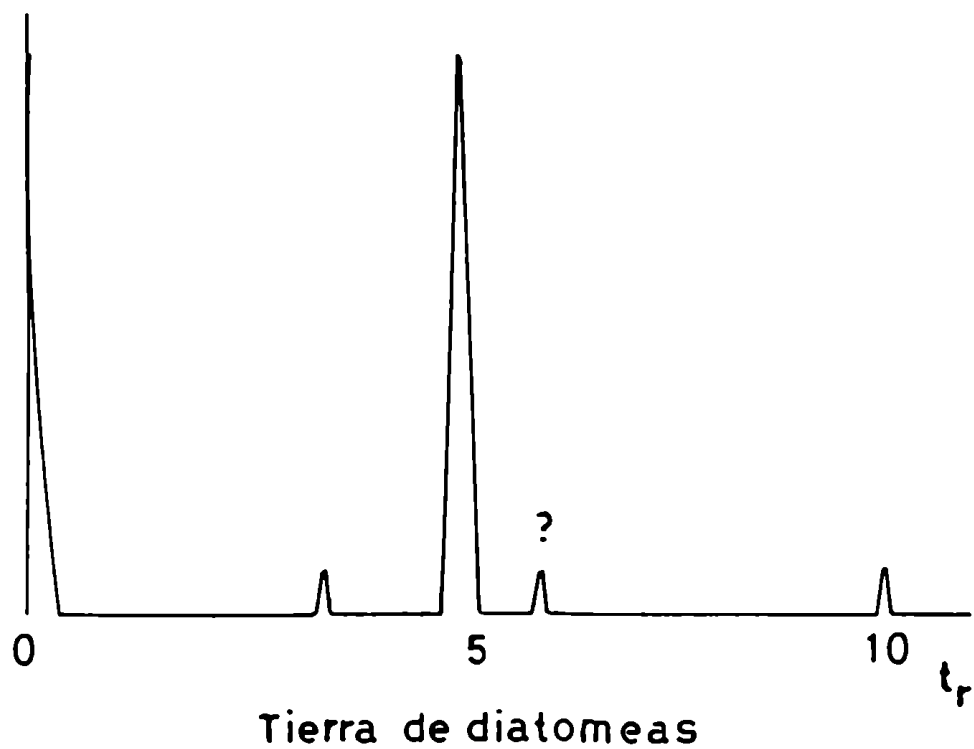
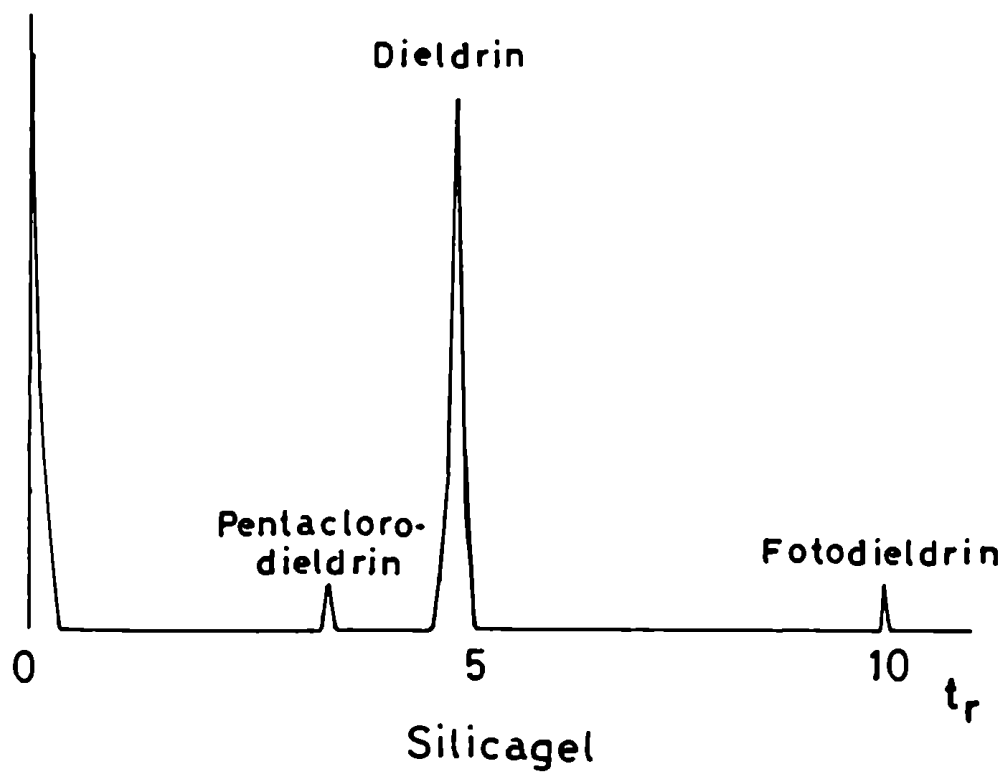


Figura Nº 6.18.

tiempo de retención que aquella que apareció al irradiar Dieldrin sobre tierra de diatomeas y arena (Tabla 6.2.).

6.5.2. Identificación del "Metabolito de Klein".

Utilizando técnicas combinadas de cromatografía gaseosa y espectrometría de masa, se identificó a la sustancia incógnita que había aparecido en el cromatograma de la Figura Nº 6.18, como Cetodieldrin, también llamada "Metabolito de Klein" (40).

La estructura se determinó por el estudio de las fragmentaciones, que indica el espectro de masa (Figura Nº 6.19); la relación que guardan entre sí los picos: M (358), $M + 2$ (360) y $M + 4$ (362), característica distribución debida a la presencia de cinco átomos de cloro en la molécula (en cumplimiento de reglas isotópicas cuantificadas), el fragmento $m/e = 81$, características fragmentación de esta estructura y la comparación del espectro obtenido con datos bibliográficos(40).

Una comprobación final se realizó mediante una búsqueda computarizada, para la cual se tomaron los diez picos más importantes para alimentar a una computadora acoplada al equipo de cromatografía gaseosa - espectrometría de mas (GC-MS) (perteneciente al Instituto de Ecología Química, dependiente de la Universidad Técnica de Munich, Alemania) que almacena información sobre plaguicidas ciclodiénicos y sus productos de transformación, formados bajo condiciones bióticas y abióticas. Como resultado de esta búsqueda, se confirmó que

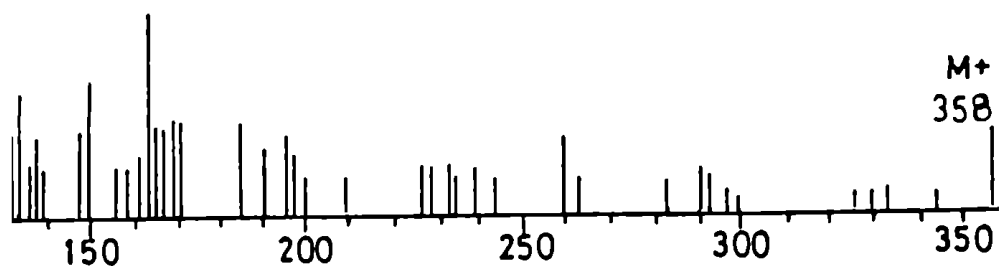
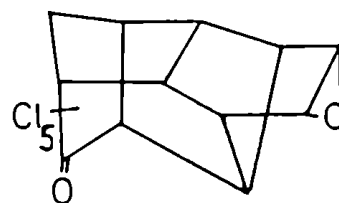


Figura Nº 6.19.

Los picos con que se alimentó
a la computadora fueron:

Masa	Abundancia relativa
81.0	100.0
133.0	24.5
162.0	35.1
190.0	16.0
196.0	19.1
198.0	14.9
259.0	11.7
358.0	8.5
360.0	12.8
362.0	8.5

el espectro de la sustancia en estudio corresponde realmente al Cetodieldrin o Metabolito de Klein.

En la bibliografía (57, 58) se formuló la hipótesis que el Cetodieldrin podría ser uno de los intermediarios no detectados, en reacciones fotoquímicas de Dieldrin con oxidantes.

El Cetodieldrin, estructura III, Figura Nº 6.20, es considerado el intermediario entre la transición de II — IV, de la misma Figura (II y IV fueron detectados).

5.5.3. Formación comparada del "Metabolito de Klein" sobre distintos soportes , a $\lambda \geq 230$ nm y $\lambda \geq 290$ nm.

Empleando nuevamente la Rueda de Irradiación Múltiple, pero con refrigerante de cuarzo, se estudió la formación de este fotoproducto en sílicagel, arena, tierra de diatomeas y polvo de ladrillo.

Los resultados se presentan en la Tabla Nº 6.3, juntamente con los datos obtenidos de la Tabla Nº 6.2, resultantes de irradiar Dieldrin sobre los mismos soportes pero a través de vidrio Pyrex.

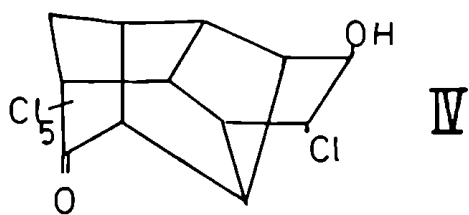
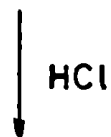
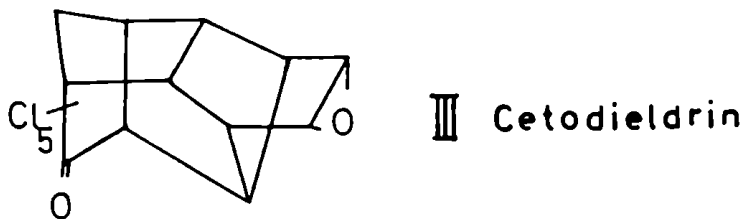
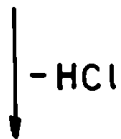
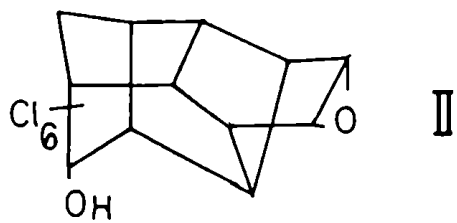
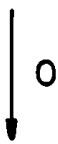
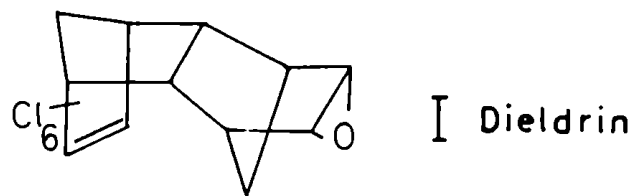


Figura № 6.20.

SOPORTE	PYREX	CUARZO
Sílicagel	-	+
Tierra de diatomeas	+	
Arena	+	+
Polvo de ladrillo		+

Tabla Nº 6.3. Dieldrin sobre distintos soportes, irradiado a través de cuarzo o Pyrex. Con un signo + o - se indica la formación o no de Cetodieldrin.

Se ve que el Cetodieldrin no se forma sobre sílicagel cuando se irradia a longitudes de onda por encima de 290nm, cosa que sí ocurre con $\lambda \geq 230$ nm. Sobre tierra de diatomeas se puede suponer que este compuesto se forma pero que no es estable al trabajar con $\lambda \geq 230$ nm. En arena se forma y es estable tanto a $\lambda \geq 290$ nm como a $\lambda \geq 230$ nm. Sobre polvo de ladrillo se repite lo visto para el caso de la sílicagel.

Este resultado es de interés, por cuanto indica que arena y tierra de diatomeas actúan como activantes para la formación de Cetodieldrin. Esto podría deberse quizá a efectos catalíticos de deposiciones de sales en la superficie, lo cual sería un tema futuro de investigación.

Es de suponer además que el Metabolito de Klein se po-

dría formar también sobre muchos otros soportes.

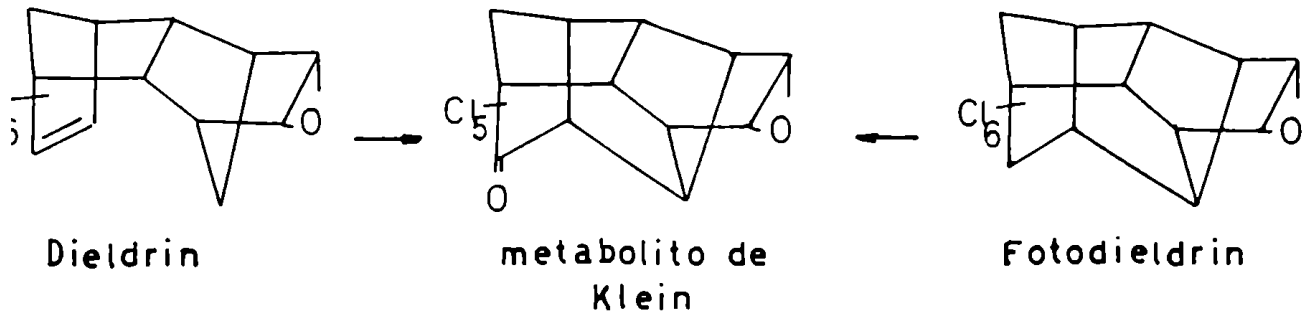
6.5.4. Antecedentes bibliográficos. El "Metabolito de Klein" en medios biológicos.

El Metabolito de Klein (Cetodieldrin) fue aislado de orína y materia fecal de ratas tratadas con Dieldrin y Fotodieldrin (40, 41, 59-63), (Figura Nº 6.21). Además fue detectado como metabolito del Fotodieldrin en insectos (45-47) (Figura Nº 6.21) y se demostró que en ellos no se formaba directamente a partir del Dieldrin, dado que en insectos tampoco se produce la transformación de Dieldrin a Fotodieldrin.

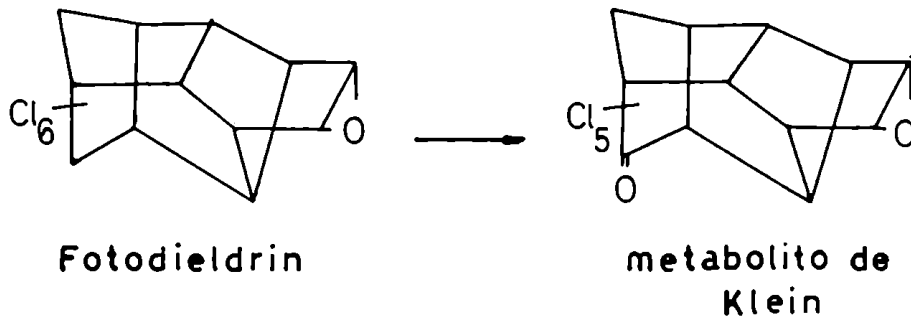
Se demostró (40, 45) que el Fotodieldrin (fotoproducto del Dieldrin producido por la luz solar), sí es rápidamente metabolizado por moscas y mosquitos a Cetodieldrin. Esta conversión sería la responsable del aumento en la toxicidad del Fotodieldrin comparado con el Dieldrin.

Un trabajo realizado sobre la relación metabolismo-toxicidad del Fotodieldrin (64), indicaría que el hidrógeno ácido correspondiente al carbono, que se encuentra unido a su vez a un cloro (Figura Nº 6.22), sería el responsable de la formación de complejos transmisores de carga a nivel nervioso.

Una enzima (oxidasa) presente a dicho nivel, produciría la dehidrocloración del Fotodieldrin, dando origen a una sustancia de mayor toxicidad (Metabolito de Klein).



ratas



insectos

Figura Nº 6.21.

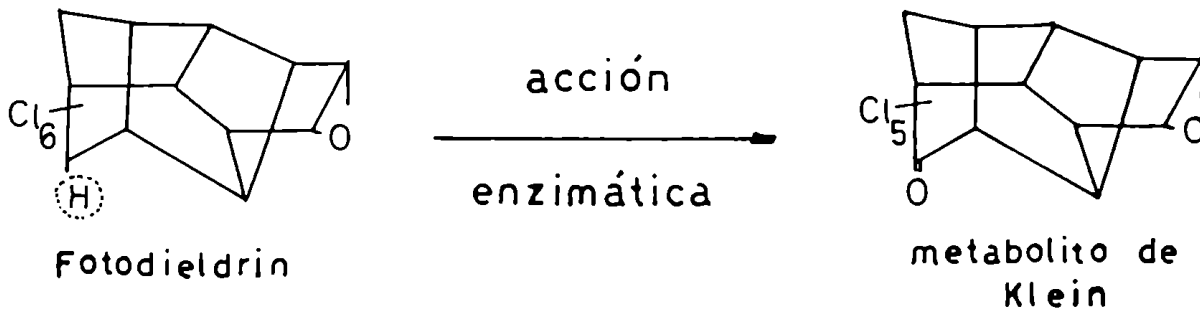


Figura Nº 6.22.

6.6. Importancia de los resultados desde el punto de vista ecotoxicológico.

En el presente capítulo se han descrito experiencias que demuestran la variabilidad en las transformaciones fotoquímicas de Aldrin y Dieldrin, según soportes utilizados y energías de radiación.

El comportamiento de estos dos insecticidas puede ser tomado como modelo para otros de la serie de los ciclodiénicos. Esta variabilidad de comportamiento fotolítico según soportes, indica la necesidad de efectuar estudios exhaustivos sobre muchos más soportes potenciales (suelos, excipientes de formulación, etc.).

Los compuestos de fototransformación poseen en general toxicidades distintas las de los productos de partida.

De un estudio realizado sobre insectos (7) se observó que las actividades insecticidas de los "compuestos puente" (Fotoaldrin, Fotodieldrin) eran entre cuatro y cinco veces mayores que las correspondientes sustancias madres (Aldrin, Dieldrin). Para el caso de los fotoproductos declorados: Pentaclorodieldrin, Pentacloroaldrin, estas actividades se encontraban muy disminuídas (Figura Nº 6.23.).

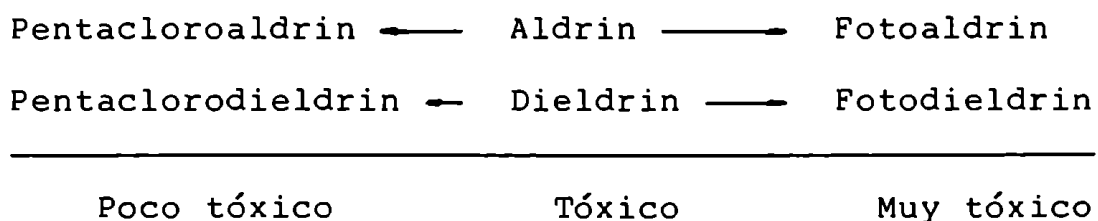


Figura Nº 6.23.

La comprobada y hasta ahora inédita posibilidad de formación de Cetodieldrin en medios abióticos, es un factor adicional a los antecitados, que habría que considerar de ahora en más cuando se hable de la toxicidad de Dieldrin y Fotodieldrin. Es necesario, a la vista de los resultados obtenidos, estudiar la toxicidad de Cetodieldrin en animales de sangre caliente, sobre lo cual no se han encontrado hasta el presente datos bibliográficos.

7. S-triazinas.

7.1. Introducción.

7.1.1. Composición química.

Las S-triazinas (Triazinas simétricas) son compuestos heterocíclicos nitrogenados de carácter aromático.

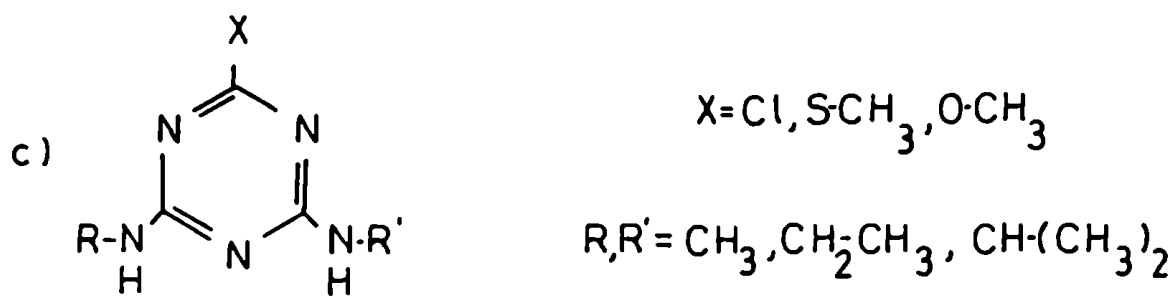
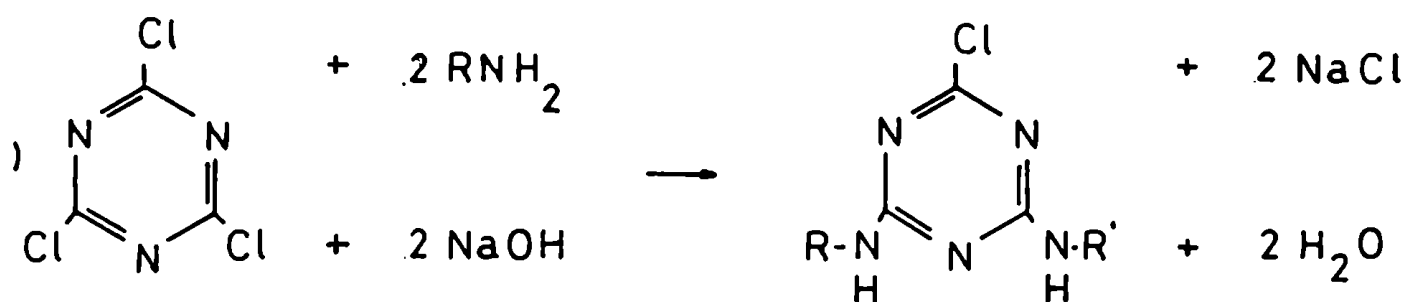
Como producto de partida para su síntesis, se utiliza generalmente el cloruro de cianurilo que a su vez se obtiene por trimerización del cloruro de cianógeno (Figura Nº 7.1.a.)

Las S-triazinas con actividad herbicida se obtienen por reacción del cloruro de cianurilo con aminas (Figura Nº 7.1. b). Si los grupos alquilo R y R' son idénticos, la reacción se suele llevar a cabo en una etapa (65). Si R y R' son distintos, ambos grupos se introducen en etapas sucesivas.

El átomo de cloro remanente puede ser sustituido a su vez por grupos alquiltio o alcoxi (44, 65) (Figura Nº 7.1.c.).

7.1.2. Usos.

La firma suiza Geigy descubrió en 1955 en las triazinas simétricas, una clase de sustancias de buena acción herbicida, las que posteriormente alcanzaron gran importancia práctica. Si bien el primero de los representantes del grupo de las triazinas comercializado era prevalentemente un así denominado "herbicida total", hoy en día la importancia de esta clase de sustancias se halla más en el ámbito de la aplicación



S-triazinas

Figura Nº 7.1.

selectiva. La selectividad se obtuvo, de hecho, por aplicación de concentraciones reducidas, pero en mayor medida, por la sistemática variación de los sustituyentes R y R'.

Algunos representantes de las Triazinas simétricas han alcanzado también importancia como fungicidas (44). Existen además parientes muy próximos a los herbicidas que poseen acción diurética y los hay, también, con propiedades estimulantes del sistema nervioso central y parasimpático (66).

7.1.3. Modo de acción de las S-triazinas.

Se obtienen compuestos de acción herbicida cuando se reemplazan sólo dos átomos de cloro del cloruro de cianurilo, por aminas primarias alifáticas de bajo peso molecular (67). El tercer átomo de cloro se puede mantener intacto o bien reemplazar por restos metiltio o metoxi (68, 69).

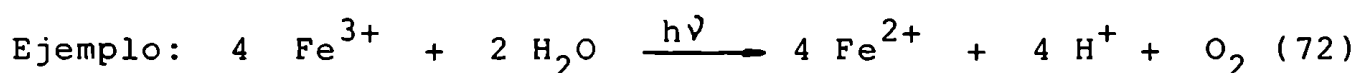
Sobre la relación entre la constitución química y la acción herbicida ha aparecido un extenso trabajo (67), del cual surge que no es posible establecer una predicción cuantitativa de una "potencia herbicida general" de las S-triazinas, ya que la misma difiere según las especies vegetales.

Los grupos alquilos de las aminas primarias sustituyentes no deben tener más que cuatro átomos de carbono; un número mayor trae como consecuencia una disminución en la acción herbicida.

Las Triazinas simétricas herbicidas, son eficaces inhi-

bidores de la reacción de Hill en fotosíntesis y reducen la velocidad de fijación del anhídrido carbónico en las plantas (70, 71).

Reacción de Hill: Los cloroplastos aislados o fragmentos de ellos y también células intactas de algas, pueden reducir oxidantes diferentes al CO_2 con producción de O_2 .



Los mecanismos por los cuales producen sobre los mamíferos estimulación a nivel del sistema nervioso central y sistema nervioso parasimpático, al igual que efectos diuréticos, no han sido aún bien determinados (66).

De especial interés toxicológico, es el hecho que permiten la formación de nitrosaminas (comprobado "in vivo" e "in vitro") (73, 74).

7.2. Degradaciones en medio biológicos.

7.2.1. Plantas y suelos.

Sustituyendo el átomo de Cl por OCH_3 o SCH_3 , se mejora especialmente la solubilidad en agua. Esto lleva a un aumento de la acción herbicida a nivel de las hojas. Los grupos OCH_3 o SCH_3 se descomponen en el suelo, posiblemente por acción bacteriana, hecho que explicaría la menor persistencia, comparada con la de los compuestos que contienen cloro.

Existen numerosos trabajos sobre los caminos de degradación de estos productos en plantas y en suelos (75-85).

En la Figura Nº 7.2. se describen las posibles vías conocidas de degradación de la Atrazina en estos medios.

7.2.2. Animales de sangre caliente.

Experiencias realizadas con Atrazina (86-88)

(I = 2 - cloro, 4 - etilamino - 6 isopropilamino - S - triazina) demostrarían que los principales metabolitos en gallinas y ratones son: 2 - hidroxiatrazina (II: 2 - hidroxi - 4 - etilamino - 6 - isopropilamino - S - triazina) y las dos 2 - hidroxi - atrazinas monodealquiladas (III: 2 - hidroxi - 4 - amino - 6 - isopropilamino - S - triazina y IV: 2 - hidroxi - 4 - amino - 6 - etilamino - S - triazina).

El compuesto 2 - hidroxiatrazina bidealquilada (V: 2 - hidroxi - 4,6 - diamino - S - triazina), fue el metaboli-

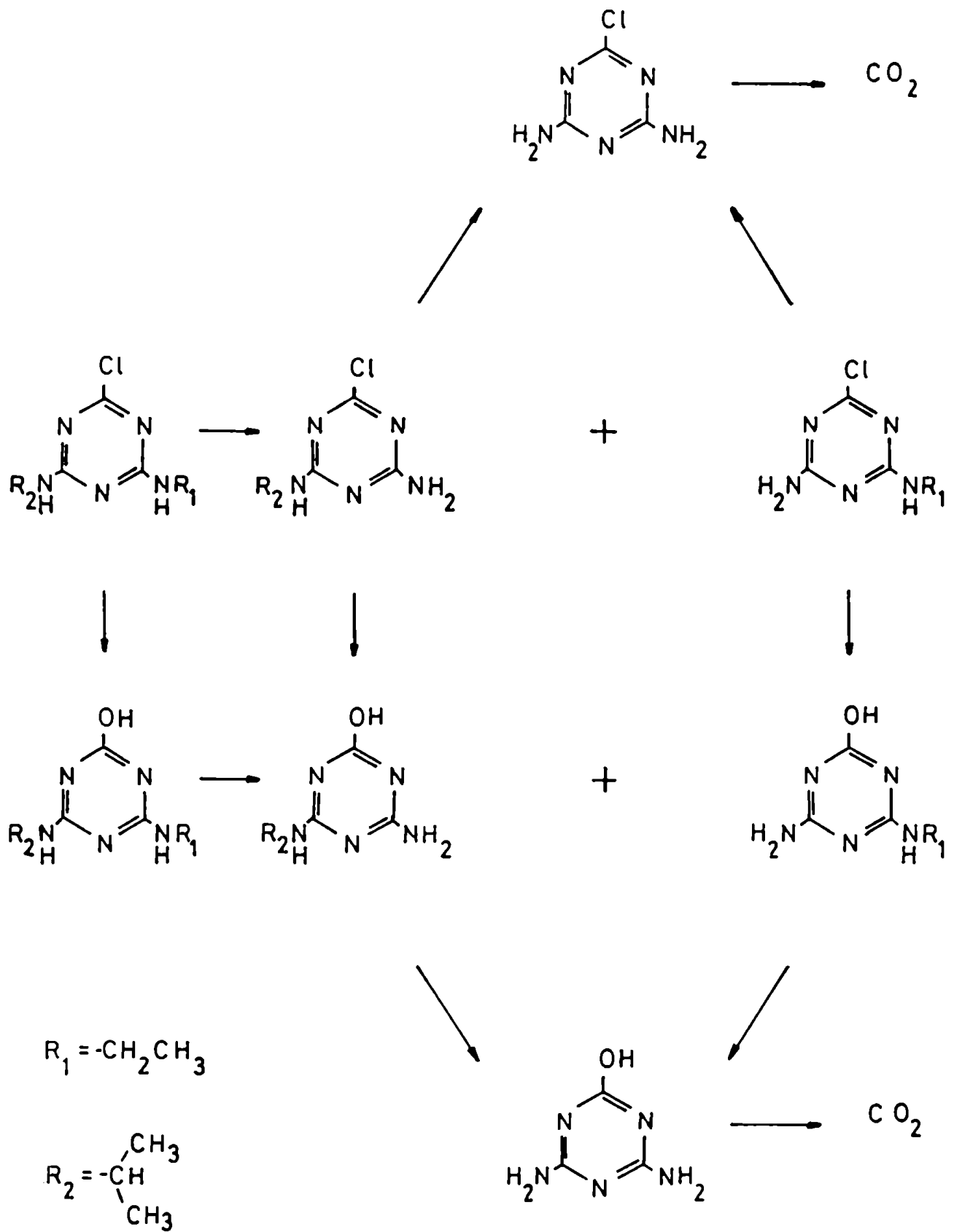
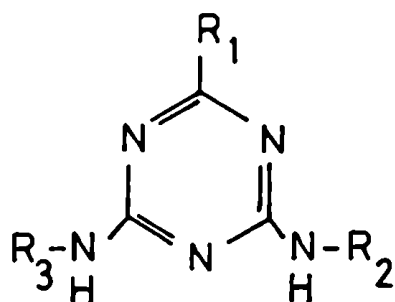


Figura № 7.2.



	R ₁	R ₂	R ₃	
I	Cl ⁻	CH ₃ CH ₂ ⁻	(CH ₃) ₂ CH ⁻	Atrazina.
		Metabolitos		
II	HO ⁻	CH ₃ CH ₂ ⁻	(CH ₃) ₂ CH ⁻	
III	HO ⁻	H ⁻	(CH ₃) ₂ CH ⁻	
IV	HO ⁻	CH ₃ CH ₂ ⁻	H ⁻	
V	HO ⁻	H ⁻	H ⁻	más importante

	HO ⁻	CH ₃ CH ₂ ⁻	CH ₃ CHCOOH	menos importantes
	HO ⁻	H ⁻	HOOC-CH- OH	

Figura Nº 7.3.

to producido en mayor proporción.

En la Figura Nº 7.3. se pueden observar, esquemáticamente, las estructuras participantes de las vías metabólicas mencionadas.

7.3. Degradaciones fotoquímicas.

7.3.1. Degradaciones fotoquímicas en solución.

En la Figura Nº 7.4. se describe el comportamiento fotoquímico de las 2 - cloro y 2- metiltio - 4,6 - dialquilamino - S -triazinas en metanol y H₂O, irradiando a $\lambda \geq 230$ nm y a $\lambda \geq 290$ nm. Los resultados presentados corresponden al extracto de la bibliografía existente sobre el tema (89-92).

7.3.2. Degradaciones fotoquímicas sobre soportes sólidos.

De estudios comparativos se comprobó que Atrazina es una sustancia persistente a la fotólisis sobre soportes sólidos (28, 35). En estos estudios, se evaluó el grado de degradabilidad de las mismas, por valoración del ¹⁴CO₂ formado debido al proceso de fotomineralización (mineralización total de la materia orgánica).

Una de las sustancias empleadas en los estudios de irradiación comparada de algunos compuestos orgánicos, a la luz solar directa y simulada (secciones 5.3.5. y 5.3.3.), fue la Atrazina.

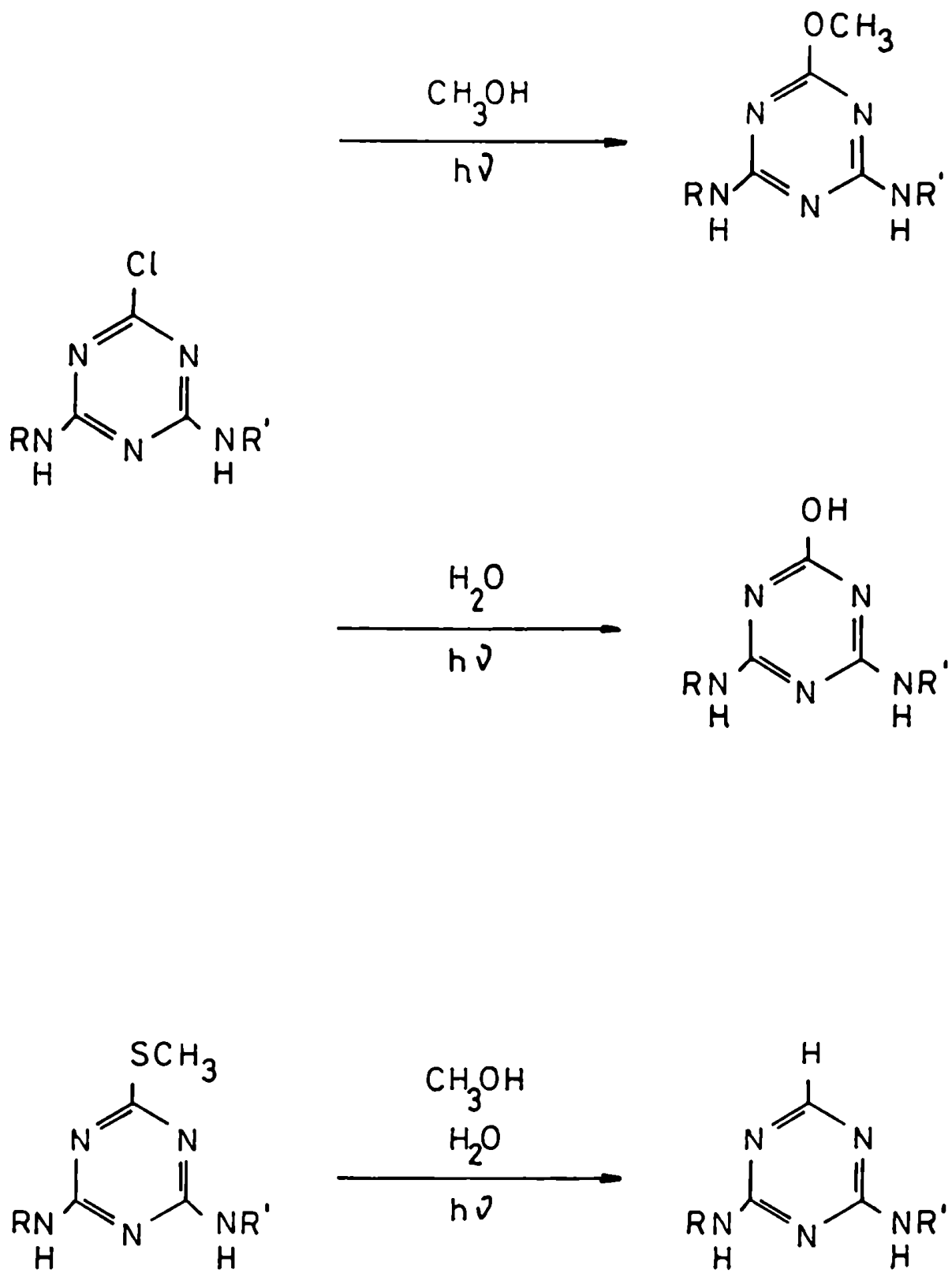


Figura № 7.4.

En ambas situaciones se observó que esta sustancia es más persistente a la degradación fotoquímica que Aldrin y Dieldrin.

7.4. Degradaciones fotoquímicas de algunas S-triazinas sobre sílicagel.

7.4.1. Empleo del microfotorreactor.

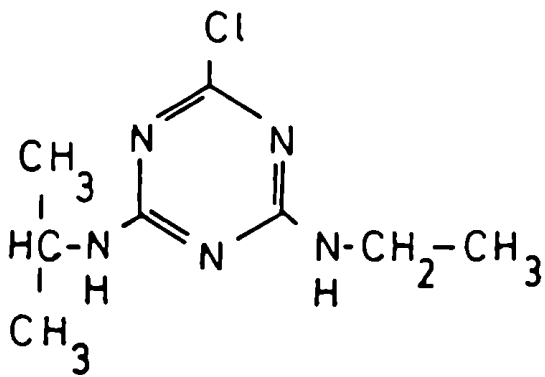
Se encontró que la Atrazina se descompone sobre sílica-gel (Figura Nº 7.6.), dando como fotoproductos los compuestos dealquilados en proporciones distintas, quedando aparentemente intacta la unión C - Cl (93).

Se había notado una fotomineralización del 40% del total de Atrazina aplicada, luego de 150 horas de irradiación, a longitudes de onda por encima de 290 nm.

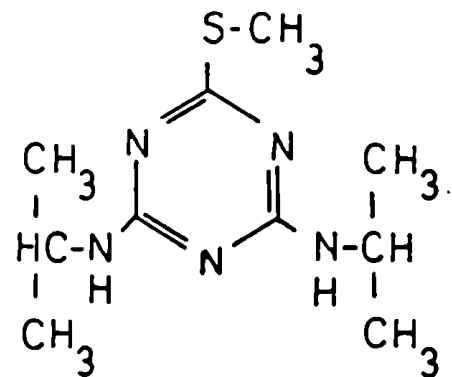
La aparente estabilidad de la unión C - Cl respecto de las uniones C - N es explicable comparando las respectivas energías de disociación: C - N 48,6 kcal/mol y C - Cl 66,5 kcal/mol.

También podría haberse producido la ruptura de la unión carbono - halógeno, resultando un compuesto inestable, que por esa razón ya no sería detectable. Esta hipótesis se descartó luego de realizar las experiencias descriptas más abajo.

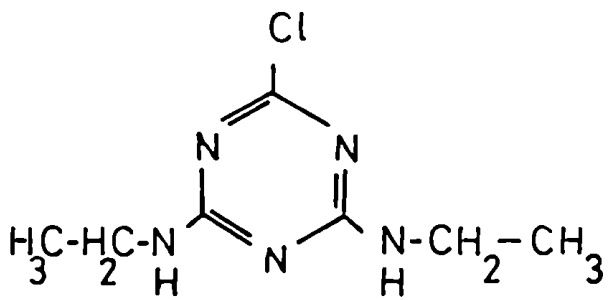
Para comparar el comportamiento de otras S-triazinas con el de la Atrazina, se eligieron los siguientes compuestos



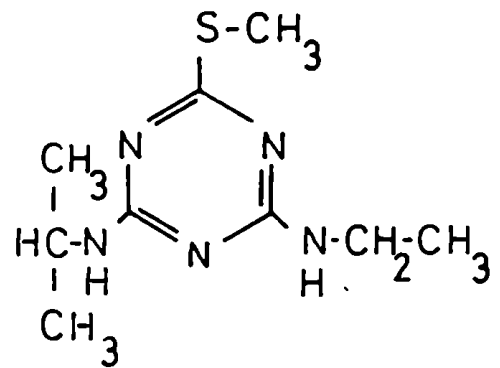
Atrazina



Prometrina



Simazina



Ametrina

Figura Nº 7.5.

(Figura Nº 7.5.): Atrazina: 2-Cloro-4-etilamina-6-isopropilamino-S-triazina; Simazina: 2-cloro-4,6- bisetilamino-S-triazina; Prometrina: 2-metiltio-4,6-bisisopropilamino-S-triazina y Ametrina: 2-metiltio-4-etil-amino-6-isopropilamino-S-triazina.

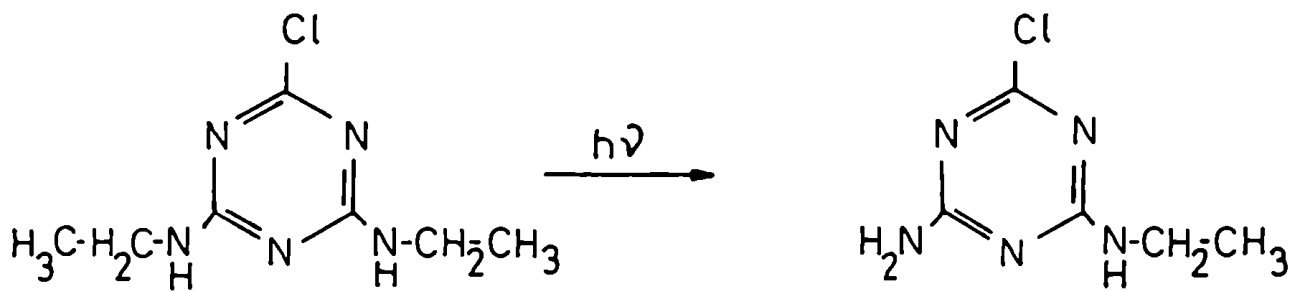
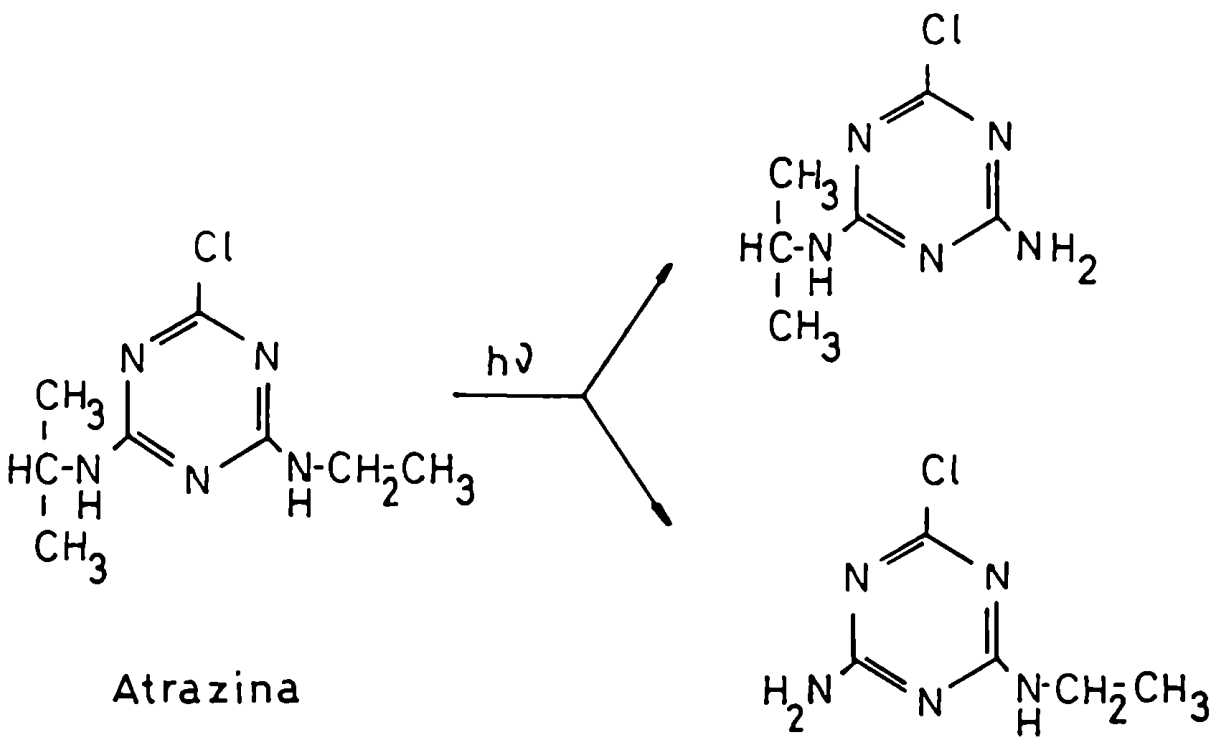
En la Tabla Nº 4.1. se describen los porcentajes de degradación (respecto de las concentraciones de partida), incluyendo el de la Atrazina, que fue irradiada en idénticas condiciones, confirmando los resultados citados anteriormente(93)

SUSTANCIA	PORCENTAJE DE DEGRADACION
PROMETRINA	50
AMETRINA	43
ATRAZINA	40
SIMAZINA	30

Tabla Nº 7.1.

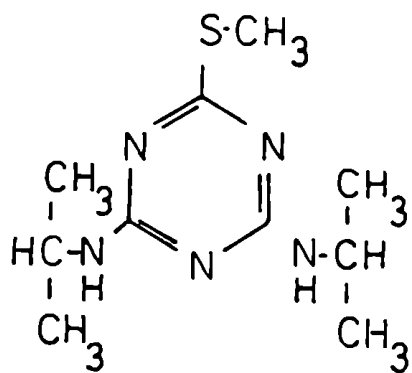
Para el caso de la Atrazina, se habían identificado como productos principales, dos productos de dealquilación: el derivado isopropílico y el derivado etílico, los cuales constituyeron un 2,3 y 0,9%, respectivamente, del remanente sólido (Figura Nº 7.6.).

En el caso de la Simazina, el único fotoproducto estable encontrado fue el derivado etílico, el cual constituyó un 14% del remanente sólido (Figura Nº 7.6.).

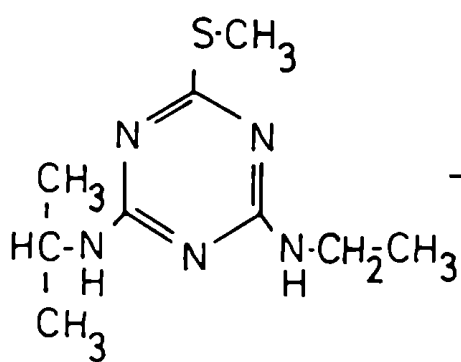
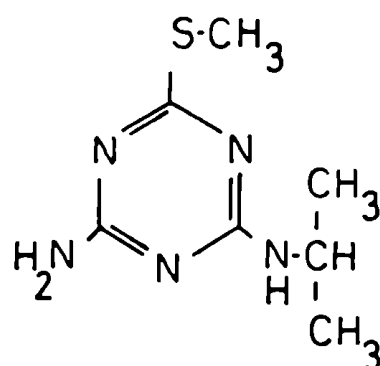
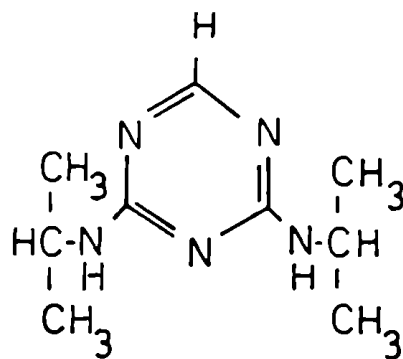
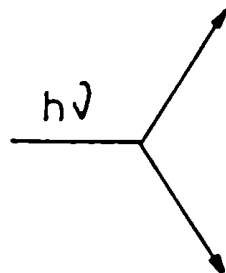


Simazina

Figura Nº 7.6.



Prometrina



Ametrina

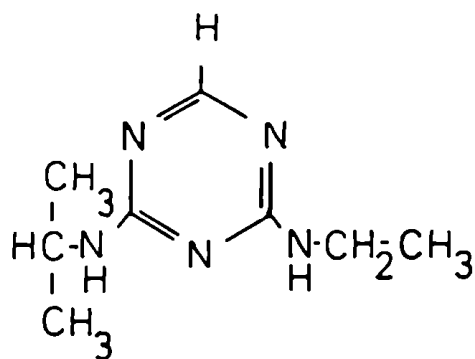
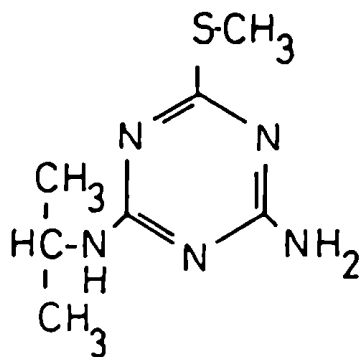
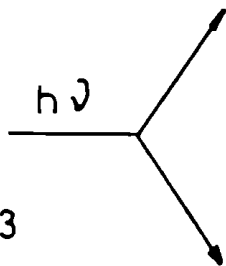


Figura № 7.7.

Luego de irradiar Prometrina, se identificaron dos compuestos de degradación, uno sin el sustituyente metiltio y otro sin el grupo isopropilo; el primero en un 5,7% y el segundo en un 6,3% del remanente sólido (Figura Nº 7.7.).

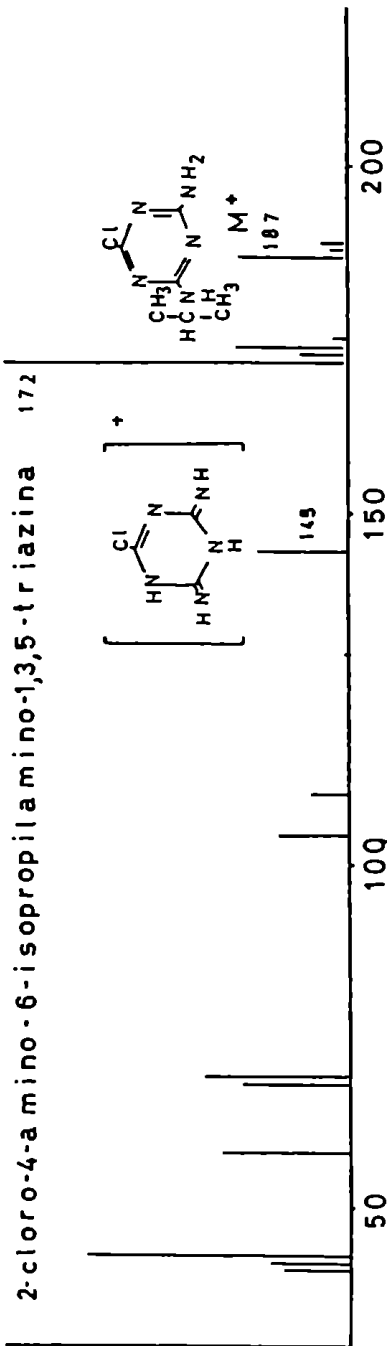
Finalmente, irradiando Ametrina en las mismas condiciones, fueron también dos los fotoproductos estables encontrados e identificados. Uno sin el sustituyente metiltio (3% del remanente sólido) y el otro carente del grupo etilo (8% del remanente sólido (Figura Nº 7.7.).

Las estructuras se identificaron mediante el empleo combinado de cromatografía gaseosa y espectrometría de masa.

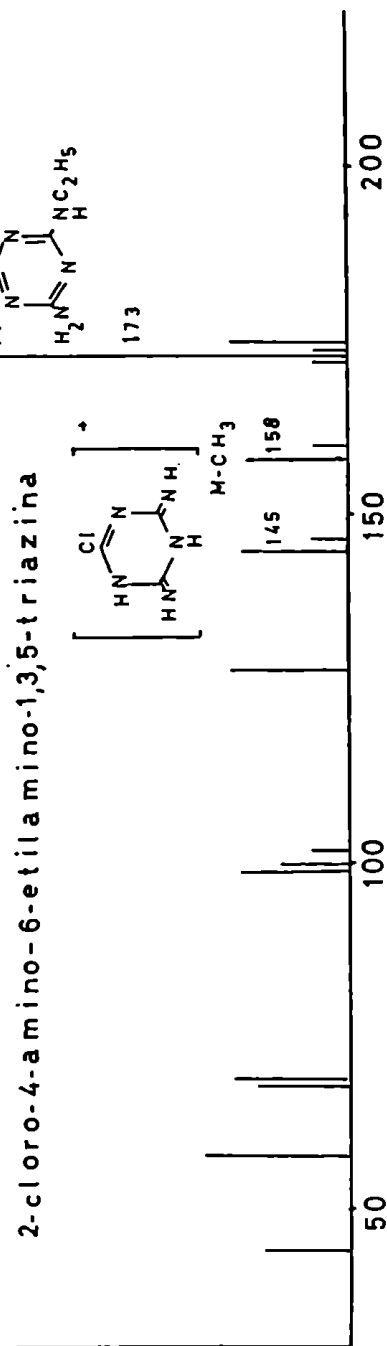
Del análisis de los espectros obtenidos (por estudio de las fragmentaciones (Figuras Nº 7.8-9-10 y 11), y de la comparación de los mismos con espectros presentes en la literatura (94, 95), se logró identificar los fotoproductos estables originados.

M-CH₃

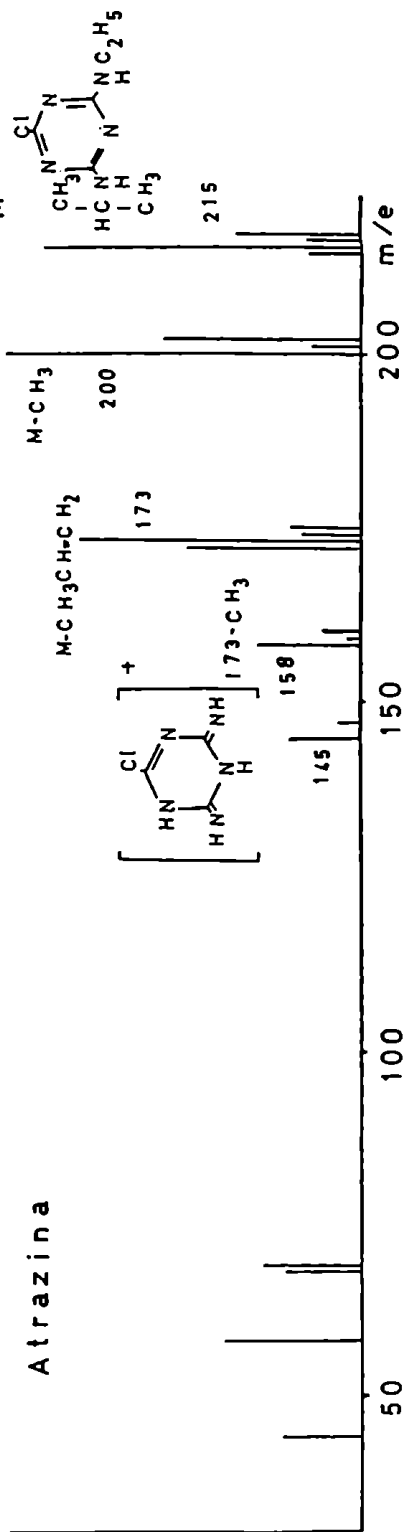
2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina



2-cloro-4-amino-6-etilamino-1,3,5-triazina



Atrazina



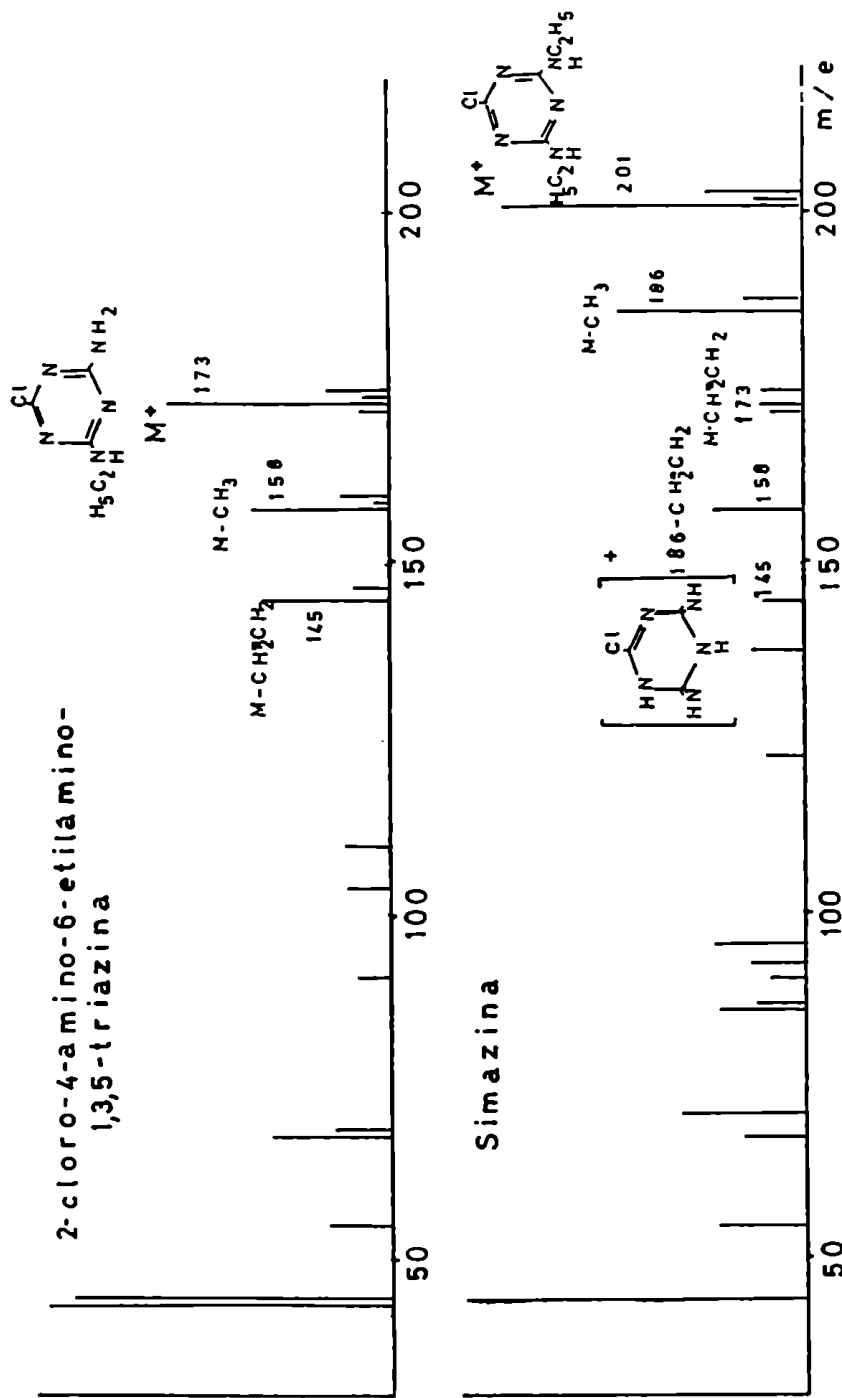


Figura No 7.9.

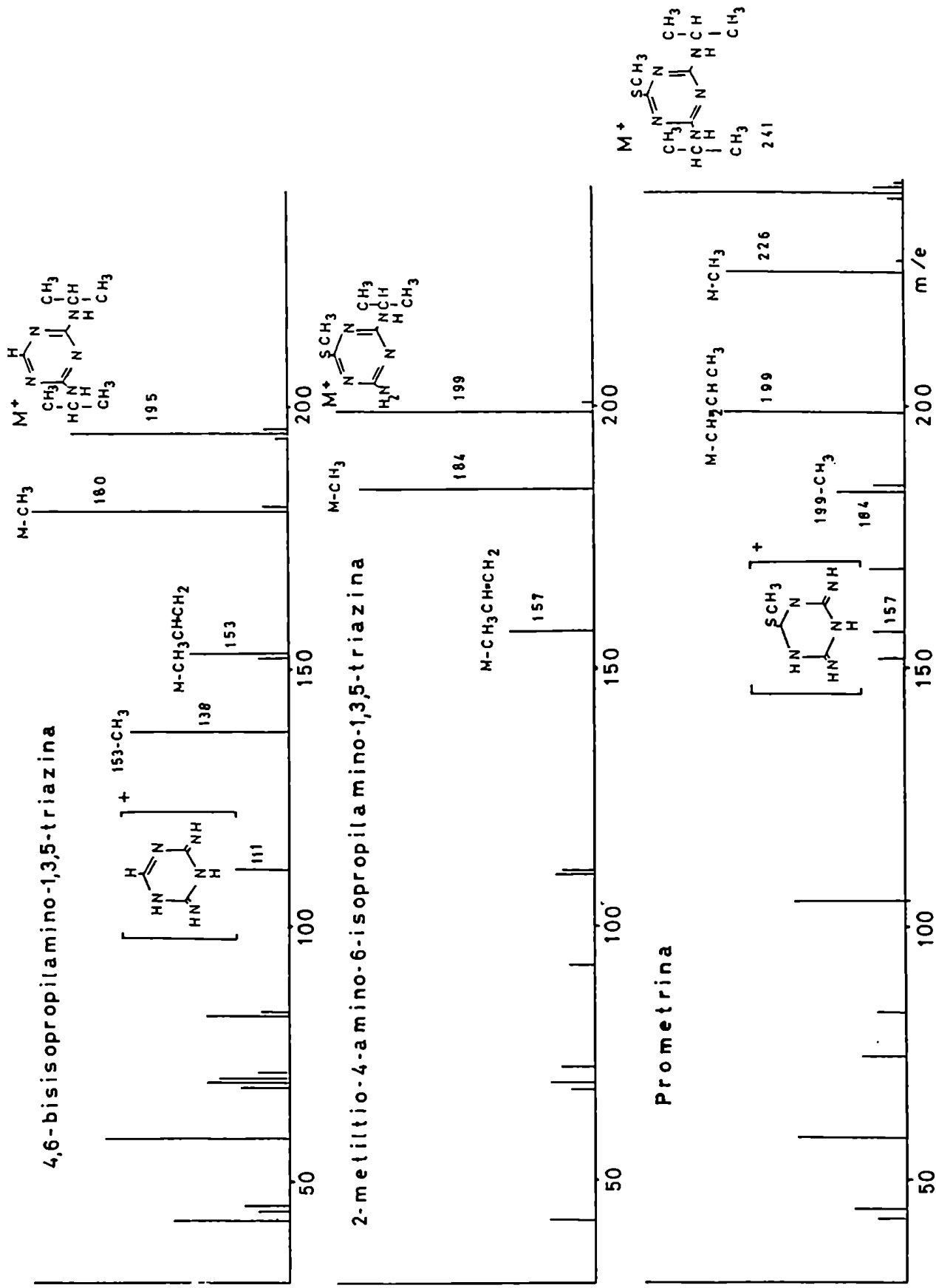


Figura № 7.10.

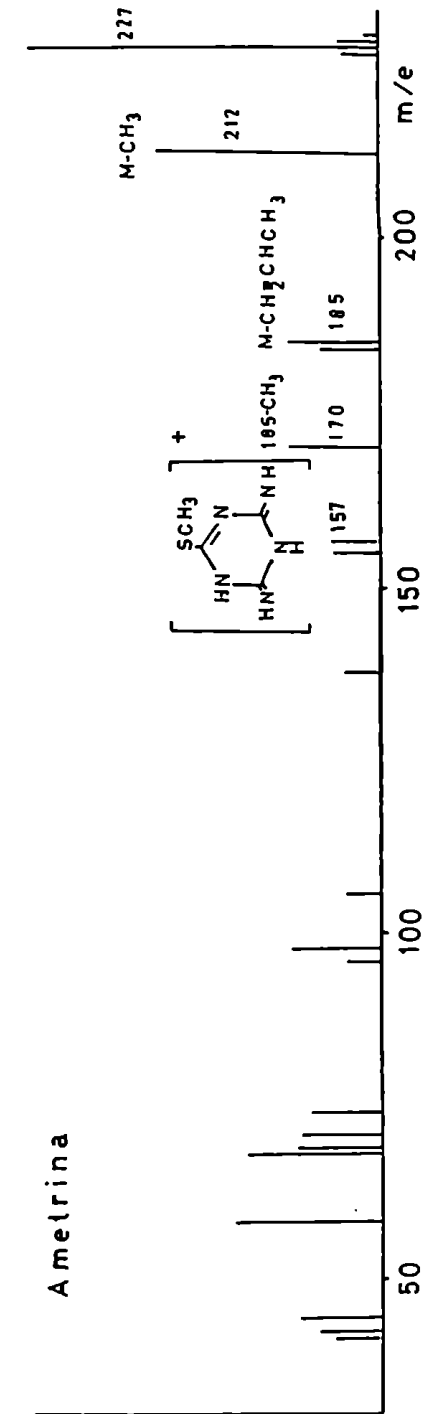
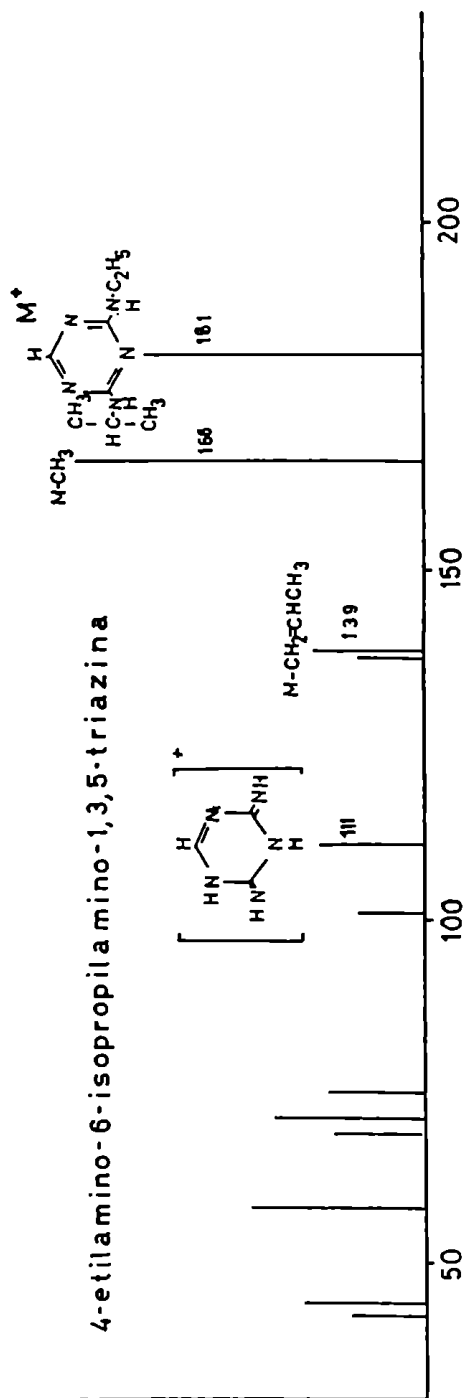


Figura № 7.11.

7.5. Comparación de las degradaciones desde el punto de vista químico.

Se observó que el comportamiento fotoquímico de estas sustancias es distinto en solución que en fase adsorbida.

Llama la atención, el hecho de no haberse encontrado en ninguno de los casos, el fotoproducto totalmente dealquilado. Ello haría suponer que el mismo, de formarse, es más inestable en las condiciones experimentales, que el producto de partida.

En fase adsorbida, no se produce la ruptura de la unión C - Cl al anillo aromático, lo cual sí ocurre en la unión del sustituyente metiltio al anillo.

Por no haberse encontrado los compuestos declorados en Atrazina y Simazina, se formularon dos hipótesis en 7.4.1.: a) La unión C-Cl es estable, b) La unión C-Cl fue disociada, y el producto probable, C-H, resultó más inestable que el producto de partida, eliminándose sin ser detectado.

La hipótesis b) se descartó, ya que los productos del tipo C-H se acumularon al irradiar Prometrina y Ametrina (Figura Nº 7.7.).

La dealquilación no es un fenómeno muy frecuente. En la bibliografía (96), se menciona al Dimetilamino - 20 α pregnano -5 α , que por acción de la radiación ultravioleta, en una solución de azul de metileno, se transforma en -20 α pregnano - 5 α

7.6. Variación del perfil de acción (fitotoxicidad) y del perfil ecotoxicológico por variación de los sustituyentes.

Los herbicidas más importantes del grupo de las triazinas simétricas pertenecen a la clase de las Monoclorotriazinas. Reemplazando en estos compuestos el cloro por SCH₃ o OCH₃, se obtienen también buenos herbicidas de acción rápida, siendo sin embargo la misma, de menor duración (97).

En la Figura 7.12. se ilustra sobre el potencial fitotóxico de los derivados alquilados e hidroxilados de las 2-cloro-4,6-bisalquilamino-S-triazinas (65).

En la literatura se encontró un solo trabajo (69) que relacione el grado de alquilación de estas sustancias con su toxicidad en mamíferos.

En la Tabla Nº 7.3. se puede observar, como ejemplo, las DL₅₀ correspondientes a Simazina y Simazina-monodealquilada, en ratas y ratones.

Compuesto	DL ₅₀ Ratón	DL ₅₀ Rata
Simazina	> 5 g/kg	> 5 g/kg
Simazina Monodealquilada	0,5 g/kg	0,5 g/kg

Tabla Nº 7.3.

Se observa que la Simazina-monodealquilada es diez veces más tóxica, en ratas y ratones, que la Simazina.

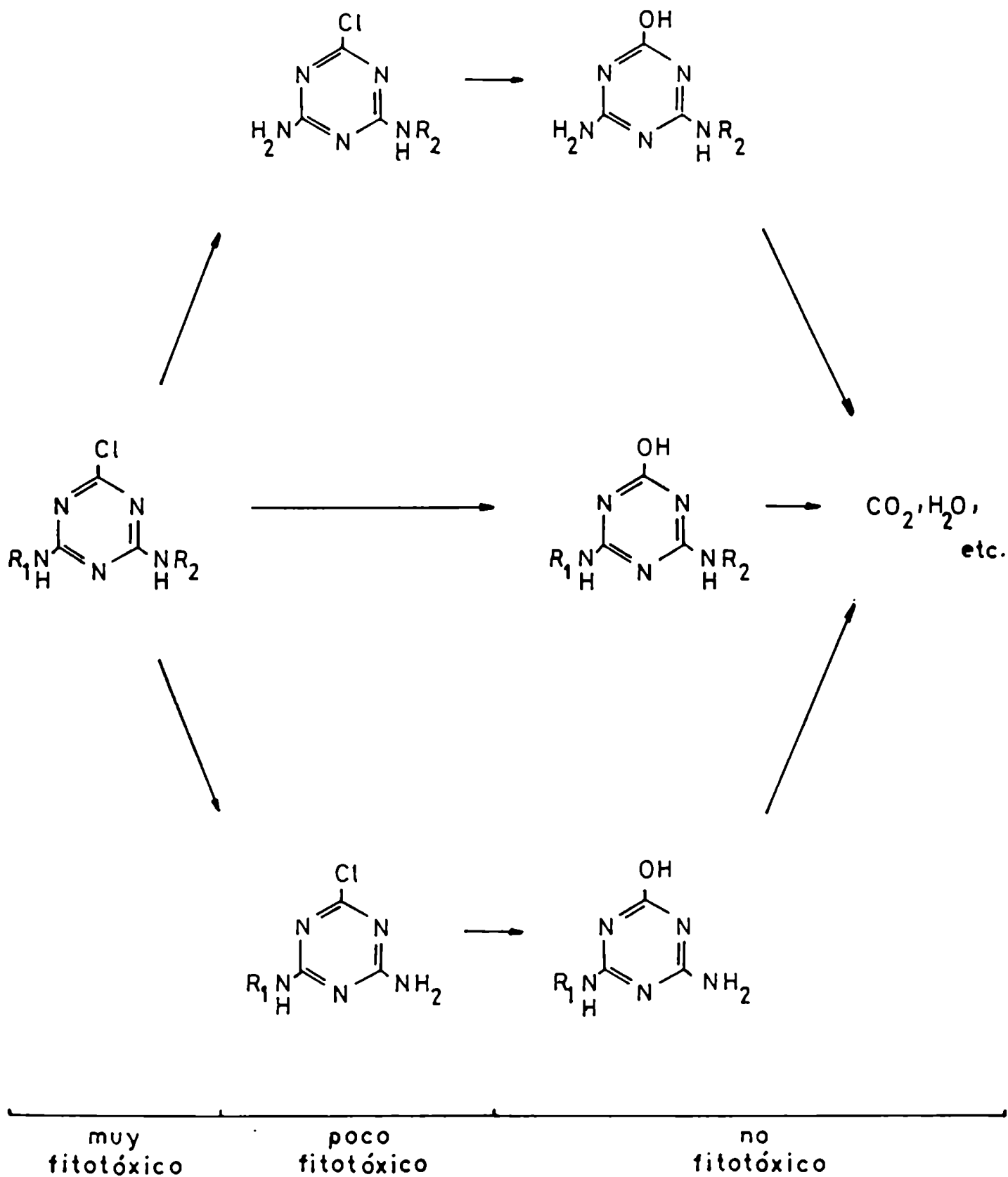


Figura Nº 7.12.

Dada la escasa bibliografía existente sobre este tema, está siendo considerada por nuestro grupo de trabajo, la realización de este tipo de estudios, ya que se necesitan datos al respecto, como para poder realizar una evaluación ecotoxicológica de mayor envergadura.

7.7. Elaboración de criterios de elección para el uso de S-triazinas, según perfiles degradativos y de persistencia, asociados a órdenes de toxicidad.

Basándose en los resultados experimentales obtenidos y en datos de toxicidad, se pueden elaborar, en forma aproximada, criterios de elección para el uso de las S-triazinas estudiadas.

De la Tabla Nº 7.1. se observa el siguiente orden de persistencia de las S-triazinas irradiadas: Simazina > Atrazina > Ametrina > Prometrina (Simazina más persistentes, Prometrina menos persistente).

Las S-triazinas con grupos SCH_3 (Ametrina, Prometrina) originan fotoproductos sin estos grupos, produciendo de esta forma la detoxificación del compuesto de partida.

Las S-triazinas conteniendo Cl en su estructura (Atrazina, Simazina), dan origen a fotoproductos estables dealquilados, que son más tóxicos que las sustancias de partida.

Si se comparan los porcentajes de formación de fotoproductos dealquilados, para Atrazina y Simazina, se ve que este porcentaje es mucho más importante para el caso de haber irradiado Simazina (Figura Nº 7.6.).

Las dosis letales (DL_{50}) para ratas de las cuatro S-triazinas estudiadas son: Atrazina (3080 mg/kg), Simazina (5000 mg/kg), Ametrina (1405 mg/kg) y Prometrina (3500 mg/kg).

Se pueden establecer entonces, órdenes crecientes con respecto a las importancias relativas de cada una de las S-triazinas empleadas según perfiles (Tabla N° 7.2.): a) de toxicidad, b) de persistencia y c) de toxicidad de productos de fotodegradación.

DL ₅₀ (mg/kg)	Porcentaje de fotodegradación	Toxicidad de productos de fotodegradación.
Simazina (5000)	Prometrina (50)	Prometrina
Prometrina (3500)	Ametrina (43)	Ametrina
Atrazina (3080)	Atrazina (40)	Atrazina +
Ametrina (1405)	Simazina (30)	Simazina ++

Tabla N° 7.2.

Para encontrar el riesgo asociado al uso de sustancias químicas, se suelen utilizar datos de toxicidad, como por ejemplo, las DL₅₀.

En el estudio descrito anteriormente se aportan criterios adicionales como elementos de juicio complementarios para la evaluación de los riesgos mencionados.

T. / S

[Handwritten signature]

B I B L I O G R A F I A .

- 1) Müller P.; *Experientia*, 10, 91, (1954).
- 2) May R.M.; *Nature*, 301, 466, (1983).
- 3) Molina N. J., Rowland F. P. S.; *Nature*, 249, 810, (1974)
- 4) Butler G. C., (Ed.) *Principles of Ecotoxicology*, J. Willey & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, (1978).
- 5) *Higiene y Seguridad en el Trabajo*, Ley N° 19.587, Decreto 351/79, Anexo III, pág. 54.
- 6) Margalef R.; *Ecología*, Omega Ed. (1977).
- 7) Parlar H. und Korte F.; *Chemosphere*, 10, 665 (1977).
- 8) Suess H.E.,; *Annu. Rev. Nucl. Sci.*, 8, 243 (1958).
- 9) Parlar H., Herrmann M., Mansour M. und Baumann R.; *Chemiker-Ztg.*, 107, 45, (1983).
- 10) Wagner H. G. und Zellner R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 663, (1978).
- 11) Korte F.; *Abiotic Processes*, Butler G.C. (Ed.) *Principles of Ecotoxicology* (Cita 4).
- 12) Gäb S., Nitz S., Parlar H. und Korte F.; *Chemosphere*, 4 251, (1975).
- 13) Behadir M., Gäb S., Schmitzer J. und Korte F.; *Chemosphere* 12, 941, (1979).

- 14) Gäb S., Schmitzer J., Thann H. W. und Korte F.; Angew. Chem., 90, 398 (1978).
- 15) Lemaine J., Campbell I., Hulpke H., Guth J.A., Mey W., Philip J. und von Woldow C.; Chemosphere, 2, 119(1982).
- 16) Daniel W. E. and Terrel J.C.; Business Statistics, Basic Concepts and Methodology, Houghton Mifflin Company - Boston - (1979).
- 17) Roederer J. G.; Mecánica elemental (Capítulo 1, errores de medición), EUDEBA (1973).
- 18) Lotz F.; Experiencias no publicadas.
- 19) Gäb S., Parlar H. und Korte F.; Chemosphere, 5, 187(1974)
- 20) Gäb S., Schmitzer J., Thann H.E., Parlar H. and Korte F., Nature, 270, (1977).
- 21) Deutsche Patentanmeldung P 2704942.9.
- 22) Parlar H., Gäb S., Nitz S. und Korte F.; Chemosphere, 5, 333 (1976).
- 23) Saravanja-Bozonic V., Gäb S., Hustert K. und Korte F.; Chemosphere, 1, 21, (1977).
- 24) Gäb S., Saravanja V. and Korte F.; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 13, 424, (1975).
- 25) Schmitzer J. und Gäb S.; Chemosphere, 4, 663, (1980).
- 26) Kotzias D., Klein W., Lotz F., und Korte F.; Chemosphere, 5, 301, (1979).

- 27) Lotz F., Nitz S. und Korte F.; Chemosphere, 10, 763, (1979).
- 28) Freitag D., Geyer H., Kraus A., Visnanathan R., Kotzias D., Altar A., Klein W. and Korte F.; Ecotoxicol. Environ. Saf. 6, 60, (1982).
- 29) Rao C., N.; Espectroscopía ultravioleta y visible, Editorial Alhambra, (1970).
- 30) March J.; Advanced Organic Chemistry, Photochemistry, Mc Graw-Hill / Kogakusha, (1977).
- 31) Calvert J. G. and Pitts J. N.; Photochemistry, John Willey & Sons, Inc., (1967).
- 32) Schönberg A.; Preparative Organic Photochemistry, Springer Verlag, New York Inc., (1969).
- 33) Castellan G.W.; Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, (1975).
- 34) Laidler K. J.; Cinética de reacciones, Editorial Alhambra, (1977).
- 35) Kotzias D., Nitz S. und Korte F.; Chemosphere 4, 415, (1981).
- 36) Korte F.; Proceedings of a Panel on Radioisotopes in the Detection of Pesticide Residues, Joint FAO/IAEA Division of Atomic Energy in Agriculture, Vienna (1966).
- 37) Korte F., Ludwig G. und Vogel J.; Liebigs Ann. Chem., 656, 135 (1962).

- 38) Hunter C. G., Rosen A., Williams R. T., Reynolds J.G. and Worden A.N.; XII Int. Symp. on Crop Protection., Gent. (26.4.1960).
- 39) Bann J. M., De Cirro T. J., Earle N. W. and Sun Y. P.; J. Agr. Food. Chem. 4, 937 (1956).
- 40) Klein A. K., Link J. d. and Ives N. F.; J. Assoc. Off Anal. Chem., 4, 895, (1968).
- 41) Damico J.N., Jo-Yun T. and Costello Ch.; J. Assoc. Off Anal. Chem., 1, 48, (1965).
- 42) Korte F. and Kochen W.; Med. Pharmacol., 15, 409, (1966).
- 43) Korte F. and Arent H.; Life Sci., 4, 2017, (1965).
- 44) Wegler R.; Chemieder Pflanzenschutz- und Bekämpfungsmittel, Band 1, Springer-Verlag, Berlin (1970).
- 45) Khan M.A. Q., Rosen J. D. and Sutherland D. J.; Science, 164, 318, (1968).
- 46) Reddy G. and Khan M. A. Q.; J. Agr. Food Chem., 22, 910 (1974).
- 47) Reddy G. and Khan M. A. Q.; J. Agr. Food Chem.; 25, 25 (1977).
- 48) Mc Kinney J. D. and Mehendale H. M.; J. Agr. Food Chem.; 21, 1979, (1973).
- 49) Weisgerber I., Kohli J., Kaul R., Klein W. and Korte F.; J. Agr. Food Chem., 22, 609, (1974).

- 50) Weisgerber I., Bienik D., Kohli J. and Klein W.; J. Agr. Food Chem., 23 873, (1975).
- 51) Lichtenstein E. P., Schultz K. R., Fuhremann T. W. and Liang T.T.; J. Agr. Food Chem., 18, 100, (1970).
- 52) Nagl H. G., Klein W. und Korte F.; Tetrahedron, 22, 5319, (1970).
- 53) Benzon W.R.; J. Agr. Food Chem., 1, 66, (1971).
- 54) Henderson G. L. and Crosly D. G.; J. Agr. Food Chem., 15, 888, (1967).
- 55) Bienik D., Klein W., Kratz V. und Parlar A. H.; GSF-Bericht Ö 308, 69, (1976).
- 56) Johns-Manville Sudamericana Ltda., Boletín Técnico JMS-4.
- 57) Nagl H. G. und Korte F.; Chemosphere, 4, 143, (1972).
- 58) Nagl H. G. und Korte F.; Tetrahedron, 28, 5445, (1972).
- 59) Bedford C. T. and Smith E. H.; J. Agr. Food Chem., 26, 911, (1976).
- 60) Datte P.R., Lang E. P., Watts J. O., Klein A. K. and Nelson M. J.; Nature, 208, 289, (1965).
- 61) Mc Kinney J. D., Mathews H. B. and Fishbein L.; J. Agr. Food Chem., 3, 597, (1972).
- 62) Reddy G. and Khan M. A.Q.; J. Agr. Food Chem., 5, 861, (1975).
- 63) Reddy G. and Khan M. A.Q.; J. Agr. Food Chem., 1, 292, (1978).

- 64) Khan M. A. Q. and Stanton R. H.; Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1, 159, (1973).
- 65) Fishbein L.; Chromatography of Environmental Hazards, Volume II, Elsevier Scientific Publishing Company(1975).
- 66) Chiba S., Soji Y., Hibino H., Takeo Y. and Yiu T.; Arzneim.-Forsch., 3, 303, (1968).
- 67) Gysen H.; Chem. Ind. (Lond.), 8, 1393 (1962).
- 68) Gost A., Knüsli E. und Gysin H.; Experientia, 11, 107, (1955).
- 69) Gost A., Knüsli E. und Gysin H.; Experientia, 12, 146, (1956).
- 70) Exer B.; Experientia, 14, 136, (1958).
- 71) Good N.E.; World Rev. Pest. Control ,1, 19, (1962).
- 72) Whittingham C. P.; El Mecanismo de la Fotosíntesis, H. Blume Ediciones, Madrid, (1976).
- 73) Eisenbrod G., Ungerer R. and Preussmann R.; Toxicol. Appl. Pharmacol., 31, 323 (1975).
- 74) Bogoroski P., Wolker E. A. and Davis W.; IARC Scientific Publication, Nº 9, (1979).
- 75) Kearney P. C., Kaufman D. D. and Sheets T. J.; J.Agr. Food Chem., 13, 369, (1965).
- 76) Shimabukuro R. H., Kodunce R. E. and Frear D. S.; J. Agr. Food Chem., 14, 392, (1966).

- 77) Harris C. I.; J. Agr. Food Chem., 15, 157, (1967).
- 78) Shimabukuro R. H.; J. Agr. Food Chem., 15, 557 (1967).
- 79) Shimabukuro R. H.; Plant Physiol., 42, 1269, (1967).
- 80) Shimabukuro R. H.; Plant Physiol., 43, 1925, (1968).
- 81) Shimabukuro R. H. and Swanson H. R.; J. Agr. Food Chem.,
17, 199, (1969).
- 82) Pillai P., Weete J. D. and Davis D. D.; J. Agr. Food Chem.,
25, 852, (1977).
- 83) Khan S. V. and Marriage P. B.; J. Agr. Food Chem., 25,
1408, (1977).
- 84) Weete J.D., Pillai P. and Davis D. D.; J. Agr. Food Chem.,
28, 636, (1980).
- 85) Khan S. V., Marriage P. B. and Hamill A. S.; J. Agr. Food
Chem., 29, 216, (1981).
- 86) Thompson O. C., Truelove B. and Davis D. E.; J. Agr. Food
Chem., 17, 999, (1969).
- 87) Bakke J. E., Larson J. d. and Price C. E.; J. Agr. Food
Chem., 20, 682, (1972).
- 88) Foster T. S., Khan S. V. and Aktar H. M.; J. Agr. Food
Chem., 27, 300, (1979).
- 89) Pape B. E. and Zalik M. J.; J. Agr. Food Chem., 18, 202,
(1970).

- 90) Pape B. E. and Zalik M. J.; J. Agr. Food Chem., 20, 316, (1972).
- 91) Skipper H. D., Volk V. V. and Frech R.; J. Agr. Food Chem., 24, 126, (1976).
- 92) Plust S. J., Loebe J. R., Feher F. J., Benedict J. H. and Herbrandson H. F.: J. Org. Chem., 46, 3661, (1981).
- 93) Kempny J., Kotzias D. und Korte F.; Chemosphere, 5, 487, (1981).
- 94) Jörg J., Houriet R. und Spiteller G.; Mk. Chem. Bd. 97, H.4, (1966).
- 95) Jörg J., Spiteller M. und Spiteller G.; Über die Anwendbarkeit massenspektrometrischer Untersuchungen bei der Rückstands - Analyse. 6. Internationaler Pflanzenschutzkongress, Viena, (1967).
- 96) Khuong - Huu F. et Herlem D.; Tetrahedron Lett., 42 3649, (1970).
- 97) Cox J. R.: J. Sci. Food Agr., 2, 99, (1962).