

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 108**

51 Int. Cl.:

B08B 9/08 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/10 (2006.01)

C11D 7/06 (2006.01)

A01M 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2013** **E 20203176 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3851214**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de plaguicida residual de un recipiente agrícola**

30 Prioridad:

01.05.2012 US 201261640999 P
08.11.2012 US 201261724054 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2024

73 Titular/es:

MONSANTO TECHNOLOGY LLC (100.0%)
800 North Lindbergh Boulevard
St. Louis, MO 63167, US

72 Inventor/es:

HERR, AMANDA C.;
MORGENSTERN, DAVID A. y
TAYLOR, JAMES W.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 986 108 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de limpieza de plaguicida residual de un recipiente agrícola

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a procedimientos de limpieza de un plaguicida residual de un recipiente agrícola.

Antecedentes de la invención

Los herbicidas de auxina, tales como el 2,4-D y dicamba, son altamente eficaces para el control de las malas hierbas de hoja ancha, particularmente las malas hierbas que se han vuelto resistentes al glifosato. Por ejemplo, el dicamba provoca daños significativos en las plantas, incluso en niveles de aplicación extremadamente bajos.

10 Cuando se pulveriza una composición plaguicida, una cantidad residual del agente plaguicida activo típicamente permanece en el tanque. Si se deja sin someter a tratamiento, este residuo plaguicida puede representar un problema significativo para los granjeros por el daño no intencionado de los cultivos y las plantas deseables. Como resultado, se deben tomar precauciones especiales en la preparación de tanques de pulverización para su uso posterior después de la aplicación de plaguicidas. Este problema es particularmente agudo en el caso de los herbicidas de auxina, tales como dicamba, en los que las cantidades pequeñas de residuo de herbicida podrían dar como resultado un daño significativo en las plantas de cultivo sensibles.

15 Debido a la alta potencia del dicamba, tradicionalmente se requieren tres enjuagues completos del tanque de pulverización para garantizar que el residuo cause cero daños en los cultivos. Los procedimientos de limpieza típicos requieren que el enjuague de limpieza permanezca en el tanque de pulverización durante al menos cuatro horas y, preferentemente, se debe dejar en remojo durante una noche. Este procedimiento, aunque resulta eficaz, resulta tanto costoso como laborioso. Los enjuagues requieren agua adicional en el campo y el largo período de remojo reduce el tiempo que está disponible el equipo para la pulverización de cultivos. Los documentos JP 2009 255078 A, US 5 232 484 A y WO 93/16596 A1 revelan ciertos procedimientos para limpiar equipos para su uso en relación con un segundo plaguicida después del uso del equipo en relación con un primer plaguicida.

25 Un procedimiento alternativo de degradación del residuo plaguicida en el campo, que reduce el uso de agua y el tiempo requerido para que el granjero cambie a otro plaguicida, resulta, por lo tanto, altamente deseable.

Sumario de la invención

30 En resumen, por lo tanto, la presente invención se refiere a procedimientos para preparar un tanque para su uso en relación con un segundo plaguicida después del uso del tanque en relación con un primer plaguicida como se define en las reivindicaciones. En diversas realizaciones, el primer plaguicida es un herbicida. El primer y el segundo plaguicidas pueden ser el mismo plaguicida (por ejemplo, dicamba). El procedimiento comprende introducir una mezcla de limpieza en un tanque que contiene una cantidad residual de un primer plaguicida; la mezcla de limpieza comprende (a) una fuente de iones de metales de transición y (b) una fuente de peróxido de hidrógeno. Opcionalmente, la solución de limpieza puede comprender además agua. El procedimiento comprende además dejar que la mezcla de limpieza permanezca en el tanque durante un tiempo suficiente para degradar al menos una parte de la cantidad residual del primer plaguicida, formando así una mezcla de residuos que comprende productos de degradación del primer plaguicida; y retirar la mezcla de residuos del tanque.

40 Además, se describen kits adecuados para su uso en los procedimientos de la invención para limpiar un tanque después de su uso en relación con un plaguicida. Estos kits comprenden una fuente de peróxido de hidrógeno y una fuente de iones de metales de transición.

En realizaciones preferentes de la presente invención, los iones de metales de transición son iones de hierro polivalentes.

Otros objetos y características resultarán en parte evidentes y en parte destacados en lo sucesivo en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 se dirige a la concentración esperada del dicamba con respecto al tiempo en una escala logarítmica, tal como se describe en el Ejemplo 5.

La Fig. 2 se dirige a la constante de la velocidad de reacción en función de la concentración de peróxido de hidrógeno inicial, tal como se describe en el Ejemplo 5.

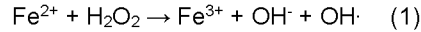
50 La Fig. 3 se dirige a la constante de la velocidad de reacción en función de la relación molar de iones de hierro respecto a glifosato en la mezcla de reacción, tal como se describe en el Ejemplo 5.

Los caracteres de referencia correspondientes indican las partes correspondientes en todos los dibujos.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que se puede utilizar la reacción de Fenton para proporcionar un medio económico y eficaz de degradación de plaguicidas residuales (por ejemplo, herbicidas) en recipientes agrícolas (por ejemplo, los tanques de pulverización).

- 5 En la reacción de Fenton, en la que se utiliza una fuente de iones de hierro, los iones de hierro ferrosos se oxidan mediante peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo:



Una segunda reacción, en la que el compuesto de producto de hierro (III) se reduce en presencia de peróxido de hidrógeno, hace que la reacción de Fenton sea catalítica con respecto al hierro:



En la mayoría de los entornos, la reacción (2) es varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción (1) y, por tanto, se convierte en la etapa limitante de la velocidad en la que está presente un exceso de H₂O₂.

- Más generalmente, también se ha observado que otros metales de transición catalizan las reacciones similares a la reacción de Fenton, en las que los iones de metal de transición reaccionan con peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo. Por ejemplo, el metal de transición se puede seleccionar del grupo que consiste en cobre, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, cobalto, níquel, cerio, rutenio, aluminio, antimonio, zinc, titanio, estaño, bario y combinaciones de los mismos. Preferentemente, los iones de metal de transición son polivalentes. El cobalto es un ejemplo de un metal de transición que se sabe que puede intervenir en una reacción similar a una reacción de Fenton con peróxido de hidrógeno. Por consiguiente, aunque los procedimientos, las composiciones y los kits descritos en el presente documento se describen principalmente con respecto a la reacción de Fenton tradicional, que implica iones de hierro polivalentes como catalizador de metal, un experto en la materia entendería que la presente invención abarca el uso de otros metales de transición, tal como se ha descrito anteriormente.
- 15
20

- Cuando se producen radicales hidroxilo en presencia de un plaguicida, el plaguicida se degrada en productos de reacción que no retienen la actividad plaguicida. Sorprendentemente, se ha descubierto que esta reacción se puede incorporar en un procedimiento mejorado para la limpieza de residuos plaguicidas de tanques de pulverización que proporciona un nivel alto de eficacia y requiere un tiempo de limpieza significativamente menor que los enjuagues tradicionales. El resultado es una solución conveniente y barata que resulta beneficiosa tanto para los granjeros como para los aplicadores personalizados. En particular, los procedimientos de la presente invención resultan adecuados para las aplicaciones en el campo y también son más rápidos que los procedimientos de limpieza de tanques convencionales. Por ejemplo, tal como se detalla en otra parte en el presente documento, los procedimientos de la presente invención resultan adecuados para la limpieza de tanques que se produce durante un período de no más de 30 minutos y, en diversas realizaciones preferidas, los procedimientos que se producen durante un período de tiempo más corto (por ejemplo, de menos de aproximadamente 10 minutos o incluso de menos de aproximadamente 5 minutos).
- 25
30

- En general, el procedimiento implica la preparación de una mezcla de limpieza acuosa que comprende una fuente de iones de metal de transición (por ejemplo, iones de hierro polivalentes) y una fuente de peróxido de hidrógeno. La mezcla de limpieza se introduce en un tanque que contiene una cantidad residual del plaguicida y se deja permanecer en el tanque durante un tiempo suficiente como para degradar sustancialmente el residuo plaguicida. Tal como se usa en el presente documento, la "degradación" se refiere al procedimiento mediante el que el plaguicida se descompone en productos de reacción que no retienen la actividad plaguicida.
- 35
40

- Opcionalmente, el presente procedimiento puede incorporar una etapa de enjuague previo, en la que una cantidad de un medio acuoso (por ejemplo, agua) se introduce en el tanque antes de la etapa de limpieza. La etapa de enjuague previo resulta útil para reducir cualquier residuo plaguicida en exceso que pueda estar presente en el tanque, disminuyendo, de este modo, la cantidad total de plaguicida que permanece para degradarse mediante la solución de limpieza. El producto de desecho formado mediante la etapa de enjuague previo, al que se hace referencia en el presente documento como mezcla de residuo plaguicida diluida, comprende una parte del primer plaguicida residual. Típicamente, al menos una parte de la mezcla de residuo plaguicida diluida se retira del tanque (por ejemplo, mediante pulverización) antes de la introducción de la mezcla de limpieza en el tanque.
- 45

- Típicamente, el medio acuoso (por ejemplo, el agua de enjuague) se introduce en el tanque en una relación volumétrica, con respecto al residuo plaguicida a una concentración plaguicida típica, de al menos aproximadamente 1:1, al menos aproximadamente 2:1, al menos aproximadamente 5:1, al menos aproximadamente 10:1, al menos aproximadamente 20:1 o al menos aproximadamente 50:1.
- 50

- En general, la cantidad de plaguicida que permanece en el tanque y cualquier aparato particular (por ejemplo, líneas de pulverización, bombas, etc.) se puede estimar, de manera fiable, por parte de un experto en la materia basándose en el tamaño y la forma del tanque, el aparato de pulverización y la concentración de la primera mezcla plaguicida. En la mayoría de los casos, la cantidad de volumen muerto presente en un tanque de pulverización y en cualquier equipo
- 55

conectado al mismo (por ejemplo, un aparato de pulverización con barra distribuidora) será conocida por parte del trabajador experto y/o el fabricante del equipo y se puede usar para obtener una estimación razonablemente precisa de la cantidad de residuo plaguicida que permanece en el mismo. Una vez que se estima la cantidad de residuo plaguicida que permanece en el tanque, se pueden seleccionar las cantidades adecuadas de las fuentes de iones de metal de transición y peróxido de hidrógeno que forman la mezcla de limpieza para su introducción en el tanque. Más particularmente, las relaciones molares adecuadas del peróxido de hidrógeno respecto al residuo plaguicida y respecto a los iones de metal de transición se desvelan más adelante y se pueden usar para determinar las cantidades adecuadas de las fuentes de peróxido de hidrógeno e iones de metal de transición para formar la mezcla de limpieza.

Cuando el tanque de pulverización es un componente de un sistema más grande, por ejemplo, de un sistema de pulverización con barra distribuidora, la mezcla de limpieza también se puede usar para limpiar las mangueras, las bombas y las boquillas de pulverización incorporadas en el mismo. Típicamente, se puede añadir agua a la mezcla de limpieza en una cantidad suficiente como para permitir que la mezcla de limpieza recircule a través del sistema (por ejemplo, en el sistema de pulverización con barra distribuidora). El volumen de líquido necesario para una recirculación eficaz depende del equipo particular a limpiar y se puede determinar, de manera fiable, por parte de un experto en la materia.

En general, la cantidad de agua incorporada en la mezcla de limpieza corresponderá a la cantidad necesaria para recircular, de manera eficaz, la mezcla a través del sistema, tal como se ha descrito anteriormente. Esta agua se puede proporcionar mediante la fuente de iones de metal de transición, la fuente de peróxido de hidrógeno y/o como agua adicional añadida junto con la fuente de iones de metal de transición y la fuente de peróxido de hidrógeno. Típicamente, el agua constituye al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 90 %, al menos aproximadamente el 95 %, al menos aproximadamente el 98 % o al menos aproximadamente el 99 % en masa de la mezcla de limpieza.

Después de haberse degradado el residuo plaguicida, se forma una mezcla de desecho que comprende los productos de degradación del primer plaguicida, que se debe retirar del tanque. Típicamente, la mezcla de desecho se retira del tanque mediante pulverización. En general, no se requiere un enjuague con agua final después de la adición de la mezcla de limpieza.

Una ventaja significativa de la presente invención, en comparación con la técnica anterior, es que los presentes procedimientos se pueden realizar en una cantidad de tiempo relativamente breve. Más particularmente, se ha descubierto, sorprendentemente, que la química del tipo de Fenton es eficaz para la degradación de residuos plaguicidas en tales escalas de tiempo que los procedimientos de limpieza de tanques que incorporan la química de Fenton son notablemente más cortos que los procedimientos de limpieza de tanques empleados típicamente en la técnica anterior. Por ejemplo, la duración entre la introducción de la mezcla de limpieza en el tanque y la retirada de la mezcla de desecho del tanque es típicamente menor de aproximadamente 2 horas. Dependiendo de la concentración de iones de hierro y peróxido de hidrógeno en la mezcla de limpieza y la cantidad de residuo plaguicida en el tanque, la duración puede ser menor de aproximadamente 1 hora, menor de aproximadamente 1 hora, menor de aproximadamente 30 minutos, menor de aproximadamente 25 minutos, menor de aproximadamente 20 minutos, menor de aproximadamente 15 minutos, menor de aproximadamente 10 minutos o incluso menor de aproximadamente 5 minutos.

En la mayoría de los casos, se degrada al menos aproximadamente el 50 % en peso, al menos aproximadamente el 60 % en peso, al menos aproximadamente el 70 % en peso, al menos aproximadamente el 80 % en peso, al menos aproximadamente el 90 % en peso, al menos aproximadamente el 95 % en peso o al menos aproximadamente el 99 % en peso del residuo plaguicida antes de la retirada de la mezcla de desecho del tanque.

En diversas realizaciones, no se incorpora una etapa de enjuague previo y el procedimiento avanza durante una duración de no más de aproximadamente 30 minutos. Es decir, la mezcla de desecho se retira del tanque (por ejemplo, mediante pulverización) en un período de no más de aproximadamente 30 minutos a partir de la introducción de la mezcla de limpieza en el tanque (por ejemplo, en un período de no más de aproximadamente 15 minutos o no más de aproximadamente 5 minutos). Además, de acuerdo con tales realizaciones, se logra una degradación adecuada del residuo plaguicida (por ejemplo, de al menos aproximadamente el 70 % o al menos aproximadamente el 80 % en peso) durante tales procedimientos.

El procedimiento puede utilizarse generalmente para degradar diversos plaguicidas conocidos en la técnica. Normalmente, el primer plaguicida comprende uno o más primeros herbicidas. Los ejemplos no limitantes de herbicidas solubles en agua que pueden degradarse utilizando los procedimientos presentes incluyen acifluorfenol, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bentazón, bialafós, bromacilo, bromoxinilo, clorambenc, ácido cloroacético, clopiralid, 2,4-D, 2,4-DB, dalapón, dicamba, diclorprop, difenzoquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, flumioxazina, fluoroglucofenol, flupropanato, fomesafeno, fosamina, fluroxipir, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, ioxinilo, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, picloram, quinclorac, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir y sales solubles en agua o ésteres de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de herbicidas insolubles en agua que se pueden degradar usando los presentes procedimientos incluyen acetoclor, aclonifeno, alaclor, ametrina, amidosulfurón, anilofós, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, benfluralina, benfuresato, bensulfurón-metilo, bensulida, benzfendizona, benzofenap, bromobutida, bromofenoxima, butaclor, butafenacilo, butamifós, butralina, butroxidima, butilato, cafenstrol, carfentrazona-etilo, carbetamida, clorbromurón, cloridazón, clorimurón-etilo, clorotolurón, clornitrofenol, clorotolurón, clorprofam, clorsulfurón, clortal-dimetilo, clortiamida, cinidón-etilo, cinmetilina, cinosulfurón, cletodima, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, el cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidima, cihalofop-butilo, daimurón, desmedifam, desmetrina, diclobenilo, diclofop-metilo, diflufenicano, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diurón, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etofumesato, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenurón, flamprop-metilo, flazasulfurón, fluazifop-butilo, fluazifop-P-butilo, fluazoato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptilo, flurtamona, flutiacet-metilo, graminicidas, halosulfurón, haloxifop, hexazinona, imazosulfurón, indanofano, isoproturón, isurón, isoxabeno, isoxaflutol, isoxapirifop, lenacilo, linurón, mefenacet, metamitrón, metazaclor, metabenztiázurón, metildimurón, metobenzurón, metabromurón, metolaclor, S-metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, pebulato, pendimetalina, pentanoclor, pentoxazona, fenmedifam, piperofós, pretilaclor, primisulfurón, prodiamina, profluazol, prometón, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufeno-etilo, pirazogilo, pirazolato, pirazosulfurón-etilo, pirazoxifeno, piributicarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfurón, setoxidima, sidurón, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, tepaloxidima, terbacilo, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbazilo, tralcoxidima, trialato, triasulfurón, tribenurón, trietazina, trifluralina, triflurosulfurón y vernolato.

Preferentemente, el presente procedimiento resulta eficaz para degradar el residuo de herbicidas de auxina. Los herbicidas de auxina de ejemplo incluyen ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butanoico (2,4-DB), dicloroprop, ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA), ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butanoico (MCPB), mecoprop, dicamba, picloram, quinclorac, las sales o los ésteres agrícolamente aceptables cualquiera de estos herbicidas y las mezclas de los mismos.

El presente procedimiento resulta particularmente eficaz para la degradación de dicamba y 2,4-D. Sin quedar limitados a ninguna teoría particular, se cree que la vía de degradación principal utilizada mediante el presente procedimiento implica un ataque en los enlaces de éter presentes en las moléculas de dicamba y 2,4-D. El análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento (CLAR) que implica dicamba, tal como se describe en los ejemplos de trabajo en el presente documento, muestra una disminución en la concentración molecular de dicamba, seguida de un correspondiente aumento en la concentración de 2,4-diclorosalicilato como producto de degradación. En determinadas realizaciones, además de dicamba o 2,4-D, el presente procedimiento resulta eficaz también para la degradación de flumioxazina.

Los iones de hierro polivalentes se pueden derivar de cualquier compuesto soluble en agua que comprenda hierro en un estado de oxidación +2 o +3. Los compuestos adecuados incluyen sulfato de amonio férrico, cloruro férrico, óxido férrico, hidrato de óxido férrico, sulfato férrico, sulfato de amonio ferroso, óxido ferroso, cloruro ferroso, sulfato ferroso y sales de hierro de ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o policarboxílicos de otro tipo, tales como citrato de hierro. El sulfato ferroso, el cloruro férrico y el citrato de hierro son las fuentes de iones de hierro preferidas para su uso con el presente procedimiento.

El sulfato ferroso es una fuente de iones de hierro particularmente preferida. El sulfato ferroso se disuelve fácilmente en agua y se ha hallado que presenta una cinética de reacción favorable en comparación con otras fuentes de iones polivalentes. Adicionalmente, el sulfato ferroso no provoca daños en la mayoría de los plásticos ni en el acero inoxidable, materiales que se usan comúnmente en los tanques plaguicidas.

La concentración de los iones de metal de transición en la fuente de los iones de metal de transición típicamente es de al menos aproximadamente 5 gramos por litro (g/l), al menos aproximadamente 7,5 g/l, al menos aproximadamente 10 g/l, al menos aproximadamente 12,5 g/l, al menos aproximadamente 15 g/l, al menos aproximadamente 17,5 g/l, al menos aproximadamente 20 g/l o al menos aproximadamente 25 g/l.

El peróxido de hidrógeno acuoso se encuentra fácilmente disponible a través de proveedores comerciales y es un reactivo preferido para su uso con el presente procedimiento. Como alternativa, el procedimiento puede utilizar uno o más compuestos que reaccionen o se disocien para producir peróxido de hidrógeno en un entorno acuoso. Los reactivos de ejemplo de este tipo incluyen perborato de sodio, percarbonato de sodio y otras fuentes de peróxidos, tales como aductos de urea y peróxido.

Típicamente, el peróxido de hidrógeno se incorpora en la mezcla de limpieza en una concentración de al menos aproximadamente 100 gramos por litro de la mezcla de limpieza. A fin de reducir el tiempo de limpieza e incrementar la velocidad de degradación del plaguicida, se puede incorporar una concentración más alta de peróxido de hidrógeno en la mezcla de limpieza. Típicamente, la concentración del peróxido de hidrógeno en la fuente del peróxido de hidrógeno es de al menos aproximadamente 125 g/l, al menos aproximadamente 150 g/l, al menos aproximadamente 175 g/l, al menos aproximadamente 200 g/l, al menos aproximadamente 225 g/l o al menos aproximadamente 250 g/l.

En los casos en los que resulta posible estimar, de manera precisa, la cantidad de residuo plaguicida que permanece en el tanque, la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido a la mezcla de limpieza se puede ajustar en consecuencia. Típicamente, la relación molar del peróxido de hidrógeno respecto al plaguicida residual es de al menos aproximadamente 10:1, al menos aproximadamente 25:1, al menos aproximadamente 50:1, al menos aproximadamente 75:1, al menos aproximadamente 100:1, al menos aproximadamente 125:1 o al menos aproximadamente 150:1. En general, las relaciones del peróxido de hidrógeno respecto al plaguicida más altas proporcionan una degradación más rápida del residuo plaguicida.

En determinadas realizaciones, la relación molar del peróxido de hidrógeno respecto al plaguicida residual (por ejemplo, el primer plaguicida) es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 60:1, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 50:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 40:1. En otras realizaciones, la relación molar del peróxido de hidrógeno respecto al plaguicida residual (por ejemplo, el primer plaguicida) es de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 35:1, de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 35:1 o de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 35:1. En otras realizaciones adicionales, la relación molar del peróxido de hidrógeno respecto al plaguicida residual (por ejemplo, el primer plaguicida) es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1.

En general, las cantidades relativas de la fuente de peróxido de hidrógeno y la fuente de metal de transición se incorporan en la mezcla de limpieza de tal manera que la relación molar inicial del peróxido de hidrógeno respecto a los iones de metal de transición es de aproximadamente 500:1 a aproximadamente 1:1. Más típicamente, la relación molar inicial del peróxido de hidrógeno respecto a los iones de metal de transición es de al menos aproximadamente 5:1, al menos aproximadamente 8:1, al menos aproximadamente 10:1, al menos aproximadamente 12:1, al menos aproximadamente 15:1, al menos aproximadamente 20:1, al menos aproximadamente 25:1 o al menos aproximadamente 50:1, estando el peróxido de hidrógeno en exceso molar. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "relación molar inicial" se refiere al menos a la relación molar del peróxido de hidrógeno respecto a los iones de metal de transición al comienzo de la operación de limpieza (por ejemplo, cuando las fuentes de peróxido de hidrógeno e iones de metal de transición se combinan antes del inicio de la reacción de Fenton). Sin embargo, esto no excluye la posibilidad de que tales relaciones molares puedan persistir durante la operación de limpieza. Típicamente, la fuente de peróxido de hidrógeno se añadirá a la mezcla de limpieza en una relación en masa de al menos aproximadamente 0,5:1, al menos aproximadamente 1:1, al menos aproximadamente 2:1, al menos aproximadamente 5:1 o al menos aproximadamente 10:1, en comparación con la fuente de iones de metal de transición.

Se pueden aplicar consideraciones adicionales cuando el residuo de plaguicida comprende una especie que forma quelatos o se une de otro modo con iones metálicos libres en solución. Por ejemplo, se sabe que muchos herbicidas que contienen fosfato (por ejemplo, glufosinato) son quelantes eficaces. Un ejemplo particularmente notable de una especie que forma quelatos con iones metálicos libres es la N-(fosfonometil)glicina, comúnmente denominada glifosato.

El glifosato es un herbicida de espectro amplio altamente eficaz e importante en el mercado útil en el control del crecimiento de las malas hierbas en germinación, las plántulas emergentes, la vegetación leñosa y herbácea en maduración y establecida y las plantas acuáticas. El glifosato se usa como herbicida posemergente para controlar el crecimiento de una amplia diversidad de especies de pastos anuales y perennes y de malas hierbas de hoja ancha en las tierras de cultivo cultivadas, incluyendo la producción de algodón, y es el principio activo en la familia ROUNDUP de herbicidas disponible a través de Monsanto Company (Saint Louis, MO).

Además de sus propiedades herbicidas, el glifosato, en virtud de la presencia de grupos o ligandos carboxilo y fosfonometilo, puede funcionar como fuerte agente formador de complejos y puede quelar o unirse de otra manera con los iones de metal libres en la solución. En particular, se ha observado que el glifosato quela o se une con los iones de hierro polivalentes, que se prefieren para su uso con los procedimientos descritos en el presente documento. Como consecuencia, los presentes procedimientos requieren que se añadan más iones de metal a la mezcla de limpieza cuando esté presente el glifosato en el residuo herbicida para compensar este efecto.

Frecuentemente, las formulaciones de glifosato herbicidas también contienen concentraciones relativamente bajas de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA) y/o las sales del mismo, que son compuestos intermedios producidos durante el procedimiento de fabricación de glifosato. Al igual que el glifosato, el PMIDA también quela o se une con los iones de metal y, por lo tanto, también contribuye al requisito de la adición de iones de metal de transición adicionales a la mezcla de limpieza.

Por ejemplo, se ha observado que cuando no hay quelación de metales (es decir, en ausencia de glifosato), puede producirse una degradación adecuada de los residuos de dicamba con cantidades muy bajas de catalizador metálico en la mezcla de limpieza (p. ej., < 1 mM). Sin embargo, en presencia de glifosato, la degradación herbicida solo se observó con mezclas de limpieza que tenían concentraciones de iones de metales de transición que proporcionaban al menos una relación molar de 1:1 de iones de hierro polivalentes y glifosato, equivalente ácido (e.a.).

En consecuencia, cuando está presente el glifosato, la relación molar de iones de metales de transición con respecto al glifosato es preferiblemente mayor que 1:1. Normalmente, la relación es al menos aproximadamente 2:1, al menos

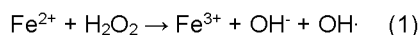
aproximadamente 3:1 o al menos aproximadamente 4:1. En ciertas realizaciones, la relación molar de iones de metales de transición con respecto al glifosato es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 8:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1.

5 Los procedimientos de la presente invención no utilizan un agente de ajuste del pH. Se ha comprobado que las soluciones acuosas de hierro (II), que normalmente se derivan de una fuente como el sulfato ferroso, son eficaces sin necesidad de ajustar el pH.

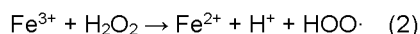
10 Sin embargo, puede resultar deseable el uso de un agente de ajuste del pH cuando se emplean soluciones acuosas de hierro (III). A un pH de hasta aproximadamente 2, el hierro férrico tiene una tendencia fuerte a hidrolizarse para formar una especie binuclear, el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, y, a un pH por encima de aproximadamente 2 a 3, una especie polinuclear de Fe-OH. Este último da como resultado la precipitación de óxido férrico coloidal o hidratado.

15 La mezcla de limpieza tiene preferentemente un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Cuando resulta necesario, típicamente se usa hidróxido de sodio para elevar el pH, mientras que a través de la adición del contraíón ácido que corresponde a la fuente de hierro (por ejemplo, H_2SO_4 , cuando se usa sulfato ferroso, o HCl, cuando se usa cloruro férrico) se logra típicamente un pH más bajo. Las sales de glifosato, si están presentes en el residuo herbicida, actúan típicamente para tamponar el sistema hasta un pH de aproximadamente 4.

Tal como se muestra en la Ecuación 1, reproducida a continuación, la reacción de Fenton implica la oxidación de iones de hierro ferroso mediante peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo:

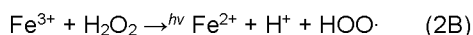


20 Esta reacción requiere cantidades estequiométricas de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno para producir una cantidad molar equivalente de radicales hidroxilo. Sin embargo, la reacción de Fenton es catalítica hasta el punto de que el compuesto de producto de hierro (III) se reduce en presencia de peróxido de hidrógeno:



25 En un procedimiento de Fenton convencional, la reacción (2) es varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción (1) y, por tanto, se convierte en la etapa limitante de la velocidad en los entornos en los que está presente un exceso de H_2O_2 . Sin embargo, se conocen vías alternativas para la reducción de Fe(III) en Fe(II) en la técnica y se usan predominantemente en muchas aplicaciones de la química de Fenton para el tratamiento de agua o suelo.

Por ejemplo, una versión alternativa de la reacción (2) usa energía fotoquímica, en lugar de energía térmica ambiente, para reducir la especie de Fe(III) en Fe(II):



30 En esta reacción, el ion $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ absorbe la luz a longitudes de onda de hasta aproximadamente 410 nm, lo que se encuentra en la región UV cercana del espectro. El procedimiento de reducción fotoquímica, incluyendo el procedimiento combinado de las reacciones (1) y (2B), se conoce, en general, como reacción de Fenton asistida con fotones (o foto-Fenton).

35 El presente procedimiento trabaja sin el requisito de la iluminación UV u otros fotones para ayudar a la reacción. Esto resulta beneficioso, en parte, porque la iluminación UV y otros equipos requeridos para llevar a cabo la reacción de foto-Fenton pueden ser frágiles, difíciles de manipular y caros, particularmente cuando se aumenta en escala la reacción hasta el nivel requerido para los usos agrícolas descritos en el presente documento. Los experimentos se realizaron usando recipientes envueltos con papel de aluminio, en los que el presente procedimiento se usó para degradar el residuo herbicida en ausencia de luz UV. Los resultados del recipiente envuelto con papel de aluminio no mostraron ninguna diferencia significativa en la cinética de la reacción, en comparación con experimentos equivalentes realizados en presencia de luz UV. Como resultado, en el presente procedimiento la mezcla de limpieza no se somete a una fuente de luz artificial mientras esté en el tanque. El material del tanque puede ser sustancialmente opaco a la luz ultravioleta. Además, el presente procedimiento resulta adecuado para su uso en operaciones agrícolas a gran escala.

45 Como alternativa adicional a la catálisis inducida con UV descrita anteriormente, se puede usar una corriente eléctrica aplicada para reducir las especies de hierro (III), regenerando, de este modo, los iones de hierro en la solución. Ventajosamente, el presente procedimiento no requiere el uso de electroquímica, ya que no requiere que la mezcla de limpieza se someta a una corriente eléctrica aplicada mientras esté en el tanque.

Kits

50 Aquí se describen con más detalle los kits para su uso en relación con los procedimientos descritos en este documento.

El kit comprende una fuente de iones de hierro polivalentes y una fuente de peróxido de hidrógeno. Las fuentes de iones de hierro polivalentes y peróxido de hidrógeno, respectivamente, pueden seleccionarse como se ha descrito anteriormente. El kit puede comprender además instrucciones para llevar a cabo los procedimientos descritos en el

presente documento.

Típicamente, la fuente de peróxido de hidrógeno y la fuente de iones de hierro polivalentes se deben empaquetar por separado, de tal manera que estas no interactúen antes de la formación de la solución de limpieza.

- 5 A continuación, se presentan Ejemplos para ilustrar la presente invención y estos no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los Ejemplos permitirán una mejor comprensión de la invención y percepción de sus ventajas y determinadas variaciones de ejecución.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 10 Se realizó un experimento para determinar la cinética de la reacción del presente procedimiento con respecto al dicamba. Se usó cloruro férrico (FeCl_3) como fuente de hierro. Se usó peróxido de hidrógeno acuoso (30 % en p/p) como fuente de peróxido.

Se preparó una muestra adicional con glifosato para medir el efecto de la quelación de hierro sobre el procedimiento de degradación de dicamba.

- 15 Se añadió peróxido de hidrógeno al recipiente de reacción en una relación molar de 100:1 con respecto al dicamba. En ausencia de glifosato, los resultados muestran que la concentración de dicamba se degradó hasta por debajo de límites detectables en 24 horas. Sin embargo, en la muestra que contenía glifosato, la reacción se detuvo eficazmente debido a la quelación de las especies de hierro. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1: relación molar de 100x de peróxido de hidrógeno respecto a dicamba durante 24 horas

No. de muestra	Ingredientes	% de cambio en el dicamba, 0-2 horas	% de cambio en el dicamba, 2-4 horas	% de cambio en el dicamba, 4-6 horas	% de cambio en el dicamba, 24 horas
723-10	glifosato/dicamba/ H_2O_2 / FeCl_3	4 %	4 %	5 %	6 %
723-11	dicamba/ H_2O_2 / FeCl_3	35 %	58 %	70 %	92 %

- 20 Se realizaron pruebas adicionales para evaluar la eficacia del percarbonato de sodio y del OXICLEAN, respectivamente, como fuentes alternativas de peróxido de hidrógeno. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2: relación molar de 100x de peróxido de hidrógeno respecto a dicamba durante 24 horas

N.º de muestra	Ingredientes	% en peso de dicamba, 24 horas	% de cambio en el dicamba, 24 horas
723-16	glifosato/dicamba/ H_2O_2 / FeCl_3	0,116	7,9 %
723-17	dicamba/ H_2O_2 / FeCl_3	0,01	92 %
723-18	glifosato/dicamba/ $2(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 3(\text{H}_2\text{O}_2)$ / FeCl_3	0,103	18 %
723-19	dicamba/ $2(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 3(\text{H}_2\text{O}_2)$ / FeCl_3	0,122	7 %
723-20	glifosato/dicamba/OXICLEAN/ FeCl_3	ND	100 %
723-21	dicamba/OXICLEAN/ FeCl_3	ND	100 %

Ejemplo 2

- 25 Se realizaron experimentos adicionales para investigar adicionalmente el efecto de los niveles de peróxido variables sobre la cinética de la reacción de degradación. Se usaron el peróxido de hidrógeno acuoso, el percarbonato de sodio y el OXICLEAN, cada uno, a unas relaciones molares de 100:1 y 10:1 con respecto al dicamba, en muestras tanto con como sin presencia (para fines de comparación) de glifosato. Las muestras de control se prepararon también con uno o más herbicidas en ausencia de una fuente de peróxido de hidrógeno, una fuente de hierro o ambas.

- 30 Las muestras se midieron después de 24 horas para determinar la concentración del dicamba que permanece en la mezcla de reacción. También se registró el pH de la mezcla de reacción. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla 3, a continuación.

Tabla 3: degradación del dicamba después de 24 horas

N.º de muestra	Herbicida/s	Fuente de hierro	Fuente de peróxido de hidrógeno	% de cambio en el dicamba	pH
1435-1	Dicamba	Ninguna	Ninguna	0 %	6,36

N.º de muestra	Herbicida/s	Fuente de hierro	Fuente de peróxido de hidrógeno	% de cambio en el dicamba	pH
1435-6	Dicamba	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (100x)	8 %	3,97
1435-24	Dicamba	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (10x)	100 %	1,84
1435-12	Dicamba	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (100x)	100 %	1,91
1435-18	Dicamba	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (100x)	100 %	1,86
1435-20	Dicamba	FeCl ₃	Percarb. de sodio (10x)	2 %	10,78
1435-14	Dicamba	FeCl ₃	Percarb. de sodio (100x)	9 %	11,42
1435-22	Dicamba	FeCl ₃	OXICLEAN (10x)	5 %	10,93
1435-16	Dicamba	FeCl ₃	OXICLEAN (100x)	100 %	10,82
1435-7	Dicamba	Ninguna	Percarb. de sodio (100x)	8 %	11,54
1435-8	Dicamba + glifosato	Ninguna	Percarb. de sodio (100x)	13 %	10,51
1435-23	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (10x)	7 %	3,38
1435-11	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (100x)	12 %	3,3
1435-17	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	H ₂ O ₂ (100x)	11 %	3,28
1435-19	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	Percarb. de sodio (10x)	17 %	9,43
1435-13	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	Percarb. de sodio (100x)	25 %	10,63
1435-21	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	OXICLEAN (10x)	13 %	10,32
1435-15	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	OXICLEAN (100x)	100 %	10,84
1435-2	Dicamba + glifosato	Ninguna	Ninguna	0 %	4,29
1435-10	Dicamba + glifosato	FeCl ₃	Ninguna	3 %	3,51
1435-3	Dicamba + glifosato	Ninguna	H ₂ O ₂ (100x)	7 %	4,14
1435-9	Dicamba + glifosato	Ninguna	H ₂ O ₂ + Percarb. de sodio (100x)	17 %	10,45
1435-5	Dicamba + glifosato	Ninguna	OXICLEAN (100x)	100 %	10,73
1435-4	Dicamba + glifosato	Ninguna	Percarb. de sodio (100x)	9 %	10,52
1435-25	Glifosato	FeCl ₃	Percarb. de sodio (100x)		11,12

Ejemplo 3

Se realizó un experimento para investigar si el efecto de quelación del glifosato se puede anular mediante la inclusión de cantidades adicionales de hierro. Las muestras se prepararon usando cloruro férrico (FeCl₃) y sulfato ferroso (FeSO₄), respectivamente, que se incorporaron a relaciones molares de 1:1 y 2:1 con respecto al glifosato.

- 5 Como fuente de peróxido, se usó peróxido de hidrógeno acuoso (30 % en p/p) y se proporcionó en una relación molar de 100:1 con respecto al dicamba. Se preparó un número pequeño de muestras de control, tal como se muestra en la siguiente Tabla, en ausencia de una fuente de peróxido.

En las muestras que comprendían tanto glifosato como dicamba, los herbicidas estuvieron presentes en una relación molar de 1,5:1, respectivamente.

- 10 Los resultados mostraron que, a ambas relaciones molares de 1:1 y 2:1 de la sal de hierro respecto al glifosato, el dicamba se degradó por completo después de 24 horas, siendo la concentración no detectable (ND) o detectable, pero no cuantificable (< 5 ppm; DBNQ).

Los resultados se resumen en la Tabla 4, a continuación. La concentración de hierro se proporciona en términos de la relación molar con respecto al glifosato. Cuando no estuvo presente ningún glifosato, las concentraciones usadas fueron una relación molar de 1,5:1 respecto al dicamba (1X) o una relación molar de 3:1 respecto al dicamba (2X).

- 15

Tabla 4: efecto de la concentración de hierro sobre la velocidad de degradación del dicamba en presencia de glifosato

N.º de muestra	Herbicida/s	Concentración de peróxido	Fuente de hierro	Concentración de hierro	% de dicamba, 24 horas
08578911-1	Dicamba	Ninguna	Ninguna	-	0,1021
08578911-2	Dicamba + glifosato	Ninguna	Ninguna	-	0,1044
08578911-3	Dicamba	100x	Ninguna	-	0,0952
08578911-4	Dicamba + glifosato	100x	Ninguna	-	0,0981
08578911-5	Dicamba + glifosato	Ninguna	FeCl ₃	1X	0,0939
08578911-6	Dicamba	100x	FeCl ₃	1X	DBNQ
08578911-7	Dicamba	100x	FeCl ₃	2X	0,0711
08578911-8	Dicamba + glifosato	100x	FeCl ₃	1X	DBNQ
08578911-9	Dicamba + glifosato	100x	FeCl ₃	2X	ND
08578911-10	Dicamba + glifosato	Ninguna	FeSO ₄	1X	0,0924
08578911-11	Dicamba	100x	FeSO ₄	1X	ND

08578911-12	Dicamba	100x	FeSO ₄	2X	0,0972
08578911-13	Dicamba + glifosato	100x	FeSO ₄	1X	DBNQ
08578911-14	Dicamba + glifosato	100x	FeSO ₄	2X	ND

Ejemplo 4

Se realizaron experimentos usando una formulación de mezcla de tanque de dicamba/glifosato.

La formulación herbicida se diluyó hasta una concentración del 0,6 % (g/g), que es adecuada para las aplicaciones de pulverización comerciales. A partir de esta solución madre, se prepararon diluciones adicionales. El hexahidrato de cloruro férrico se proporcionó mediante FISHER y se diluyó hasta una solución al 10 % (g/g), sobre una base anhidra, con agua destilada. El peróxido de hidrógeno acuoso (30 %) se proporcionó mediante SIGMA-ALDRICH y se usó tal como se recibió.

Los experimentos se realizaron en la campana usando viales de vidrio (~30 ml 8 dracmas). Los reactivos se añadieron a los viales en el siguiente orden: solución de dicamba, solución de cloruro férrico y peróxido de hidrógeno acuoso. Se tomaron muestras de un mililitro de cada vial a intervalos de 5, 15, 30, 60 y 120 minutos y se colocaron en viales de CLAR que contenían una solución al 10 % de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA). El PMIDA inactivó la reacción mediante la quelación rápida del hierro y la prevención de que el mismo degradara el peróxido. La cantidad de solución de PMIDA en cada vial se calculó de tal manera que la suma de los moles de glifosato y PMIDA fuera un exceso del 10 % de los moles de hierro presentes.

Las muestras se analizaron usando una cromatografía iónica acoplada con espectroscopía de masas (CI/EM/EM) para determinar la concentración de dicamba con el tiempo. Los resultados se indicaron sobre una base en masa en partes por millón (ppm) de la muestra.

Las Tablas 5-7 resumen los experimentos diseñados para el análisis del impacto de las concentraciones iniciales de hierro, peróxido y dicamba sobre la velocidad de degradación del dicamba.

Tabla 5: cantidades de reactivo de los experimentos que examinan el efecto de la concentración inicial de hierro sobre la velocidad de degradación del dicamba.

ID de la muestra	Dicamba, mg/kg	Peróxido de hidrógeno, µl	Solución de FeCl ₃ al 10 %, µl	PMIDA en el vial analítico, µl
1,75XFe	1.493,5	1.725	960	125
2XFe	1.493,5	1.725	1.097	125
2,5XFe	1.493,5	1.725	1.371	125
3XFe	1.493,5	1.725	1.645	125

Tabla 6: cantidades de reactivo de los experimentos que examinan el efecto de la concentración inicial de peróxido sobre la velocidad de degradación del dicamba. (NBP 08615439)

ID de la muestra	Dicamba, mg/kg	Peróxido de hidrógeno, µl	Hierro, µl	PMIDA en el vial analítico, µl
25XHOOH	1.500	350	2.200	160
50XHOOH	1.500	700	2.200	160
75XHOOH	1.500	1.050	2.200	160
100XHOOH	1.500	1.400	2.200	160
125XHOOH	1.500	1.750	2.200	160

Tabla 7: cantidades de reactivo de los experimentos que examinan el efecto de la concentración inicial de dicamba sobre la velocidad de degradación del dicamba.

ID de la muestra	Dicamba, mg/kg	Peróxido de hidrógeno, µl	Hierro, µl	PMIDA en el vial analítico, µl
D/1	6.000	3.466	4.458	400
D/2	3.000	1.733	2.229	400
D/4	1.500	867	1.115	400
D/8	750	433	557	400
D/16	375	217	279	400
DO	0	867	1.115	400

Ejemplo 5

Usando los datos generados en relación con los experimentos descritos en el Ejemplo 4, se calcularon las cinéticas de la reacción para determinar la degradación del dicamba en presencia de glifosato. Los resultados son, en general, consistentes con la cinética de primer orden de todos los reactivos.

Por ejemplo, la Fig. 1 muestra la concentración esperada de dicamba con respecto al tiempo en una escala logarítmica. La constante de la velocidad de reacción (representada mediante la pendiente de la línea) no se ve afectada significativamente por la concentración inicial de dicamba, lo que supone un comportamiento de primer orden. La Fig. 2 representa la constante de la velocidad de reacción en función de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. En general, los datos indican que el peróxido de hidrógeno tiene un efecto de primer orden sobre la velocidad de reacción. La Fig. 3 representa la constante de la velocidad de reacción en función de la relación molar del hierro respecto al glifosato. Cabe destacar que se requieren aproximadamente 1,56 equivalentes molares de hierro para empezar la reacción en presencia de glifosato. También cabe destacar que el impacto del aumento de la concentración de hierro es aproximadamente 10 veces mayor que el que se logra mediante el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno.

La velocidad de reacción se puede describir, de manera razonable, mediante la siguiente Ecuación

$$v_{\text{D}} = -\frac{d[D]}{dt} = k[F - F_0][P][D] \quad (1),$$

en la que D es la concentración de dicamba, en ppm, F es la relación molar del hierro total respecto al glifosato y P es la concentración de peróxido. A partir de los datos cinéticos, $k = 7,2 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ y $F_0 = 1,56 \text{ mol de hierro/mol de glifosato}$. La ecuación de velocidad se puede ajustar con precisión a las observaciones realizadas en los Ejemplos 1-4 sobre el cambio de las concentraciones de peróxido y dicamba.

Ejemplo 6

Se aplicó el procedimiento de Fenton, que se aplicó para degradar el dicamba en los Ejemplos 1-4, a 2,4-D para investigar si este herbicida también se podía degradar. Las soluciones expuestas en la Tabla 8, a continuación, se prepararon y colocaron en viales de vidrio separados. A continuación, las soluciones se analizaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento a los 12 días después del primer mezclado. Tal como se muestra en la siguiente Tabla, no se detectó ningún dicamba ni 2,4-D en ninguna de las muestras que comprendían los reactivos de Fenton.

Tabla 8: análisis de las muestras de dicamba y de 2,4-D

N.º de muestra	Sal de Fe al 10 % en p/p (µl)	H ₂ O ₂ al 30 % en p/p (µl)	Claridad al 0,1 % en peso (g)	2,4-D diamina al 0,1 % en peso (g)	Ácido de dicamba (% en peso/ volumen) que permanece después de 12 días	2,4-D (% en peso/volumen) que permanece después de 12 días
08488968-1 (dicamba)	0	0	30	0	0,1058	ND
08488968-2 (2,4-D)	0	0	0	30	ND	0,1158
08488968-3 (dicamba/peróxido/ FeCl ₃)	1.050	1.890	30	0	ND	ND
08488968-4 (dicamba/peróxido/ FeCl ₃)	1.050	1.890	30	0	ND	ND
08488968-5 (dicamba/peróxido/ FeCl ₃)	1.050	1.890	30	0	ND	ND
08488968-6 (2,4-D/peróxido/FeCl ₃)	1.050	1.890	0	30	ND	ND
08488968-7 (2,4-D/peróxido/ FeCl ₃)	1.050	1.890	0	30	ND	ND
08488968-8 (2,4-D/peróxido/ FeCl ₃)	1.050	1.890	0	30	ND	ND

Ejemplo 7

Las siguientes Tablas representan las formulaciones, aplicaciones y condiciones medioambientales de ejemplo de las composiciones y los procedimientos descritos en el presente documento. A menos que se indique de otro modo, todos los valores pertenecen a la limpieza de un tanque de pulverización de tamaño completo con una capacidad

ES 2 986 108 T3

aproximadamente equivalente a 100 kilogramos (26 galones).

Tabla 9

Tasa de uso de dicamba, lb/A (~1,12085 kg/ha)	0,01	0,25	0,5
Tasa de uso de glifosato, lb/A (~1,12085 kg/ha)	0,03	0,75	1,5
FeCl ₃ equivalente molar de glifosato	1	1,25	1,5
Peróxido de hidrógeno, equivalente molar de dicamba	25	50	100
Temperatura, °C	15	25	35

Tabla 10

Tasa de uso de dicamba, lb/acre (~1,12085 kg/ha)	0,25	0,5	0,05	0,005	0,451 8	2,56E-04
Tasa de aplicación galones/acre (~9,35396 litros/ha)	10	10	10	10	10	10
Concentración de dicamba, % (g/g)	0,299 8	0,5995	0,060 0	0,006 0	0,541 7	3,069x10 ⁻⁶
Volumen retenido, galones (~3,78541 litros)	6	6	6	6	6	6
Volumen de enjuague, galones (~3,78541 litros)	20	20	20	20	20	20
Concentración de dicamba en el enjuague 1, mg/kg	691,7 5	1.383, 5	138,3 5	13,83 5	1.250	0,70836

5

Tabla 11

Tasa de uso de glifosato, lb/acre (~1,12085 kg/ha)	0,75	1,5	0,15	0,015	1,355	1
Tasa de aplicación, galones/acre (~9,35396 litros/ha)	10	10	10	10	10	10
Concentración de glifosato, % (g/g)	0,899	1,799	0,180	0,018	1,625	1,199
Volumen retenido, (~3,78541 litros)	6	6	6	6	6	6
Volumen de enjuague, (~3,78541 litros)	20	20	20	20	20	20
Concentración de dicamba en el enjuague 1, mg/kg	2.075,3	4.150,5	415,05	41,505	3.750	2.767,02

10

Las Tablas 12A y 12B se refieren, en general, a una aplicación del presente procedimiento para limpiar un tanque de pulverización de tamaño completo, en el que la fuente de iones de metal de transición es cloruro férrico y la fuente de peróxido de hidrógeno es peróxido de hidrógeno acuoso. Además del ácido de glifosato, también se incorporó una cantidad relativamente pequeña de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, un producto intermedio producido durante la producción de glifosato que está presente en algunas formulaciones de glifosato, en la mezcla herbicida de ensayo. La mezcla de ensayo también se ajustó en cuanto al pH (no según la invención) hasta aproximadamente 4,0 usando hidróxido de sodio, tal como fue necesario.

Tabla 12A

Dicamba, mg/kg	1.500
Glifosato, mg/kg	3.035,16
Cantidad de base de FeCl ₃ , mol/mol de glifosato	1,3
Cantidad de base de H ₂ O ₂ , mol/mol de dicamba	25

15

Tabla 12B

Componente	Cantidad (ul)	Densidad (mg/ul)	Fración de masa	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Cantidad (mmol)	Concentración (mol/l)	Concentración (mg/kg)
Ácido de dicamba	30.000	1	0,0015	45	221,04	0,20	0,01	1.456
Ácido de glifosato	30.000	1	0,003	91,05	169,07	0,54	0,02	2.946
FeCl ₃ (solución al 10 %)	392	2,898	0,1	113,56	162,2	0,70	0,02	3.674

ES 2 986 108 T3

H ₂ O ₂ (solución al 30 %)	520	1,11	0,3	173,12	34,015	5,09	0,16	5.600
Total	30.912			422,73				
Solución al 10 % de PMIDA (g/g)	429	1	0,094	40,36	227,11	0,18	5,67E-03	1.288

Las Tablas 13A y 13B se refieren, en general, a una aplicación del presente procedimiento para limpiar un tanque de pulverización de tamaño completo, en el que la fuente de iones de metal de transición es sulfato ferroso y la fuente de peróxido de hidrógeno es peróxido de hidrógeno acuoso.

5

Tabla 13A

Base de dicamba, mg/kg	1.250
Base de glifosato, mg/kg	3.750
Cantidad de base de FeCl ₃ , ul	50
Cantidad de base de H ₂ O ₂ , ul	567

Tabla 13B

Componente	Cantidad (ul)	Densidad (mg/ul)	Fracción de masa	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Cantidad (mmol)	Concentración (mol/l)	Concentración (mg/kg)
Ácido de dicamba	30.000	1	0,0013	37,5	221,04	0,17	4,77x10 ⁻³	1.055
Ácido de glifosato	30.000	1	0,0038	112,5	169,07	0,67	0,02	3.164
FeSO ₄ ·7H ₂ O (solución al 10 %)	3.662	1,898	0,1	695,03	278,02	2,50	0,07	19.550
Peróxido de hidrógeno (solución al 30 %)	1.890	1,11	0,3	629,37	34,015	18,50	0,52	17.703
Total	35.552			1.474,41				

10

Las Tablas 14A y 14B se refieren, en general, a una aplicación del presente procedimiento para limpiar un tanque de pulverización de tamaño completo, en el que la fuente de iones de metal de transición es cloruro férrico y la fuente de peróxido de hidrógeno es perborato de sodio.

Tabla 14A

Base de dicamba, mg/kg	1.250
Base de glifosato, mg/kg	3.750
Cantidad de base de FeCl ₃ , ul	50
Cantidad de base de H ₂ O ₂ , ul	567

Tabla 14B

Componente	Cantidad (ul)	Densidad (mg/ul)	Fracción de masa	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Cantidad (mmol)	Concentración (mol/l)	Concentración (mg/kg)
Ácido de dicamba	30.000	1	0,0013	37,5	221,04	0,17	0,01	1.143
Ácido de glifosato	30.000	1	0,0038	112,5	169,07	0,67	0,02	3.430

ES 2 986 108 T3

FeCl ₃ (solución al 10 %)	1.400	2,898	0,1	405,72	162,2	2,50	0,08	12.369
Perborato de sodio (µg)	1.401	1,31	1	1.835,57	100	18,36	0,56	55.961
Total	32.801			2.391,29				

5 Las Tablas 15A y 15B se refieren, en general, a una aplicación del presente procedimiento para limpiar un tanque de pulverización de tamaño completo, en el que la fuente de iones de metal de transición es cloruro férrico y la fuente de peróxido de hidrógeno es peróxido de hidrógeno acuoso. Además del ácido de glifosato, también se incorporó una cantidad relativamente pequeña de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, un producto intermedio producido durante la producción de glifosato que está presente en algunas formulaciones de glifosato, en la mezcla herbicida de ensayo. La mezcla de ensayo también se ajustó en cuanto al pH (no según la invención) hasta aproximadamente 4,0 usando hidróxido de sodio.

Tabla 15A

Dicamba, mg/kg	1.500
Glifosato, mg/kg	3.035,15625
Cantidad de base de FeCl ₃ , mol/mol de glifosato	4
Cantidad de base de H ₂ O ₂ , mol/mol de dicamba	125

10

Tabla 15B

Componente	Cantidad (ul)	Densidad (mg/ul)	Fración de masa	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Cantidad (mmol)	Concentración (mol/l)	Concentración (mg/kg)
Ácido de dicamba	50.000	1	0,0015	75	221,04	0,34	5,66x10 ⁻³	1.252
Ácido de glifosato	50.000	1	0,00303	151,757	169,07	0,90	1,50x10 ⁻²	2.533
FeCl ₃ (solución al 10 %)	5.573	1,045	0,1	582,37	162,2	3,59	5,99x10 ⁻²	9.721
Peróxido de hidrógeno (solución al 30 %)	4.332	1,11	0,3	1.442,67	34,015	42,41	0,708	24.083
Total	59.905			2.251,79				
Solución al 10 % de PMIDA (g/g)	9.542	1	0,094	896,96	227,11	3,95	5,69x10 ⁻²	12.916

15 Las Tablas 16A y 16B se refieren, en general, a una aplicación del presente procedimiento para limpiar un tanque de pulverización de tamaño completo, en el que la fuente de iones de metal de transición es cloruro férrico y la fuente de peróxido de hidrógeno es peróxido de hidrógeno acuoso. Además del ácido de glifosato, también se incorporó una cantidad relativamente pequeña de ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, un producto intermedio producido durante la producción de glifosato que está presente en algunas formulaciones de glifosato, en la mezcla herbicida de ensayo. La mezcla de ensayo también se ajustó en cuanto al pH (no según la invención) hasta aproximadamente 4,0 usando hidróxido de sodio.

Tabla 16A

Dicamba, mg/kg	1.500
Glifosato, mg/kg	3.035,15625
Cantidad de base de FeCl ₃ , mol/mol de glifosato	4
Cantidad de base de H ₂ O ₂ , mol/mol de dicamba	125

Tabla 16B

Componente	Cantidad (ul)	Densidad (mg/ul)	Fración de masa	Cantidad (mg)	PM (g/mol)	Cantidad (mmol)	Concentración (mol/l)	Concentración (mg/kg)
Ácido de dicamba	50.000	1	0,0015	75	221,04	0,34	$5,66 \times 10^{-3}$	1.252
Ácido de glifosato	50.000	1	$3,03 \times 10^{-3}$	151,757	169,07	0,90	$1,50 \times 10^{-2}$	2.533
FeCl ₃ (solución al 10 %)	5.573	1,045	0,1	582,37	162,2	3,59	$5,99 \times 10^{-2}$	9.721
Peróxido de hidrógeno (solución al 30 %)	4.332	1,11	0,3	1.442,67	34,015	42,41	0,708	24.083
Total	59.905			2.251,79				
Solución al 10 % de PMIDA (g/g)	9.542	1	0,094	896,96	227,11	3,95	$5,69 \times 10^{-2}$	12.916

Ejemplo 8

5 Este Ejemplo describe una demostración a pequeña escala de la eficacia de la presente invención en la eliminación, en gran medida, de las lesiones en la soja debido a los niveles residuales de tres herbicidas: dicamba, 2,4-D y flumioxazina, todos en presencia de glifosato. Se prepararon cuatro soluciones de pulverización simuladas. Se prepararon todas las soluciones suponiendo una tasa de pulverización de ~93,5396 L/ha (10 galones/acre) con una tasa de glifosato de 1.120 g/ha de equivalente ácido (e.a.) (1,0 libra por acre). La fuente del glifosato fue el herbicida Roundup Powermax®. Además, las soluciones de pulverización contenían sal de diglicolamina de dicamba (Clarity®) o 2,4-D diamina, a veces, en combinación con flumioxazina derivada del herbicida Valor®.

10 Se transfirieron 60 ml de las soluciones de pulverización simuladas a vasos de precipitados de 250 ml. Una solución de sulfato ferroso (hierro al 10 %) se añadió a cada solución en una cantidad que proporcionaba 3 moles de hierro por mol de glifosato. A continuación, se añadieron 30 moles de peróxido de hidrógeno por mol de dicamba o 15 o 30 moles de peróxido de hidrógeno por mol de 2,4-D. El matraz se agitó y se dejó reposar durante 20 minutos. Se produjo un desprendimiento de oxígeno con una leve formación de espuma.

15 Inmediatamente después de haber transcurrido los 20 minutos, las soluciones sometidas a tratamiento se diluyeron 30x y se pulverizaron sobre semillas de soja tolerantes al glifosato a una tasa de ~93,5396 L/ha (10 galones por acre). Como control, se diluyó 30x una solución no sometida a tratamiento y se pulverizó a la misma tasa. Las lesiones en las semillas de soja se clasificaron 7 días después de la pulverización. Las lesiones en la soja se redujeron drásticamente en todos los casos.

Tabla 17: protocolos de tratamiento y clasificaciones de las lesiones en la soja en la limpieza de tanques simulada

N.º de tratamiento	Tasa de glifosato (g/ha)	Otros herbicidas	Tasas (g/ha)	Relación de H ₂ O ₂ [†]	Lesiones en ausencia de tratamiento	Lesiones en presencia del tratamiento
1	1.120	Dicamba	560	30	26 %	4 %
3	1.120	Dicamba/flumi*	560/107	30	28 %	7 %
4	1.120	2,4-D	1.120	30	38 %	4 %
5	1.120	2,4-D	1.120	15	38 %	3 %
6	1.120	2,4-D/flumi*	1.120/107	30	24 %	4 %

*flumi = flumioxazina. [†]Relación molar de H₂O₂ respecto a dicamba o 2,4-D.

25 Cuando se introducen los elementos de la presente invención o la/s realización/es preferida/s de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho/a" están destinados a significar que hay uno o más de los elementos. Los términos "comprender", "incluir" y "tener" y sus conjugaciones están destinados a ser inclusivos y significan que puede haber elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

En vista de lo anterior, resultará evidente que se logran los diversos objetos de la invención y se consiguen otros resultados ventajosos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un tanque para su uso en relación con un segundo plaguicida después del uso del tanque en relación con un primer plaguicida, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 introducir una mezcla de limpieza en un tanque que contiene una cantidad residual del primer plaguicida, en el que la mezcla de limpieza comprende
 - (a) una fuente de iones de metal de transición, y
 - (b) una fuente de peróxido de hidrógeno;
 - 10 dejar que la mezcla de limpieza permanezca en el tanque durante un tiempo suficiente como para degradar al menos una porción de la cantidad residual del primer plaguicida, formando, de este modo, una mezcla de desecho que comprende productos de degradación del primer plaguicida; y retirar la mezcla de desecho del tanque; en el que no se utiliza ningún agente de ajuste de pH, y en el que la mezcla de limpieza no está sujeta a una fuente de luz artificial mientras está en el tanque.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de limpieza comprende, además, agua.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el primer plaguicida comprende un primer herbicida.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el primer herbicida comprende un herbicida soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acifluorfenol, acroleína, amitrol, asulam, benazolina, bentazón, bialafos, bromacilo, bromoxinil, clorambenc, ácido cloroacético, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, difenzoquat, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, flumioxazin, fluoroglicofeno, flupropanato, fluroxipir, fomesafeno, fosamina, glufosinato, glifosato, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, picloram, quinclorac, ácido 5-sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA, triclopir y sales o ésteres solubles en agua de los mismos.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el primer herbicida comprende un herbicida de auxina.
6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el primer herbicida comprende un herbicida seleccionado del grupo que consiste en 2,4-D, dicamba y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que el primer herbicida comprende dicamba.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el primer herbicida comprende un herbicida insoluble en agua seleccionado del grupo que consiste en acetoclor, aclonifeno, alaclor, ametrina, amidosulfurón, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, benfluralina, benfuresato, bensulfurón-metilo, bensulida, benzfendizona, benzofenap, bromobutida, bromofenoxim, butaclor, butafenacil, butamifos, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carfentrazona-etilo, carbetamida, clorbromurón, cloridazón, clorimurón-etilo, clorotolurón, clornitrofenol, clorotolurón, clorprofam, clorsulfurón, clortal-dimetilo, clortiamida, cinidon-etilo, cinmetilina, cinosulfurón, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, ciclo sulfamurón, cicloxidim, cihalofopbutilo, daimurón, desmedifam, desmetrina, diclobenilo, diclofop-metilo, diflufenican, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoterb, difenamida, ditiopir, diurón, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etofumesato, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenurón, flamprop-metilo, flazasulfurón, fluazifop-butilo, fluazifop-P-butilo, fluazoato, flucloralina, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, fluometurón, fluorocloridona, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-l-metilheptilo, flurtamona, flutiacet-metil, graminicidas, halosulfurón, haloxifop, hexazinona, imazosulfurón, indanofán, isoproturón, isourón, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, lenacilo, linurón, mfenacet, metamitrón, metazaclor, metabenztiiazurón, metildimurón, metobenzurón, metobromurón, metolaclor, S-metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, pebulato, pendimetalina, pentanoclor, pentoxazona, fenmedifam, piperofos, pretilaclor, primisulfurón, prodiamina, profluzol, prometón, prometrina, propaclor, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufeno-etilo, pirazogilo, pirazolinato, pirazosulfurón-etilo, pirazoxifeno, piributicarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfurón, setoxidim, sidurón, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, tepraloxidim, terbacilo, terbutetón, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiazopir, tiazimidina, tifensulfurón, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, trialato, triasulfurón, tribenurón, trietazina, trifluralina, triflurosulfurón y vernolato.
- 30 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el tanque es un tanque de pulverización.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la fuente de iones de metales de transición comprende una fuente de iones polivalentes.
- 55 11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que la fuente de iones de metales de transición comprende una

fuentes de iones de hierro polivalentes.

- 5
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que los iones de hierro polivalentes se derivan de una fuente seleccionada del grupo que consiste en sulfato de amonio férrico, cloruro férrico, óxido férrico, hidrato de óxido férrico, sulfato férrico, sulfato de amonio ferroso, óxido ferroso, sulfato ferroso, cloruro ferroso, sales de hierro de ácidos di-, tri- y otros ácidos policarboxílicos y mezclas de los mismos.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la fuente de peróxido de hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en percarbonato de sodio, perborato de sodio y combinaciones de los mismos.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que la fuente de peróxido de hidrógeno es peróxido de hidrógeno acuoso.
- 10
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que la duración entre la introducción de la mezcla de limpieza en el tanque y la extracción de la mezcla de desechos del tanque es menor de aproximadamente 2 horas, menor de aproximadamente 1 hora, menor de aproximadamente 30 minutos, menor de aproximadamente 25 minutos, menor de aproximadamente 20 minutos, menor de aproximadamente 10 minutos o menor de aproximadamente 5 minutos.

15

FIG. 1

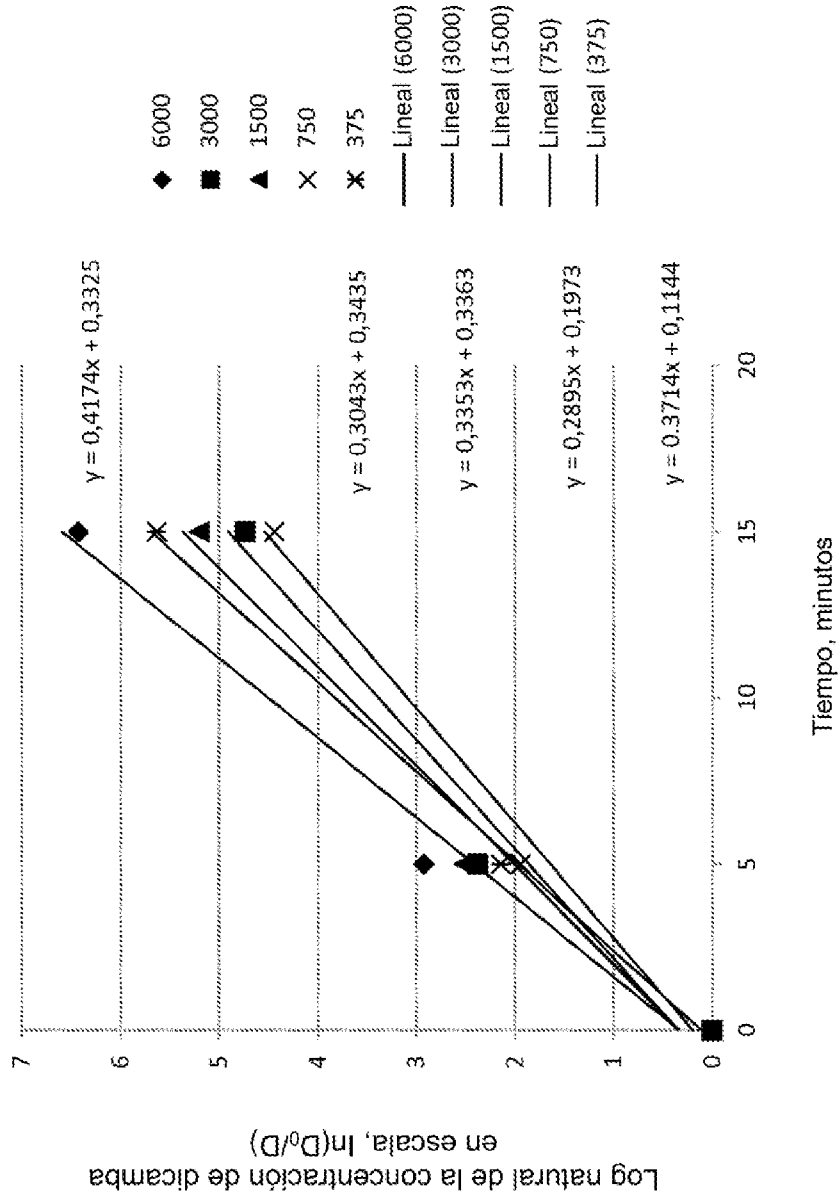


FIG. 2

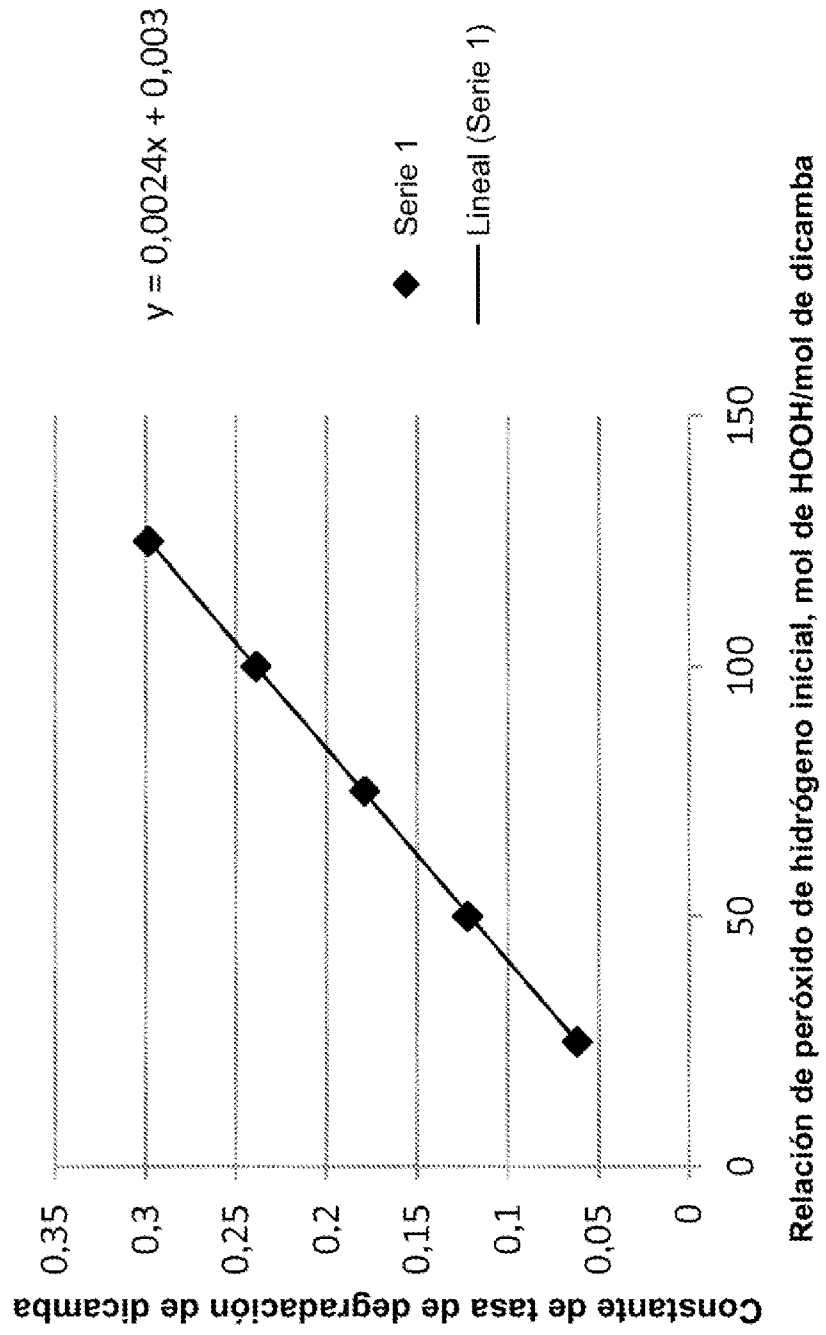


FIG. 3

