



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Degradación de Epoxiconazol: un estudio comparativo de la reacción de foto-Fenton, Fenton y fotólisis de peróxido de hidrógeno

J. Sacchetto^{a*}, K. Toledo^b, Y. Jalit^b, C. Lépori^b, S. Miskoski^a y W. Massad^a

^a *Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, 5800, Argentina. jsacchetto@exa.unrc.edu.ar*

^b *JLA Argentina S.A, General Cabrera, 5809, Argentina*

Resumen

La presencia de plaguicidas en los cursos de agua es un tema de gran preocupación ya que ponen en peligro la seguridad de todas las fuentes de agua utilizadas con el fin de emplearlas para consumo humano. En este trabajo se presenta un estudio comparativo de la degradación de Epoxiconazol por procesos de oxidación avanzada en dos matrices distintas: agua tridestilada y agua subterránea. Esta última presentaba hierro en su composición intrínseca. Se encontró que el fungicida estudiado se degrada en su totalidad por la reacción de foto-Fenton y presenta una velocidad de degradación mayor cuando se emplea radiación solar.

Los resultados obtenidos empleando la matriz de agua subterránea son prometedores para un posible tratamiento de descontaminación de aguas con presencia de EPO.

Palabras clave: Degradación, Epoxiconazol, Procesos de Oxidación Avanzados

Introducción

El cuidado del medio ambiente es una preocupación mundial, sin embargo, en los últimos años esta problemática tomó relevancia en Argentina. La contaminación de los recursos hídricos es un inconveniente en nuestro país. En los cursos de agua disponibles son vertidos desechos agrícolas, industriales, y urbanos, sin que se estén ejecutando programas de prevención y gestión para su conservación, este factor representa la primera fuente de contaminación de los reservorios de agua dulce.¹ El uso de plaguicidas en Argentina es una práctica común, entre los que se destacan insecticidas, herbicidas y fungicidas.² De estos últimos, las estrobilurinas y triazoles de gran residualidad, son los más utilizados para el control de enfermedades fúngicas en diversos cultivos.

A raíz de lo expuesto, existe una gran preocupación por la contaminación de acuíferos que impulsa diversas estrategias para el tratamiento y descontaminación de aguas contaminadas provenientes de la actividad agrícola.

La remoción de plaguicidas de uso agrícola por adsorción, degradación mediada por luz o procesos de oxidación avanzada (POA) han ganado atención en la eliminación de estos contaminantes presentes en agua, a raíz de que son metodologías capaces de remover contaminantes de amplio espectro a muy bajo costo. Los POA son técnicas basadas en procesos fisicoquímicos que involucran la generación de especies oxidantes poderosamente reactivas, principalmente el radical OH•. La ventaja de los POA es la eventual mineralización de los contaminantes en dióxido de carbono, agua y sustancias inorgánicas o, al menos, en su transformación en productos inocuos.

En este trabajo se presenta un análisis comparativo de la degradación de Epoxiconazol (EPO) por diversos POA, entre ellos la reacción de Fenton, foto-Fenton (irradiando a 364 nm y solar) y la fotólisis con peróxido de hidrógeno. Además, estos estudios se realizaron en dos matrices: agua Mili Q y agua subterránea empleada para riego y/o aplicación de la formulación.



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Materiales y métodos

La muestra de agua utilizada para este estudio fue colectada de perforación de 200 m de profundidad, situada en el campo experimental de la empresa JLA Argentina S.A, ubicado a 5.3 km al sudoeste de la localidad de General Cabrera, Córdoba, Argentina. La muestra fue previamente acondicionada, en el laboratorio de JLA Argentina S.A, donde se ensayaron análisis físico-químicos con metodologías establecidas, y la determinación de iones presentes por ICP/MS. Por otra parte, se recurrió a LC-MS/MS para la determinación cuantitativa de EPO. Se dilucidaron y bosquejaron los posibles productos de degradación de este fungicida en los distintos sistemas estudiados.

Para las reacciones de Fenton y foto-Fenton la concentración utilizada fue para H_2O_2 1×10^{-2} M, FeSO_4 1×10^{-5} M y HClO_4 1×10^{-3} M. Como fuente de radiación UV se empleó como el fotolizador Rayonet, provisto de 3 lámparas de vapor de mercurio de baja presión con emisión a 364 nm. Las experiencias de irradiación directa con luz solar fueron realizadas en el laboratorio de JLA Argentina S.A al medio día y se registró la energía recibida a los diferentes tiempos de exposición.

Resultados y discusión

Las matrices de aguas utilizadas se caracterizaron con diferentes parámetros físico-químicos por ICP-MS. Entre los resultados obtenidos para este estudio es importante destacar la presencia de turbidez (1.63 NTU) y de hierro (0.24 mg/L) en el agua subterránea, mientras que en el agua Mili Q la turbidez y la concentración de hierro no fue detectable.

Se realizó un estudio preliminar por cromatografía líquida empleando el método monitorización de múltiples reacciones (MRM) de una solución de EPO con el objetivo de determinar las condiciones de detección de este fungicida.

Para la dilucidación de los posibles productos de degradación de EPO se realizó la infusión directa al detector de las soluciones obtenidas a diferentes tiempos de fotólisis, así como de los blancos de reacción. EPO se identificó por el ión molecular de EPO $[\text{M}+\text{H}]$ con m/z 330. Los espectros de masas en tiempo real se acumularon durante un minuto en el rango de 40–440 m/z .

Se determinó el porcentaje de degradación de EPO por la reacción de Fenton y foto-Fenton empleando dos fuentes de irradiación distintas. En el caso de la reacción de Fenton, EPO se degradó alrededor de 49.4% en 60 minutos. Los procesos con luz presentan mayor eficiencia de degradación, para la reacción de Foto-Fenton (irradiado con luz de $\lambda=364$ nm), el porcentaje de degradación de EPO es de 60%, mientras que cuando se irradia con luz solar, el porcentaje aumenta a 94.7%. La experiencia de foto-Fenton solar se realizó en las instalaciones de JLA Argentina (Ubicación: Gral. Cabrera, coordenadas $32^\circ 49' 03,6''\text{S}$ $63^\circ 52' 41,7''\text{W}$).

Con el fin de modelizar la situación a un sistema real, se probó la posible degradación de este compuesto utilizando como matriz, agua subterránea ya que presenta hierro disuelto.

Para ello se realizaron experiencias, en iguales condiciones que la reacción de foto-Fenton solar sin el agregado de hierro extra, se probó la reacción de peróxido de hidrógeno en oscuridad en agua Mili Q y en agua de riego.

Por una parte, se registró que cuando la reacción sucede en agua Mili Q en presencia de H_2O_2 y en oscuridad, el porcentaje de degradación de EPO es cercano al 5,1%, lo que podría deberse al poder oxidante del peróxido de hidrógeno. Cuando la reacción sucede en iguales condiciones, pero en agua de riego la eficiencia de degradación de EPO aumenta y es de 24,2%, al comparar con la anterior se observa un aumento en la tasa de eliminación de EPO. Sin embargo, cuando la reacción sucede en agua Mili Q pero con el agregado de hierro extra, se logra degradar por la reacción de Fenton el 49,4% (Agua mili Q).



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Por otro lado, al comparar el mismo sistema anterior, pero en presencia de luz solar, se observa que cuando se expone en agua Mili Q y H_2O_2 , la degradación de EPO llega a 45,6%. Para poder indagar en este resultado, se fotolizó EPO por irradiación directa solar, el porcentaje de remoción de EPO fue cercana al 43% luego de 60 minutos de exposición. Esta diferencia porcentual puede deberse al poder oxidante del peróxido adicionado. Cuando se probó la reacción en agua para riego y luz solar, sin el agregado de peróxido de hidrógeno, la eficiencia de degradación escaló a 60,5%, este resultado se justifica por la presencia de hierro disuelto en la matriz de agua. No obstante, cuando se realizó la reacción de foto-Fenton solar la eficiencia de degradación de EPO es aún mayor y llega a degradarse casi por completo en el tiempo de reacción (94.7%).

En la determinación de fotoproductos generados por la reacción de Fenton y foto-Fenton, se registraron dos distribuciones mayoritarias, por un lado, la relación $m/z=206$, que se registró un pico cromatográfico con un tiempo de retención de 4.89 min y la fórmula molecular es $C_{10}H_8FN_3O$, que podría deberse a la pérdida del anillo bencénico y el cloro presente. El cromatograma muestra un perfil de crecimiento de área conforme aumenta el tiempo de la reacción. Por otra parte, se registró la aparición de un pico cromatográfico con m/z 310, el cual presenta un tiempo de retención de 7.23 min, y cuya fórmula molecular es $C_{17}H_{12}ClN_3O$, de acuerdo a esto, EPO podría sufrir apertura del epóxido y pérdida del flúor

Conclusiones

A modo de conclusión, se puede decir que el fungicida EPO se degrada casi en su totalidad cuando se emplea la reacción de foto-Fenton, siendo la velocidad de degradación cuando se aplica radiación solar más rápida que cuando se emplea radiación UV, debido a la existencia de un efecto sinérgico con la irradiación directa solar.

Además, se observó que la presencia de hierro disuelto en la matriz de agua subterránea cumple un rol vital en este proceso de degradación, se realizaron experiencias de foto-Fenton con agua natural sin el agregado de hierro con resultados satisfactorios lo que es prometedor para el tratamiento de aguas contaminadas con estos fungicidas.

A partir de lo expuesto, se podrían implementar estas metodologías como posibles técnicas para la descontaminación de aguas con presencia de EPO.

Referencias

- (1) Gaona, L.; Bedmar, F.; Gianelli, V.; Faberi, A. J.; Angelini, H. *Estimating the Risk of Groundwater Contamination and Environmental Impact of Pesticides in an Agricultural Basin in Argentina*. Int. J. Environ. Sci. Technol., 16 (11), 6657–6670. (2019)
- (2) Mas, L. I.; Aparicio, V. C.; De Gerónimo, E.; Costa, J. L. *Pesticides in Water Sources Used for Human Consumption in the Semiarid Region of Argentina*. SN Appl. Sci., 2, 691. (2020)