

Remoción del Clorotalonil en Medio Acuoso mediante Ultrasonido. Un Estudio Experimental y Teórico

Ana Zamora Ibarra¹, Sergio Martínez Delgadillo¹, Miguel Morales Mora², Víctor Mendoza Escamilla⁴,
Cristina Iuga^{2,5*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Escuela Superior de Ingeniería, Justo Sierra No.1207 Col. Guadalupe Victoria, Coatzacoalcos, Veracruz, México.

³Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Electrónica. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

⁵Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: cristina_iuga@hotmail.com

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

16/octubre/2017

Palabras clave

clorotalonil, degradación,
sonólisis, química
computacional

Keywords

chlorotalonil, degradation,
sonolysis, computational
chemistry

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la remoción del clorotalonil (CLT) en medio acuoso, utilizando ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz). Así mismo, se utilizaron métodos de la química computacional para elucidar el primer paso en la degradación de este compuesto por la acción de radicales hidroxilo, producidos durante el ultrasonido. Los resultados experimentales muestran que la degradación del CLT aumenta con la frecuencia del ultrasonido, debido a que disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto con los radicales $\cdot\text{OH}$, provocando la degradación más rápida del compuesto. Los resultados teóricos demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT. El espectro UV-Vis de este intermediario muestra absorción en la zona 250-270 nm, al igual que en el espectro obtenido experimentalmente.

ABSTRACT

In this work, it was investigated the chlorotalonil (CLT) removal in aqueous media, using high frequency ultrasound (500 kHz y 1000 kHz). In addition, computational chemistry methods were used in order to elucidate the first step in the degradation of this compound by the action of hydroxyl radicals, produced during the ultrasound. The experimental results show that the degradation of CLT increases with the frequency of the ultrasound, because it reduces the size of the bubble formed during the cavitation, which could increase the area of contact with the $\cdot\text{OH}$ radicals, causing more degradation of the compound. The theoretical results show that the reaction path corresponding to the displacement of the chlorine atom in the *meta* position with respect to the nitrile groups is the fastest reaction, and therefore the corresponding hydroxylated product is the most important intermediate in the CLT degradation. The UV-Vis spectrum of this intermediate shows absorption in the 250-270 nm zone, as well as in the experimentally obtained spectrum.

Introducción

El Clorotalonil (CLT) pertenece al grupo de los benzonitriloshalogenados, y es uno de los fungicidas más utilizados en el mundo. Tiene un color grisáceo a incoloro en estado sólido-cristalino e inodoro, es poco corrosivo, estable en soluciones acuosas alcalinas o ácidas y tiene un peso molecular de 265.89 g/mol. A altas temperaturas, puede descomponerse produciendo ácido clorhídrico. Muestra baja solubilidad en agua (0.6 mg/litro), y es más soluble en disolventes orgánicos como acetona, hexano y ciclobutanona. La estructura química del clorotalonil se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Estructura química del clorotalonil (CLT).

El CLT fue inventado en 1963 por Diamond Alkali Co. y fue registrado para su uso en los EE.UU. en 1966. Se ha convertido en el segundo fungicida agrícola más utilizado en los EE.UU. con cinco millones de kilogramos aplicados anualmente (Cox, 1997). En China, la producción anual excede las 8,000 toneladas de CLT (Minghui et al., 2014). En México, el CLT se utiliza como fungicida protector en el follaje y el suelo de diversos cultivos. Aunque no hay registros claros de la aplicación de plaguicidas en México, algunos estudios muestran que se aplican 50 mil toneladas/año, y de esas las entidades de Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, son los destinatarios del 70% (Pérez et al. 2013).

Al igual que muchos pesticidas, el CLT es persistente en los ecosistemas, y su efecto residual a largo plazo es causado por el abuso de CLT, que tiene toxicidad acumulativa. La contaminación por este compuesto se presenta principalmente en sistemas acuáticos donde se practica la agricultura, debido a su alta toxicidad para peces e invertebrados, presentando, para 96 h, una LC50 de entre 0.5 to 29.2 µg/L (Yongqiang et al., 2014). Además, el CLT se ha encontrado en aguas subterráneas en concentraciones de hasta 270 µg/L (Shane y Hanaa, 2010). Se considera como un probable carcinógeno humano por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Cox, 1997). Con base en lo anterior, se requiere desarrollar tecnología para

su remoción de medios acuosos. Una de las técnicas que actualmente se están investigando es el uso del ultrasonido para remover diferentes contaminantes orgánicos presentes en agua. Durante el proceso de irradiación ultrasónica, se generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), debido a la disociación del agua, como se muestra en las ecuaciones 1 a 4 (Torres et al., 2007):



En este trabajo se realizaron estudios experimentales para degradar el CLT mediante ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz), a diferentes potencias. Debido a que durante la aplicación del ultrasonido se producen radicales $\cdot\text{OH}$ que pueden contribuir a la degradación del CTL, se realizaron estudios teóricos utilizando métodos de la química cuántica computacional, para explicar los posibles mecanismos de reacción en medio acuoso.

Metodología

A. Metodología experimental

Preparación y determinación de la concentración del clorotalonil en medio acuoso.

Durante las experimentaciones, se preparó la muestra de CLT a una concentración de 0.6 mg/L. Se utilizó agua destilada como medio acuoso. Se sometió a pretratamiento con un ultrasonido que emite una frecuencia de 20 kHz en un tiempo de 90 min., con la finalidad de solubilizar el compuesto. Se realizó la curva de calibración de la solución madre de CLT, en el espectrofotómetro UV-Vis, para medir la concentración del CLT en función del tiempo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Evaluación del efecto de la frecuencia

Se realizaron pruebas en equipos de ultrasonido de potencia variable con las siguientes frecuencias: 1000 KHz y 500 KHz. Se colocó la muestra (medio acuoso con CLT) a pH=7.0, en vasos de precipitados de 200 mL en el piezoeléctrico del ultrasonido, y se tomaron muestras cada 15 minutos durante 2 horas, para determinar la concentración en función del tiempo de tratamiento. Esto se realizó a potencia de 100%, la cual se mantuvo constante para cada una de las frecuencias.

B. Metodología teórica

Los cálculos teóricos de estructura electrónica se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09 (Gaussian 09), utilizando el funcional M06-2X y el conjunto de bases 6-311++G(d,p). El funcional M06-2X ha sido calibrado con una extensa base de datos que incluye barreras y energías de reacción, y se ha demostrado que proporciona excelentes resultados para la cinética de reacciones, describe correctamente enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals y, además, reproduce bien la geometría de los puntos estacionarios para una gran variedad de sistemas químicos. Para incluir los efectos del solvente, se utilizó el modelo continuo SMD (Marenich et al., 2009), implementado en el programa Gaussian 09, con agua como disolvente. El efecto caja del solvente se incluyó de acuerdo con las correcciones propuestas por Okuno (Okuno, 1997) tomando en cuenta la teoría de volumen libre (Benson, 1982). En este trabajo, las correcciones a la energía libre de Gibbs se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^0 - RT \left\{ \ln \left[n 10^{(2n-2)} \right] - (n-1) \right\}$$

donde n representa la molecularidad de la reacción. De acuerdo con la expresión anterior, el efecto caja disminuye el valor de ΔG por 2.54 kcal mol⁻¹ para reacciones bimoleculares, a 298.15 K. Así, el efecto de “empaquetamiento” del disolvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones con molecularidad igual o mayor que dos. Las energías relativas se calcularon con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K. Así, $\Delta H = H_p - H_R$ es la entalpía de reacción, y $\Delta G = G_p - G_R$ es la energía libre de Gibbs de reacción. De la misma manera, $\Delta H^\ddagger = H_{TS} - H_R$ y $\Delta G^\ddagger = G_{TS} - G_R$ son las barreras de activación en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs. Las correcciones de energía de punto cero (ZPE) y las correcciones termodinámicas a 298.15 K se incluyeron en el cálculo de las energías relativas. El espectro UV-Vis de las estructuras previamente optimizadas se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Stratmann et al., 1998).

Resultados y discusión

I. Resultados Experimentales

La figura 1 muestra los resultados de la variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo al aplicar dos tipos de frecuencias, 500 kHz y 1000 KHz, con 100% de potencia. Como se puede observar, la reducción del compuesto a 1000 kHz es más rápida.

Adicionalmente, se observa que la cinética de degradación se ajusta a un modelo de 2ª con valores de las constantes de velocidad de 0.1 (mg/L)⁻¹(min)⁻¹ para 1000 kHz, mientras que, para 500 kHz, es de 0.027 (mg/L)⁻¹(min)⁻¹, a diferencia de otros trabajos (Hong-guang et al., 2011), que encontraron una reacción de pseudo primer orden con valores de la constante de velocidad de 0.01 min⁻¹. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de remoción para un tratamiento de 180 minutos a diferentes frecuencias. En este caso, se hace la comparación con resultados obtenidos a otra frecuencia (400 kHz), y se puede observar que la remoción mayor a ese tiempo de tratamiento nuevamente es aplicando la frecuencia de 1000 kHz.

Tabla 1. % de remoción del CLT a diferentes frecuencias.

Frecuencia (kHz)	% remoción a 180 minutos
400	55.5*
500	70
1000	95.3

*Calculado con la constante de 0.0101 min⁻¹ de Hong-guang G, et al., 2011

El efecto del aumento en la degradación del CLT al aumentar la frecuencia, se podría deber porque a mayores frecuencias disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto ente los radicales •OH formados y el CLT, provocando la degradación más rápida del compuesto. En la gráfica de la figura 2 se muestra la variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo a 500 kHz y 1000 kHz, con 100% de potencia.

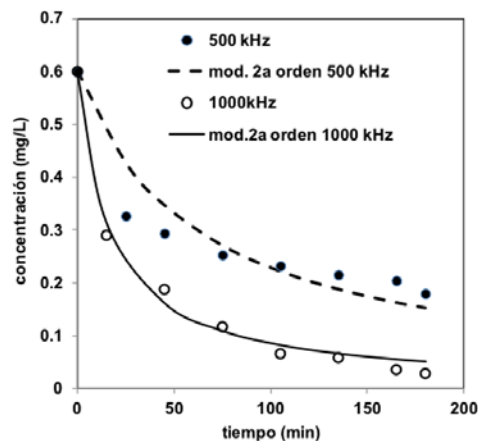


Figura 2. Variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo a 500 kHz y 1000 kHz, con 100% de potencia.

En la figura 3, muestra el espectro de absorción de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a 1000 kHz. Como se observa, a medida que aumenta el tiempo el pico de absorción (232nm) se distorsiona y tiende aplanar debido a que el CLT se degrada (zona A). Por otra parte, los compuestos intermedios que se forman en la degradación del CLT, producen que se presente una absorción en la zona B.

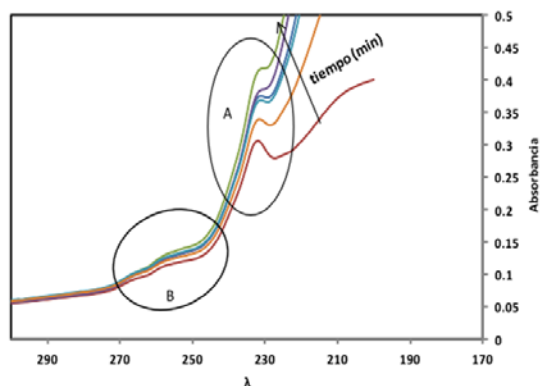


Figura 3. Espectro de absorbancia del clorotalonil en función del tiempo para 1000 kHz, con 100% de potencia.

II. Resultados Teóricos

a) Optimización geométrica y cálculo de frecuencias vibracionales

El primer paso en el estudio teórico de la reacción del CLT con radicales $\cdot\text{OH}$, es la optimización geométrica de la estructura de los reactivos. La estructura molecular optimizada del CLT se muestra en la figura 4, indicando los sitios reactivos. Debido a la simetría molecular del CLT, se observa que los sitios 1 y 3 son equivalentes, asimismo los sitios 4 y 6, y los sitios 7 y 8. Por lo tanto, para estudiar la reactividad del CLT, es suficiente considerar sólo los sitios reactivos: 1, 2, 4, 5 y 7.

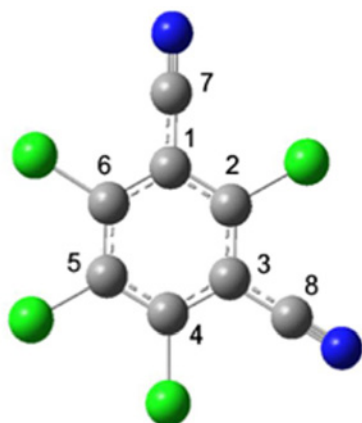


Figura 4. Estructura optimizada de la molécula de CLT.

En la reacción del CLT con el radical $\cdot\text{OH}$, este radical puede adherirse al grupo nitrilo, o bien puede desplazar cualquiera de los átomos de cloro, generando productos hidroxilados. En este trabajo, se estudiaron todas las posibles trayectorias de reacción independientes. Se identificaron las estructuras de equilibrio de los reactivos, estados de transición, y productos, para cada una de las trayectorias de reacción, en medio acuoso. Se llevaron a cabo cálculos de análisis vibracional para la caracterización de las estructuras como mínimos locales, con todas las frecuencias vibracionales positivas, o como puntos de ensilladura, con una única frecuencia imaginaria (negativa). En la figura 5 se muestran las estructuras optimizadas de los productos hidroxilados formados en la reacción de CLT + $\cdot\text{OH}$.

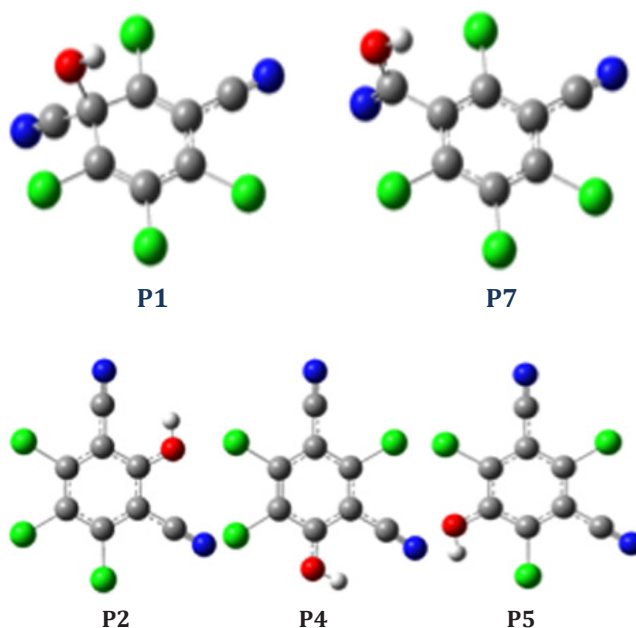


Figura 5. Estructuras de los productos hidroxilados formados en la reacción de CLT + $\cdot\text{OH}$, en medio acuoso, optimizadas a nivel M062X/6-311++G(d,p).

b) Cálculo de las energías relativas de reacción

Las energías relativas de reacción, calculadas con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K, se reportan en la tabla 2 para todos los posibles caminos de reacción, en solución acuosa. ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger son las barreras de activación, en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs. ΔH y ΔG son las entalpías de reacción y las energías libres de Gibbs de reacción.

Tabla 2. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, en medio acuoso, en la reacción de CLT + $\cdot\text{OH}$.

Trayectoria de reacción	ΔH	ΔG	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
1	-15.34	-7.57	5.10	12.47
2	-21.14	-21.79	5.94	13.05
4	-21.50	-22.27	5.57	13.00
5	-19.10	-19.68	4.31	11.81
7	-25.46	-17.69	7.08	14.10

Se observa que todas las trayectorias de reacción son exotérmicas ($\Delta H < 0$) y exergónicas ($\Delta G < 0$), y por lo tanto irreversibles. La adición del radical OH al grupo nitrilo presenta la entalpía de reacción más baja (-25.46 kcal/mol). Sin embargo, analizando las energías libres de Gibbs de reacción, resulta que el canal de reacción correspondiente al desplazamiento del Cl en la posición *orto* con respecto a los grupos nitrilo (trayectoria de reacción 4), presenta la energía libre de Gibbs de reacción más baja ($\Delta G = -22.27$ kcal/mol), y por lo tanto es el canal de reacción más favorecido del punto de vista termodinámico, mientras que el canal de reacción correspondiente a la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al átomo de carbono en la posición *ipso* con respecto al grupo nitrilo (trayectoria de reacción 1) presenta la energía libre de Gibbs de reacción más alta (-7.57 kcal/mol). En cuanto a las barreras de activación en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs, se observa que la trayectoria de reacción 5, correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo, es la más favorecida ($\Delta H^\ddagger = 4.31$ kcal/mol, y $\Delta G^\ddagger = 11.81$ kcal/mol). Estos resultados demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT, mientras que la reacción de adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los grupos nitrilo es la reacción más lenta, conduciendo a intermediarios de poco interés.

b) Cálculo de los espectros UV-Vis teóricos

Con la finalidad de explicar el espectro de absorbancia experimental, se calcularon los espectros UV-Vis para los intermediarios más importantes, los productos hidroxilado P5 y P1 (Figura 6).

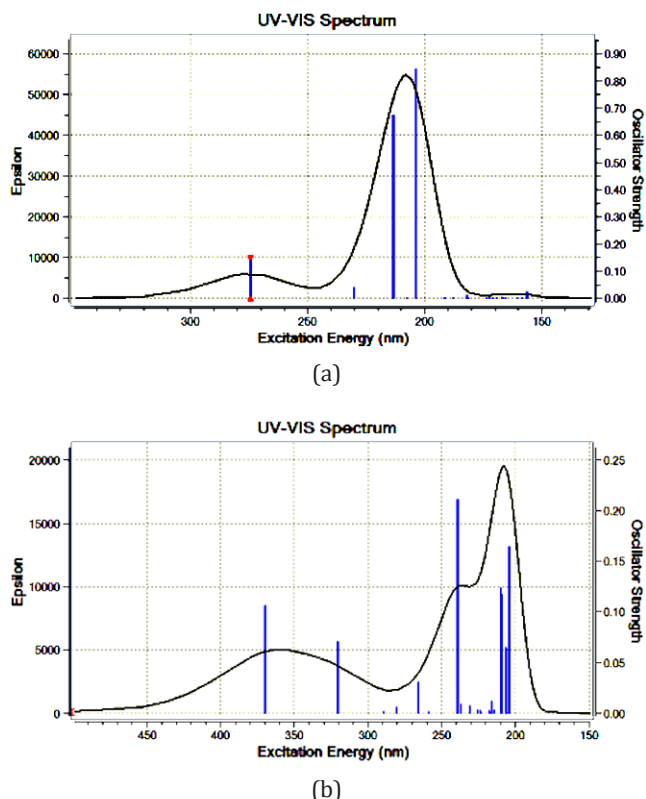


Figura 6. Espectros UV-Vis calculados (TD-DFT) para los productos hidroxilado P5 (a) y P1 (b).

Se puede observar que los espectros UV-Vis de los intermediarios en la degradación del CLT, muestran absorción en 250-270 nm, al igual que en el espectro de absorbancia obtenido experimentalmente.

Conclusiones

En este trabajo, se estudió la remoción del clorotalonil (CLT) en medio acuoso, utilizando ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz). Así mismo, se utilizaron métodos de la química computacional para elucidar el primer paso en la degradación de este compuesto por la acción de radicales hidroxilo, producidos durante el ultrasonido.

Los resultados experimentales muestran que la degradación del CLT aumenta con la frecuencia del ultrasonido, debido a que disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto con los radicales $\cdot\text{OH}$, provocando la degradación más rápida del compuesto. La cinética de la degradación del CLT se ajustó a un comportamiento de 2^o orden. El espectro de absorción de

las muestras obtenidas a diferentes tiempos a 1000 kHz, muestra que, a medida que aumenta el tiempo, el pico de absorción (232nm) se distorsiona y tiende aplanar debido a que el CLT se degrada, mientras que aparece absorción en la zona 250-270 nm, correspondiente a la formación de los intermediarios.

Los resultados teóricos demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo en la molécula de CLT (trayectoria de reacción 5) es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT. El espectro UV-Vis del intermediario hidroxilado formado por el desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo, muestra absorción en la zona 250-270 nm, al igual que en el espectro de absorbancia obtenido experimentalmente. Estos resultados son relevantes para la elucidación del mecanismo de degradación del CLT por acción de radicales $\cdot\text{OH}$, y ayudan a entender y cuantificar los riesgos ambientales de los productos de degradación de este compuesto.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto CB2011/169786, así como al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Benson S. W. (1982). *The Foundations of Chemical Kinetics*, Krieger, FL.

Cox C., (1997). Fungicide factsheet: chlorothalonil, J. Pestic. Reform. 17: 14–20.

(Gaussian 09). Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J. R.; Montgomery Jr J.A., Vreven T.; Kudin K.N.; Burant J.C.; Millam J.M.; Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M, Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J, Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas, O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov,

B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox S.D.J.; Keith, T.; Al-Laham M.A., Peng C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C. and. Pople J. A. (2009) Gaussian 09, Revision D.01.

Hong-guang G., Nai-yun G., Lei L., Xuan-xiong J, Zhe C. (2011). Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors, J. Cent. South Univ. Technol. 18: 1068–1073.

Marenich A. V.; Cramer C. J.; Truhlar D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. J. Phys. Chem. B, 113: 6378.

Minghui W., Jing D., Junjie L., Ying L., Jinze L., Heng X. (2016). Simultaneous biological-photocatalytic treatment with strain CDS-8 and TiO₂ for chlorothalonil removal from liquid and soil. J. Hazard. Mat. 320: 612–619

Okuno Y. (1997) Chem. Eur. J., 3: 210.

Pérez M., Navarro H., Miranda E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México. Rev. Int. Contam. Ambie. 29: 45-64

Shane S., Hanaa Z. (2010). Permeation of chlorothalonil through nitrile gloves: Collection solvent effects in the closed-loop permeation method. J. Hazard. Mat. 179: 57–62

Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J., (1998), An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. J. Chem. Phys, 109: 8218.

Torres R.A., Abdelmalek F., Combet E. Petrier C, Pulgarin C.A. (2007). A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol. A degradation in deionised and natural waters. J. Hazard. Mat., 146: 546–551.

Yongqiang T., Qinghua H., Taozhong S., Laijia J., Rimao H., Xiangwei W. (2014). Promoting Photosensitized Reductive Dechlorination of Chlorothalonil Using Epigallocatechin Gallate in Water. J. Agric. Food Chem., 62:12090–12095.