



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Descomposición térmica homogénea y heterogénea de clorotalonil (CT) y derivados (CTC, CTAN y CTCLAN).

Cooke, Maria Victoria^{1*}; Firpo, Guadalupe¹; Ruiz Pereyra, Elba Nahir¹; Renzini, Maria Soledad²; Peláez, Walter José¹; Argüello, Gustavo Alejandro¹.

¹INFIQC-CONICET-UNC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, X5000HUA, Argentina.

²CITeQ-CONICET-UTN, Facultad Regional Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

E-mail: vcooke@fcq.unc.edu.ar

Palabras Claves: Termólisis, Clorotalonil, Pesticidas, Zeolitas

Resumen

El propósito general de este proyecto es explorar la química de degradación de pesticidas. La idea está fundamentalmente enfocada en desarrollar rutas para la degradación de derivados del Clorotalonil (2,4,5,6- tetracloro isoftalonitrilo), puesto que este fungicida de amplio espectro es muy utilizado en la Argentina por su baja toxicidad para la fauna silvestre; sin embargo existe todavía desconocimiento sobre los posibles procesos para su degradación.

Este estudio plantea la utilización de la termólisis (homogénea y heterogénea) como método de degradación de este pesticida y de algunos derivados que fueron sintetizados en nuestro laboratorio. Las termólisis heterogéneas se realizaron en presencia de distintos materiales sólidos, entre ellos catalizadores Zeolíticos con estructura MEL, BEA y FAU (en sus formas protónicas y modificadas con Fe y Cu) o superficies metálicas (como por ejemplo Cu o Fe). Los resultados son más que alentadores debido a que en general, las zeolitas lograron degradar, los diferentes compuestos bajo estudio.

En el caso particular del CT, este resultó ser muy estable frente a la descomposición térmica. Sin embargo, pudo ser degradado por las zeolitas en un buen porcentaje (80%). Por otro lado, el compuesto más lábil resultó ser el derivado alifático CTC, el cual sufrió una reacción conocida de dehidrocloración.

Abstract

The general purpose of this work is to explore the degradation of pesticides. The idea is to focus in developing efficient ways of degradation of some chlorothalonil derivatives (2,4,5,6-tetrachloro isophthalonitrile), which is a fungicide of broad spectrum and it is used in Argentina because its low toxicity to wildlife; however there some deficiencies in the knowledge about its degradation.

This study proposes the use of thermolysis (homogeneous and heterogeneous) as a method of degradation of this pesticide and some of its derivatives purposely synthesized in our laboratory.

Heterogeneous thermolysis were performed in the presence of different solid materials, including Zeolitic catalysts with MEL, BEA and FAU structures, or metal surfaces (as for instance Cu or Fe).

The results are promising because in general, zeolitic compounds were able to degrade the different compounds under study.

In the particular case of CT, this proved to be very stable against thermal decomposition. However, it could be degraded by the zeolites in good percentages (80%). On the other hand, the most labile compound resulted to be the aliphatic CTC derivative, which underwent a known dehydrochlorination reaction.

Introducción

El objetivo general de este trabajo es el estudio de los procesos de degradación de un conjunto de contaminantes comúnmente utilizados en el control de plagas (plaguicidas, pesticidas, etc. Figura 1). Esta propuesta se fundamenta, principalmente, en el hecho de que el uso de pesticidas ha crecido exponencialmente, sobre todo en aquellas regiones donde se desarrollan actividades agrícolas. Actualmente se conoce que en Argentina se emplean enormes cantidades de estas sustancias diariamente. El problema cobra aún mayor gravedad debido a su persistencia en el medio ambiente (ecosistema), ya que la mayoría de ellas son resistentes a la degradación química en condiciones ambientales; y en muchos casos, los productos de su degradación poseen mayor toxicidad que el compuesto original [1-3].

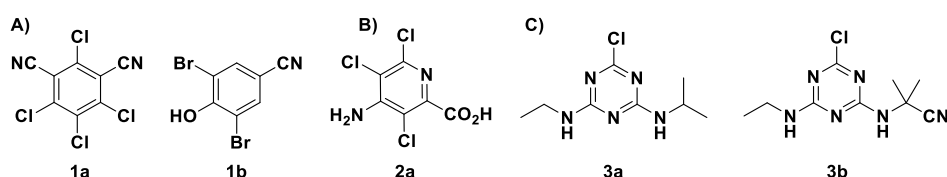


Figura 1. Pesticidas sencillos de uso comercial **A)** Benzo-derivados: **1a** Clorotalonil (CT), **1b** Bromoxinil (BX). **B)** Piridin-derivado: **2a** Picloram (PCm). **C)** Triazin-derivados: **3a** Atrazina (AT) y **3b** Cianazina (CA).

En los últimos años, los esfuerzos de la comunidad científica mundial estuvieron orientados hacia la determinación de pesticidas en agua potable y alimentos; y en evaluar los efectos tóxicos que estos pudieran tener sobre los ecosistemas y sobre la salud humana [4-6]. Esta problemática de público conocimiento y de gran interés social, constituye más que una buena razón para la búsqueda y desarrollo de nuevos métodos de remediación.

Por lo previamente mencionado, en este trabajo se realizó el estudio de degradación térmica (pirólisis estática homogénea y heterogénea) del núcleo de 2,4,5,6-tetrachloroisofaltonitrilo, conocido comúnmente como clorotalonil (CT **1a**) y de sus derivados tanto alifáticos (CTC **1c**) como aromáticos (CTAN **1d**, CTCLAN **1e**), figura 2.

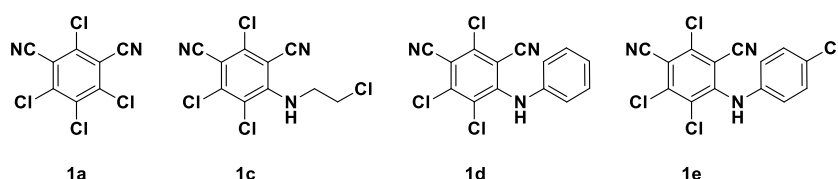


Figura 2. **1a** Clorotalonil (CT). Derivados: **1c** 3-Cloroetilamina (CTC), **1d** 3-Anilina (CTAN) y **1e** 3-pCloroAnilina (CTCLAN).

El clorotalonil (CT) es un fungicida no sistémico de amplio espectro [7] y un potente agente bactericida de cepas *gram* positivas [8]. Este, actualmente es muy utilizado en Argentina en el control de plagas en plantaciones agrícolas, como soja, papa, ajo, pepino, trigo, zapallo, tomate, cerezo, pomelo, frutilla y sandía [9]. Por otro lado, la quema de residuos agrícolas (tanto de rastrojos como de los contenedores -de fertilizantes, plaguicidas, etc.- utilizados) es una práctica común en toda América Latina. El CT es un fungicida estable a altas temperaturas (hasta los 300 °C), donde el único proceso que ocurre es el cambio de fase (sublimación). Por este motivo, se decidió estudiar su termólisis por medio de catálisis heterogénea como posible método de remediación. Los catalizadores utilizados son del tipo zeolítico, es decir, aluminosilicatos con redes cristalinas tetrahédricas. Debido a sus propiedades (dentro de ellas la adsorción), tienen diversos usos, siendo uno de los más importantes la obtención industrial



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

de gasolinas y compuestos aromáticos. Como los sustratos a estudiar son derivados poli-halogenados, estamos interesados en conocer qué es lo que ocurre cuando se realiza la termólisis en presencia de zeolitas (H-Y, H-ZSM-11, H-Beta, Fe-Y, Cu-Y) y si eventualmente ocurriera la des-halogenación. Para esto se propone, realizar diferentes mezclas sólidas del catalizador con los sustratos halogenados y luego someter las mismas a distintas temperaturas, con el objetivo final de producir la degradación del pesticida. Estos resultados son de gran aplicación, debido a que actualmente uno de los principales métodos de disposición final de los envases contenedores de los mismos es la quema rudimentaria a cielo abierto, con la consecuente contaminación atmosférica. Este hecho se evitaría si, por ejemplo, el recipiente tuviese un recubrimiento del catalizador que presente la mejor performance en la degradación.

Experimental

Zeolitas

Las zeolitas ZSM-11 (Si/Al=17) y Beta (Si/Al=10.7) se sintetizaron por el método de cristalización hidrotérmica utilizando *hidróxido de tetrabutilamonio* como agente director de estructura para la estructura MEL e *hidróxido de tetraetilamonio* para la estructura BEA [10]. La zeolita FAU empleada fue la NH₄-Y comercial (relación Si/Al=2,47), marca Sigma Aldrich. Las formas H-Zeolitas se obtuvieron a partir de las NH₄-Zeolitas por calcinación a 500 °C en corriente de N₂ y posterior tratamiento en atmósfera oxidante por 12 h.

Las Zeolitas modificadas con Fe y Cu se obtuvieron por impregnación vía húmeda a partir de las formas NH₄-Zeolitas a partir de las sales precursoras correspondientes. Finalmente las muestras fueron calcinadas a 500°C en corriente de N₂ y luego bajo atmósfera oxidante por 12 h.

Reacciones de Termólisis

Las reacciones de termólisis llevadas a cabo fueron del tipo estáticas homogéneas y heterogéneas. Las mismas se realizaron en un horno de pirólisis O.R.L. (modelo: T40400). Las muestras se colocaron en ampollas de vidrio pírex (con o sin el catalizador) y fueron selladas al vacío y colocadas en el horno. Luego de cada experimento, las ampollas fueron rápidamente sumergidas en aire líquido para detener la reacción. Posteriormente, se compensó la presión y los crudos de reacción fueron extraídos con acetato de etilo para su posterior análisis.

A) Termólisis homogéneas

En las ampollas se colocó aproximadamente 25 mg de los compuestos puros (**1a,c-e**) y fueron llevadas al horno de pirólisis a temperaturas entre 200-400 °C durante 5, 10, 20 o 30 minutos, respectivamente.

B) Termólisis heterogéneas

En las ampollas se colocó el sustrato y la zeolita correspondiente en una relación de peso 1:1 (50 mg total). Luego de la reacción, y al igual que en las reacciones homogéneas, los crudos fueron extraídos con acetato de etilo. Se separó el catalizador por filtración y el extracto recuperado se secó y pesó para obtener el porcentaje de masa sólido. Luego de cada uso, las zeolitas se reactivaron mediante calcinación a 500°C durante 8 hs.

Los extractos orgánicos se analizaron por medio de CG-MS y RMN. Mientras que los sólidos recuperados (zeolita) fueron analizados por FT-IR y TGA.

Resultados y discusión

Resultados de Caracterización de las Zeolitas

Por XRD, se observaron las señales características a $2\theta = 23$ y 24 grados y $2\theta = 7$ y 9 grados para las zeolitas ZSM-11, $2\theta = 6,13, 10,09, 11,91, 15,71, 18,61, 20,41, 23,71, 27,07$ y $31,43^\circ$ para las zeolitas Y $2\theta = 7-8$ y $2\theta = 21$ y 22 grados para las zeolitas BETA. Tanto por XRD como por FTIR en la zona de

huella dactilar, se confirma que la estructura y cristalinidad se conservaron después de los distintos tratamientos químicos y térmicos realizados.

Por la técnica ICP se determinó el porcentaje de catión metálico efectivamente incorporado, arrojando un valores cercanos al 3% p/p para los dos cationes.

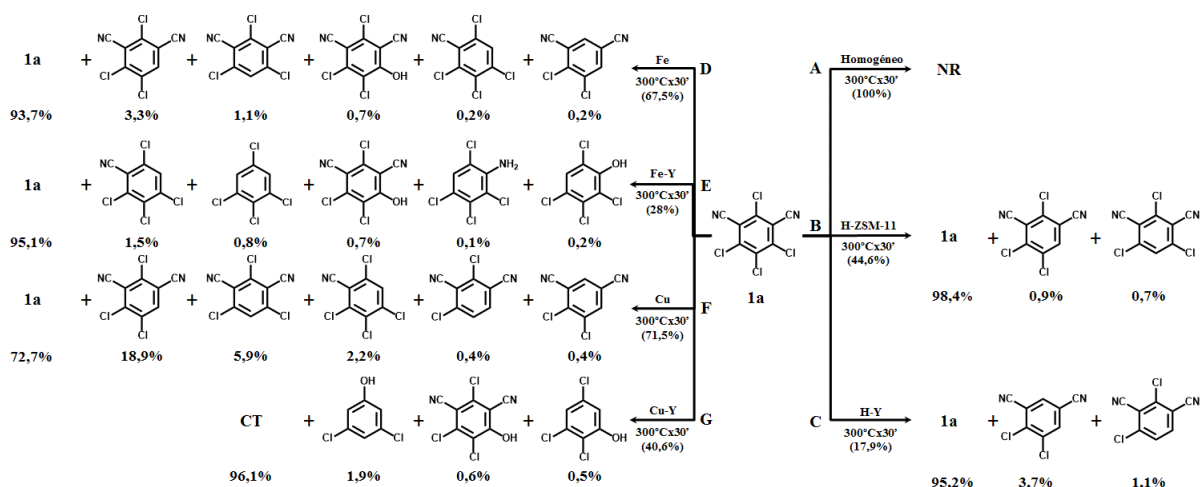
El área superficial de los catalizadores se determinó por el método BET, obteniendo valores de 378 m²/g para la estructura MEL, 585 m²/g para la estructura BEA y 602 m²/g para la estructura FAU.

Resultados de las Reacciones Térmicas

En las termólisis homogéneas, se observó que **1a** (CT) es muy estable en los intervalos de temperatura estudiados. En el esquema 1A se puede observar que este compuesto es estable hasta los 300°C. En cambio, sus derivados si mostraron descomposición. En especial **1c** (CTC) fue el compuesto que mayor degradación presentó (esquema 2) mientras que los compuestos **1d** (CTAN) y **1e** (CTCLAN) también presentaron descomposición pero en menor medida.

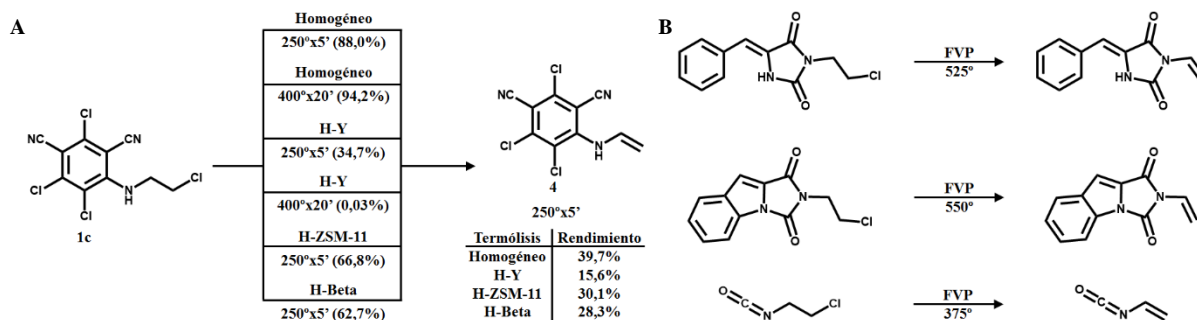
Por otro lado, se realizaron las termólisis heterogéneas para determinar si es posible lograr la descomposición de **1a** en las mismas condiciones (300°C, 30 min). Para ello, se utilizaron diversos materiales sólidos, entre ellos catalizadores del tipo zeolitas o superficies metálicas. En el esquema 1B-G, se presentan los productos y el porcentaje de recuperación de masa para los distintos tipos de materiales utilizados en las termólisis heterogéneas. Se puede observar que si bien el sustrato comenzó a descomponerse en diferentes productos de dechloración reductiva (pérdida de uno o más átomos de cloro), decianación reductiva o bien productos de combinación de estas reacciones, no se alcanzó un porcentaje de descomposición elevado (porcentajes relativos en el extracto orgánico). Sin embargo, el porcentaje de recuperación de masa decayó con los diferentes materiales utilizados, en especial para la zeolita ácida H-Y que posee mayor tamaño de poro y mayor área superficial (esquema 1C). Esto es congruente con la capacidad adsorbente que poseen los catalizadores zeolíticos. Sin embargo, se observó que para las zeolitas Y catiónicas se redujo esta capacidad de adsorción del compuesto sin reaccionar así como de los residuos carbonosos obtenidos (observado por FT-IR y TGA). Así mismo se obtuvo una mayor variedad de productos con estas zeolitas (esquema 1E,G).

Es importante destacar que cuando se realizaron las termólisis heterogéneas sobre superficies metálicas (hilos de Cu o Fe de 1 mm de espesor y 3 cm de largo, esquema 1D,F), se observó poca disminución en el porcentaje de recuperación de masa. Pero es importante destacar que en el caso del cobre se detectó un aumento en el porcentaje de formación de productos, en particular la reacción de dechloración en la posición seis de **1a**.



Esquema 1. Termólisis homogéneas y heterogéneas (estáticas) a 300°C de **1a**. El porcentaje de productos se informa relativo en el extracto orgánico.

En el caso de **1c**, que es un derivado alifático de **1a**, las termólisis homogéneas y heterogéneas (250°C, 5min / 400°C, 20min) dieron como resultado el mismo producto principal **4** (Esquema 2A) y como sucedió con **1a** la capacidad absorbente de la zeolita H-Y fue notoria. El producto obtenido corresponde a un proceso de dehidrocloración (-HCl). Es importante destacar que este tipo de reacción ya lo hemos detectado en otros sustratos que poseen este tipo de sustituyente (-NHCH₂CH₂Cl) y generalmente es una reacción muy selectiva (Esquema 2B) [11-12].



Esquema 2. A-Termólisis homogéneas y heterogéneas de **1c** (rendimientos de reacción).
B-Pirólisis de sustratos cloro-etil estudiados previamente.

Por último, en la tabla 1 se presentan de manera comparativa los resultados obtenidos (hasta el momento) de las reacciones homogéneas y heterogéneas (H-Y) de **1a**, **1c** (derivado alifático) y **1d,e** (derivados aromáticos) a 400° por 20 min. Como se puede observar los porcentajes de recuperación de masa para las reacciones heterogéneas es menor al 50% en todos los casos. Es interesante destacar hechos relevantes: 1) a esta temperatura (400°C) el compuesto **1a** comienza a reaccionar homogéneamente, mientras que en el sistema heterogéneo el porcentaje de masa recuperada es similar al obtenido a los 300°C, hecho que podría indicar que la zeolita ya no puede adsorber más sustancia y ha quedado inactivada. 2) el porcentaje de recuperación de masa del compuesto **1c** es prácticamente nulo en la reacción heterogénea habiéndose detectado que se genera una gran cantidad de gases. 3) Para los derivados aromáticos el porcentaje de recuperación de masa es aproximadamente 50% y no se detectó un aumento en la presión del sistema, indicando que tanto los productos como una gran cantidad de reactivo quedo adsorbida en la zeolita (observado por FTIR).

Tabla 1: Porcentajes de masa recuperada.

400° x 20'	Homogénea	H-Y
1a-CT	93,62%	17,79%
1c-CTC	94,21%	0,03%
1d-CTAN	78,89%	45,32%
1e-CTCLAN	94,42%	51,57%

Conclusiones

Las termólisis homogéneas y heterogéneas del núcleo de CT **1a** y sus derivados **1c-e** analizadas permitió determinar que:

1) el núcleo de CT (**1a**) es muy estable en sistema homogéneo hasta los 300°C. El mismo reacciona lentamente en condiciones heterogéneas, siendo el cobre metálico quién originó selectivamente un producto. Sin embargo, las zeolitas fueron quienes lograron secuestrar y/o descomponer a residuos carbonosos más material.

2) el núcleo de CTC (**1c**) se descompone a bajas temperaturas e independientemente del sistema (homogéneo o heterogéneo) en un derivado insaturado; mientras que a altas temperaturas la descomposición heterogénea es completa generando principalmente gases.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

3) los derivados aromáticos CTAN (**1d**) y CTCLAN (**1e**) resultaron ser mucho menos adsorbidos por las Zeolitas que sus contrapartes CT **1a** y CTC **1c**, probablemente debido al tamaño de los microporos de estos catalizadores.

Agradecimientos

Se agradece a CONICET, FONCYT y SECYT por el apoyo financiero. M.V. Cooke, E.N. Ruiz Pereyra y G. Firpo agradecen a CONICET por sus becas doctorales.

Referencias

- [1] W. A. Arnold, P. L. Brezonik; *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 5650-5657.
- [2] L. A. Kleinschmidt, J. P. Seiber; *J. Agric. Food Chem.*, 59 (2011) 7536-7543.
- [3] L. S. Jackson; *J. Agric. Food Chem.*, 57 (2009) 8161-8170.
- [4] R. A. Howd, J. P. Brown, D. W. Morry, Y. Y. Wang; *J. Appl. Toxicol.*, 20 (2000) 365-380.
- [5] D. J. Mochandreas, S. Karuchit, M. R. Berry, M. K. O'Rourke, D. Lo, M. D. Lebowitz, G. Robertson; *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 12 (2002) 233-243.
- [6] C. A. Roher, T. E. Hieber, L. J. Melnyk, M. R. Berry; *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 13 (2003) 454-464.
- [7] V. A. Sakkas, D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis; *Chemosphere*, 48 (2002) 939-945.
- [8] M. E. DeLorenzo, M. H. Fulton; *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2012) 1291-1299.
- [9] H. Bessi, C. Cossu-Leguille, A. Zaid, P. Vasseur; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 63 (1999) 582-589.
- [10] M. S. Renzini, L. C. Lericci, U. Sedrán, L. B. Pierella; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 450-455.
- [11] A. J. Pepino, W. J. Peláez, G. A. Argüello; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 105 (2014) 49-54.
- [12] A. J. Pepino, W. J. Peláez, M. S. Faillace, N. M. Ceballos, E. L. Moyano, G. A. Argüello; *RSC Adv.*, 104 (2014) 60092-60101.