

Estudio de la estabilidad y descomposición del ethoprophos en concentrados emulsificables durante el almacenamiento



Parra, J.; Quirós, J.; Barrantes, D. *Formulaciones Químicas S.A.: Puntarenas, Costa Rica.*

■ ABSTRACT

El presente estudio evaluó la estabilidad química del etoprofós, formulado como concentrado emulsificable al 72 % m/v, bajo diferentes condiciones de preparación y almacenamiento, con el propósito de determinar las condiciones más favorables para conservar la concentración del ingrediente activo. Para ello, se prepararon cuatro soluciones experimentales con diferentes composiciones y valores de pH, incorporando un coadyuvante organosiliconado, ácido cítrico o una solución de KOH, además de un control sin aditivos, y se almacenaron en condiciones ambientales y aceleradas de 40 °C y 75 % de humedad relativa, siguiendo el procedimiento CIPAC MT 46.4. La concentración de etoprofós se determinó mediante cromatografía de gases con detector FID en los días 0, 1, 4, 8 y 15. Los resultados evidenciaron una disminución progresiva del ingrediente activo en todas las soluciones, aunque con diferente velocidad según el pH y la composición de la mezcla. La mayor estabilidad relativa se observó en condiciones cercanas a pH neutro, mientras que los medios alcalinos presentaron una degradación más acelerada debido principalmente a la hidrólisis básica; asimismo, las condiciones ácidas favorecieron la hidrólisis ácida. En consecuencia, se determinó que mantener el etoprofós en condiciones próximas a pH 6–7 y evitar aditivos o condiciones químicas extremas favorece su estabilidad y permite reducir la degradación del ingrediente activo durante la preparación y almacenamiento de la emulsión.

■ INTRODUCCIÓN

El etoprofós (CAS: 13194-48-4) es un insecticida organoditiofosforado del grupo de los organosforados que usualmente se formula como concentrado emulsificable (EC), utilizado principalmente para el control de insectos del suelo, incluyendo sinfilidos. La estabilidad química de este tipo de moléculas es altamente dependiente del pH del medio, la presencia de coadyuvantes, fertilizantes y otros componentes que puedan modificar el entorno químico de la emulsión durante la preparación y el tiempo previo a la aplicación.

Los organofosforados presentan una susceptibilidad conocida a procesos de hidrólisis ácida y básica, derivados de la naturaleza electrofílica del átomo de fósforo y de los oxígenos del grupo

fosfato. Por tanto, variaciones en el pH, así como la presencia de agentes complejantes, sales orgánicas o bases fuertes, pueden acelerar la degradación del ingrediente activo y afectar su eficacia agronómica.

La degradación acuosa del etoprofós está determinada por el pH del medio y la temperatura, mostrando una elevada estabilidad en condiciones ácidas y neutras frente a una acelerada descomposición en ambientes alcalinos. A temperaturas moderadas (20–25 °C), el compuesto es altamente resistente a la hidrólisis en rangos de pH 3 a 7, registrando vidas medias de entre 28 y 39 semanas (pH 3–6) y una estabilidad prolongada a pH 5 y 7. Sin embargo, al aumentar el pH a 9, la velocidad de hidrólisis se incrementa drásticamente, reduciendo la vida media a un rango de 39 a 83 días a 20–25 °C, y cayendo hasta

apenas 10–14 días cuando

pág. 1

la temperatura sube a 35 °C. Este comportamiento cinético confirma que la vía principal de degradación en solución acuosa es el ataque nucleofílico del ion hidróxido OH sobre el átomo de fósforo central, un proceso térmicamente favorecido que acelera la reacción de descomposición de la molécula en subproductos llamados metabolitos secundarios.

El análisis de los subproductos generados en los ensayos demuestra que la hidrólisis ocurre mediante la ruptura selectiva de los enlaces éster y tioéster del grupo organofosforado. La ruptura del enlace fosfato genera produce moléculas identificadas experimentalmente, como el ácido *O*-etil *S*-propil fosforotioico por pérdida de una cadena propiltio, o bien la formación de etanol y ácido *S,S*-dipropil phosphoroditioico. Asimismo, en condiciones alcalinas severas (pH 9) y mayor temperatura (35 °C), se reporta la volatilización de hasta un 40% de la radiactividad inicial en forma de derivados volátiles de bajo peso molecular. En conjunto, estos hallazgos justifican que el agua actúa no solo como solvente, sino como un reactivo nucleofílico activo que descompone de forma progresiva el etoprofós.

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar la estabilidad del etoprofós formulado como un concentrado emulsificable bajo distintas condiciones de preparación de la emulsión, considerando el efecto del pH, el uso de un Coadyuvante organosiliconado, la adición de un fertilizante a base de hidróxido de potasio y las condiciones de almacenamiento, con el fin de identificar el rango de mayor estabilidad química del ingrediente activo.

■ EXPERIMENTAL

Equipo y reactantes:

En todos los ensayos se preparó una emulsión simulando condiciones reales de aplicación agrícola, utilizando:

- 5 L de agua
- 10,5 mL de Concentrado emulsificable a base de etoprofós al 72% m/v.
- Cámara de Estabilidad marca Binder, N° Serie: 13-05885, Modelo: KBF240-ULE5.

A partir de esta base se formularon cuatro soluciones experimentales:

Solución 1:

- Coadyuvante organosiliconado (1,25 mL) •
- Ácido cítrico (3,5 g)
- pH ajustado entre 5,0 y 5,5

Solución 2:

- Coadyuvante organosiliconado •
- pH ajustado a 7,0

Solución 3:

- Coadyuvante organosiliconado •
- Solución reactiva de KOH
- pH ajustado a 8,0 mediante base fuerte

Solución 4 (control relativo):

- Sin Coadyuvante organosiliconado •
- Sin KOH
- Sin ácido cítrico
- pH inicial 5,0

Cada solución se preparó en cinco réplicas independientes.

Condiciones de almacenamiento: Las soluciones se evaluaron bajo dos condiciones:

- Cámara de estabilidad (40°C/75% Humedad relativa).
- Bodega de retén (Condiciones

normales de almacenamiento) analíticas del contenido de ingrediente activo en los días 0, 1, 4, 8 y 15 posteriores

Análisis instrumental de etoprofós.

Se realizaron determinaciones

pág. 2

a la preparación de la utiliza una columna HPLC. La emulsión. El método Capilar HP1, HP5 o temperatura de análisis se realiza equivalente. Se por medio de inyecta 1 µL de Concentración de etoprofós (ppm) Cromatografía de muestra previamente 1500 1400 1300 1200 1100 1000 Gases (GC) con diluida en fase móvil Solución 2 detector FID, se de metanol grado Día 0 Día 1 Día 4 Día 8 Día 15 del horno, inyector y detector es de 220°C, 260°C y 280°C respectivamente. Se utilizan gases de hidrógeno, aire y nitrógeno con un flujo de 60, 50 y 50

Figura 2. Concentración de etoprofós de la solución 2 a través del estudio.

Concentración de etoprofós (ppm) cabo en condiciones mL/min respectivamente aceleradas siguiendo las para un análisis de 3 min por directrices del CIPAC. MT inyección. 46.4: Accelerated Storage Procedure en un periodo de El estudio de estabilidad se 15 días para examinar el llevó a 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 Día 0 Día 1 Día 4 Día 8 Día 15

Figura 3. Concentración de etoprofós de la solución 3 a través del estudio.

comportamiento del ingrediente activo en distintas condiciones.

■ DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Concentración de etoprofós (ppm) Los resultados obtenidos se tabularon

y se ilustraron con gráficos Solución 4 para discriminar sobre la degradación del etoprofós en distintas condiciones de acidez. Los resultados se muestran a 1500 1400 1300 1200 1100 1000 Día 0 Día 1 Día 4 Día 8 Día 15

continuación:

Figura 4. Concentración de etoprofós de

Concentración de etoprofós (ppm) 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 Solución 1

Día 0 Día 1 Día 4 Día 8 Día 15 la solución 4 a través

del estudio. **Tendencia** progresiva de la **general de** concentración de etoprofós con el **degradación** tiempo, lo cual es consistente con **En todas las** procesos de **soluciones se observa** degradación química **una disminución** en medios acuosos.

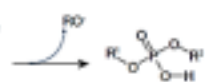
Figura 1. Concentración de etoprofós de la solución 1 a través del estudio.

No obstante, la magnitud y velocidad de la degradación varían significativamente según la composición de la mezcla y el pH

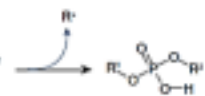
pág. 3

sugiere el establecimiento de un equilibrio químico entre el etoprofós, sus productos de degradación y el medio acuoso.

Desde la perspectiva de la química agrícola, los plaguicidas organofosforados clasificados como ésteres o amidas de los ácidos fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico, fosfónico o fosfinico presentan una menor persistencia ambiental debido a su susceptibilidad a procesos de degradación química e hidrolítica, esta misma susceptibilidad es la que permite definir tiempos de retiro, dosis y aplicaciones consecutivas en las plantaciones. La estabilidad y dinámica de descomposición de estos compuestos en disolución acuosa están fuertemente condicionadas por el pH del medio. En ambientes alcalinos ($\text{pH} > 7.0$), la principal vía de destrucción es la **hidrólisis básica**, la cual ocurre mediante el ataque nucleofílico del ion hidróxido OH^- sobre el átomo de fósforo central. Por su parte, en medios ácidos ($\text{pH} < 7.0$), el proceso se lleva a cabo por medio de una **hidrólisis ácida**, en la cual los protones



[1]



[2]

H_3O^+ interactúan con los pares de electrones libres del oxígeno, favoreciendo la ruptura de los enlaces

inicial. Un hallazgo relevante es que, independientemente del pH inicial, todas las soluciones convergen hacia un pH cercano a 6 al cabo de 15 días, lo que

éster O-R del organofosforado (Ver ecuaciones 1 y 2)

Efecto del pH y la composición

Solución 1: Esta solución muestra una degradación moderada del ingrediente activo, con una reducción notable después del día 4 y más marcada al día 8. El medio ligeramente ácido, reforzado por ácido cítrico, favorece la hidrólisis ácida del etoprofós. En este mecanismo, los iones hidronio actúan como electrófilos sobre los oxígenos del grupo fosfato, debilitando los enlaces P-O y facilitando la ruptura de la molécula.

La presencia del coadyuvante no parece aportar estabilidad adicional; por el contrario, al tratarse de un producto diseñado para aumentar la adherencia foliar, su inclusión en un insecticida de acción en suelo resulta químicamente poco justificada y potencialmente perjudicial para la estabilidad de la emulsión.

Solución 2: Esta solución presenta una mejor estabilidad relativa frente a los extremos ácido y básico. El pH neutro reduce tanto la hidrólisis ácida como la básica, manteniendo la concentración del ingrediente activo por un mayor periodo. Los valores promedio y medianos indican una degradación más gradual y menos abrupta que en las soluciones con pH extremos. Este comportamiento responde a la hipótesis de que el pH neutro es el más favorable para la estabilidad del etoprofós.

Solución 3: Esta solución evidencia un perfil desfavorable de estabilidad, con pérdidas significativas de ingrediente activo desde etapas tempranas. El pH alcalino favorece la hidrólisis básica, donde los iones hidróxido (nucleófilos fuertes) atacan el fósforo electrofílico, acelerando la ruptura del enlace fosfato. Adicionalmente, la presencia de hidróxido

de potasio aumenta aún más la concentración nucleofílica, facilitando así procesos de degradación.

Solución 4 (pH 5 sin aditivos): Esta solución, pese a ser ácida, muestra un comportamiento más estable que la Solución 1, lo que sugiere que la ausencia de coadyuvantes y agentes complejantes

pág. 4

reduce rutas adicionales de degradación. Aun así, se observa una pérdida progresiva del ingrediente activo, coherente con hidrólisis ácida, aunque de menor intensidad que en mezclas más complejas.

Incrementos luego del descenso como ocurren después del primer día en la solución 1 describe incertidumbres en la medición por variaciones mínimas en el contenido de etopofós por HPLC, ya que se justifica científicamente la hidrólisis como un mecanismo de acción de forma indefinida sobre la molécula.

El estudio demuestra que la hidrólisis alcalina de plaguicidas organofosforados procede de forma predominante mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica en el átomo de fósforo. La velocidad de reacción depende de la conformación espacial del grupo saliente, ya que esta controla la accesibilidad del fósforo y la estabilización del estado de transición. Los cálculos cinéticos y energéticos reportados en la bibliografía de consulta indican que el proceso es favorecido en medios alcalinos por la alta concentración de OH^- , lo que reduce la barrera de activación y acelera la ruptura del enlace P–O o P–S. Este comportamiento explica la marcada inestabilidad de los organofosforados a pH elevados y confirma que la hidrólisis básica constituye una de las principales

rutas de degradación química de este tipo de insecticidas. A pH menor a 6,0 se observa el efecto inverso, la hidrólisis es esencialmente ácida, en donde la sustitución nucleofílica es más lenta pero el efecto en la concentración es considerable.

Influencia del almacenamiento

Las diferencias entre la cámara de estabilidad y la bodega retén no alteran la tendencia general, pero sí influyen en la dispersión de los datos. Esto indica que, aunque las condiciones ambientales pueden acelerar o retardar la degradación, el factor dominante es la composición química de la mezcla y el pH.

Otras vías de degradación

Existen estudios en o sobre el suelo, que justifican que el etopofós experimenta degradación anaeróbica, adsorción-desorción, lixiviación, fotólisis, y principalmente la vía aeróbica. En ambientes acuáticos superficiales o sobre la interfaz del suelo expuesta a la radiación solar, la radiación ultravioleta promueve procesos de fotodegradación oxidativa mediante la generación de radicales libres y especies reactivas de oxígeno. Estas reacciones alteran la estructura del compuesto induciendo la oxidación del azufre y la ruptura de los

enlaces éster y tioéster, transformando la molécula en derivados polares de mayor solubilidad y menor persistencia ambiental.

En el ámbito biológico, la biodegradación microbiana y la transformación enzimática representan otra vía de disipación catalizada por bacterias y hongos del suelo. Enzimas especializadas, como las fosfotriesterasas (PTE) bacterianas y monooxigenasas del sistema citocromo P450, catalizan el

ataque nucleofílico y la ruptura de los enlaces fósforo-azufre (P-S) y fósforo oxígeno (P-O) característicos de los organotiofosfatos. Este metabolismo microbiano transforma el etopropós en metabolitos intermediarios —como el ácido *O*-etil *S*-propil fosforotioico y el ácido *S,S*-dipropil fosforoditioico, facilitando así su posterior asimilación, conversión anaeróbica o mineralización completa hacia dióxido de carbono, agua y fosfatos inorgánicos.

pág. 5

■ CONCLUSIONES

El etopropós en fórmulas de concentrados emulsificables presenta una estabilidad máxima en un rango de pH cercano a 6–7, hacia el cual las soluciones tienden espontáneamente con el tiempo.

Tanto condiciones ácidas como básicas aceleran la degradación del ingrediente activo mediante hidrólisis ácida o básica, respectivamente.

La naturaleza organofosforada del etopropós explica este comportamiento, dado que:

- El fósforo actúa como centro electrofílico frente a nucleófilos (OH⁻).
- Los oxígenos del grupo fosfato son susceptibles a ataque por hidronios (H₃O⁺).

La incorporación de coadyuvantes organosiliconados y soluciones alcalinas no mejora la estabilidad y, en ciertos casos, la perjudica, especialmente cuando se combinan con pH extremos.

Desde un punto de vista técnico y de buenas prácticas, durante la preparación de la emulsión es importante controlar el pH en el rango óptimo. Se sugiere la preparación de una muestra pequeña

cuando se desee combinar con otros agroquímicos, fertilizantes o coadyuvantes. La combinación con agentes muy oxidantes o ácidos muy fuertes no es recomendada.

Como consecuencia ambiental de sus propiedades químicas, la elevada tasa de mineralización aeróbica confirma que el etopropós presenta una baja persistencia en suelos bien aireados, rasgo característico de la familia de los organofosforados en comparación con los organoclorados.

■ REFERENCIAS

Dyguda-Kazimierowicz, E.; Roszak, S.; Sokalski, W. A. *Alkaline Hydrolysis of Organophosphorus Pesticides: The Dependence of the Reaction Mechanism on the Incoming Group Conformation*. **J. Phys. Chem. B** **2014**, *118* (25), 7277–7289. <https://doi.org/10.1021/jp503382j>

Universidad Estatal a Distancia (UNED). *Química Agrícola*. San José, Costa Rica, s.f. (Material didáctico institucional).

Universidad Nacional de Costa Rica (UNA). *Manual Web de Plaguicidas*. Escuela de Química / Instituto Regional de Estudios en Sustancias Tóxicas

(IRET), Heredia, Costa Rica. Disponible en: <https://www.una.ac.cr>

Norris, F. Hydrolysis of Ethoprop in Aqueous Solution; *Fed. Regist.* **1983**, 43 (132), 29717.

Das, Y. T. Hydrolysis of [1-Ethyl-14C] Ethoprop as a Function of pH at 25 °C; US EPA Guideline 161-1; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, **1989**.

Singh, B. K.; Walker, A. Microbial Degradation of Organophosphorus Compounds. *FEMS Microbiol. Rev.* **2006**, 30 (3), 428–471.

Collaborative International Pesticides Analytical Council (CIPAC). *MT 46.4: Accelerated Storage Procedure*; CIPAC/5217; CIPAC: United Kingdom, 2021.