

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E INORGÁNICA

**EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ASISTIDA
POR ULTRASONIDO DE ÁCIDO
2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) Y SU
METABOLITO 2,4-DICLOROFENOL
(2,4-DCF) DESDE SUELOS CHILENOS CON
ALTO CONTENIDO DE MATERIA
ORGÁNICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO
ELIZABETH PAOLA CORNEJO AEDO.
DIRECTORA DE MEMORIA: DRA. MARÍA ESTRELLA BÁEZ
PROFESOR PATROCINANTE: DRA. MARÍA ESTRELLA BÁEZ
2006

Tesis con restricción de acceso en línea, según petición de su autor

Contenidos .	1
RESUMEN .	3
Texto completo . .	5

Contenidos

1. INTRODUCCIÓN

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos generales

2.2 Objetivos específicos

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Reactivos

3.2 Materiales

3.3 Equipos

3.4 Sistema cromatográfico

3.5 Suelos. Clasificación y caracterización

3.6 Soluciones

3.7 Determinación de la humedad de los suelos

3.8 Métodos cromatográficos

3.9 Adsorción del 2,4-D y su metabolito 2,4-DCF en los suelos

3.10 Posibles extractantes y evaluación de interferencias de la matriz

3.11 Determinación de los parámetros de calidad analítica

**EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE ÁCIDO
2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) Y SU METABOLITO 2,4-DICLOROFENOL (2,4-DCF) DESDE**

3.12 Estudio de optimización de los parámetros instrumentales del método y de aquellos relacionados con el comportamiento de 2,4-D en el suelo

3.13 Aplicación del método a la extracción simultánea de 2,4-D y 2,4-DCF

3.14 Estudio de la volatilización de 2,4-DCF

3.15 Estudio del envejecimiento del herbicida y su metabolito en el suelo

3.16 Extracción en fase sólida para la concentración de los extractos

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de la adsorción del 2,4-D y su metabolito 2,4-DCF en los suelos

4.2 Ensayos preliminares de extractantes y matriz

4.3 Determinación de los parámetros de calidad analítica

4.4 Estudio de los parámetros significativos del método instrumental

4.5 Optimización de la extracción según el modelo de superficie de respuesta

4.6 Estudio de los factores relacionados con el comportamiento del herbicida en el suelo

4.7 Efecto de la concentración del analito en la recuperación

4.8 Estudio de factores para la extracción de 2,4-D y 2,4-DCF

4.9 Estudio de volatilización de 2,4-DCF

4.10 Estudio del envejecimiento del analito en el suelo

4.11 Pre-concentración por SPE

5. CONCLUSIONES

6. REFERENCIAS

RESUMEN

El objetivo de la presente memoria fue desarrollar un método de extracción con solventes asistida por energía de ultrasonido para la determinación analítica del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y su principal metabolito, 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) en suelos con un alto contenido de materia orgánica. Los suelos empleados para el desarrollo del método pertenecen al orden Andisol. Dichos suelos presentan especial reactividad frente a herbicidas del tipo fenoxiácidos debido a la presencia de superficies tales como óxidos amorfos de hierro y aluminio, los que junto a la materia orgánica les confieren una carga superficial variable. Esta última permite la adsorción de las especies disociadas de los compuestos y la correspondiente forma molecular, presentes debido al carácter de ácido débil de estos analitos.

A diferencia de otros trabajos, en éste se consideraron tres criterios fundamentales para su desarrollo i) se utilizaron herramientas del diseño experimental para evaluar el efecto y optimización de los factores que afectan la eficiencia del sistema de extracción ii) para establecer la exactitud del método se realizó la contaminación o fortificación de las muestras al nivel de residuos de forma tal de reproducir lo mas cercanamente los procesos de adsorción de los solutos en los suelos iii) los resultados fueron interpretados teniendo en cuenta el comportamiento de adsorción de los compuestos estudiados en distintos tipos de suelos.

Se estudiaron dos tipos de efectos: aquéllos asociados al método instrumental y aquéllos asociados a las muestras. Entre los primeros se contemplaron el tiempo de extracción, número de extracciones, tipo de extractante, potencia de ultrasonido y

EXTRACCIÓN CON SOLVENTES ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) Y SU METABOLITO 2,4-DICLOROFENOL (2,4-DCF) DESDE

temperatura. Para los factores asociados a la muestra se consideraron el tipo de suelo, la humectación de éste, la masa de suelo, la concentración del analito en el suelo y la forma de fortificación de la muestra. El estudio del método se abordó utilizando diseños exploratorios del tipo "Screening Factor", realizándose la optimización a través del uso de superficies de respuesta.

La evaluación de datos mediante análisis de varianza (ANOVA) dio como factores estadísticamente significativos el número de extracciones, el tipo de extractante, el tiempo y temperatura de extracción, el tipo de suelo y humectación de éste, la forma de fortificación, la masa de suelo y la concentración del analito en éste.

Como resultado de la optimización se estableció como método de extracción para 3 gramos de suelo el uso de una temperatura de 80°C y 9 W de potencia, debiendo realizarse dos extracciones durante 15 minutos cada una, con una mezcla de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}=80:20:4$ (V:V:V).

El método fue aplicado a la determinación simultánea de ambos analitos obteniéndose recuperaciones por sobre el 95 % para 2,4-D y entre un 50 y 70 % para 2,4-DCF, dependiendo del suelo utilizado. Los bajos porcentajes de recuperación para 2,4-DCF se explican por la volatilización de éste en la etapa de preparación de las muestras fortificadas.

Además, se estudió un método de pre-concentración de los extractos mediante extracción en fase sólida (SPE) para obtener un método con una sensibilidad adecuada para la determinación de residuos mediante HPLC-DAD, aplicable a una gran diversidad de suelos, utilizando para esto las columnas co-poliméricas polidivinilbenceno-co-N-vinilpirrolidona Oasis HLB.

Al acoplar el método de extracción asistido por ultrasonido con la SPE se lograron recuperaciones superiores al 97 % para 2,4-D y entre 52,5 y 68,1 % para 2,4-DCF en los suelos de contenido de materia orgánica mas elevado, con una repetibilidad expresada en desviación estándar relativa de 5,25 % para 2,4-D y de 7,94 % para 2,4-DCF.

Teniendo en cuenta un porcentaje de recuperación de un 100 % el límite de cuantificación (LOQ) obtenido sin la etapa de pre-concentración fue $0,240 \mu\text{g/g}_{\text{suelo seco}}$ y al acoplar dicha etapa fue $0,048 \mu\text{g/g}_{\text{suelo seco}}$ para ambos compuestos.

Texto completo

Tesis con restricción de acceso en línea, según petición de su autor