
Evaluación de la degradación de metil paratión en solución usando fotocatalisis heterogénea

Ch. J. Ferrusquía-García, G. Roa-Morales, M. M. García-Fabila, A. Amaya-Chávez y T. B. Pavón-Silva*

Universidad Autónoma del Estado de México, Área de Química Ambiental, Laboratorio 14, Facultad de Química Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, Col. Residencial Colón, Toluca, Estado de México, Teléfono (722) 217 51 09 C.P. 50120

Recibido 27 mayo 2007, revisado 19 septiembre 2007, aceptado 17 noviembre 2007

Evaluation of the degradation of methylparathion in solution using heterogeneous photocatalysis

Abstract

The methylparathion is one of the principal pesticides used in the floriculture in the State of Mexico. Aqueous solution of this pesticide has been degraded without reaching the mineralization with a process of heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide and H₂O₂. The degradation of the pesticide followed measuring the concentration of *p*-nitrophenol using a spectrophotometric technique. The pH is an essential factor to reach the best values in the removal of pesticide; and the concentration of TiO₂ and it does not influence in the results

Keywords: Floriculture, pesticide, *p*-nitrophenol, ultraviolet, titanium dioxide.

Resumen

El metil paratión (MeP) es uno de los principales plaguicidas utilizados en la floricultura en el Estado de México. Una solución acuosa de este plaguicida ha sido degradada, sin alcanzar mineralización completa utilizando el proceso de fotólisis heterogénea, usando dióxido de titanio y H₂O₂. La degradación del plaguicida se siguió, midiendo la concentración de *p*-nitrofenol con una técnica espectrofotométrica. El pH es una variable fundamental para alcanzar los mejores valores en la remoción de plaguicida, y la concentración del TiO₂ no influye significativamente en los resultados.

Palabras Clave: floricultura, plaguicida, *p*-nitrofenol, ultravioleta, dióxido de titanio.

Introducción

Durante los últimos 50 años se ha visto un aumento en el consumo de las reservas de agua potable de las zonas continentales y el incremento de su contaminación. Normalmente las aguas residuales pueden ser tratadas por procesos biológicos, pero

un gran número de compuestos químicos derivados de las actividades productivas del hombre no pueden ser tratados de esta forma. La presencia de

plaguicidas en ríos, lagos o agua es consecuencia de su indiscriminado uso con la intención de obtener la mejor cosecha, para su posterior venta en países desarrollados o simplemente para tener las flores más vistosas en nuestras casas.

El Estado de México cuenta con una superficie total de 2,249,995 has, en la entidad la actividad florícola es significativa, ya que de las 6,500 hectáreas ocupadas para este fin en el país, 3,116 ha. (48%), se encuentran en la entidad y de éstas 2,605 ha. (83.6 %) en la región XXIII (municipios de Tenancingo, Villa Guerrero, Zumpahuacán, Ixtapan de la Sal, Tonalico y Coatepec Harinas) (CONAPO, 2000 – 2030). En el Estado se utilizan

* Autor de correspondencia

E-mail: th_pavon@yahoo.com.mx; fax: +52 722 217 38 90

491 hectáreas con tecnología avanzada bajo invernadero y el resto para cultivo a cielo abierto (Secretaría de Ecología del Estado de México). Para garantizar la calidad de la flor, durante su cultivo se emplean gran cantidad de agroquímicos, entre los que se destacan los plaguicidas usados para el control de insectos, gusanos, hongos y malezas. (Engel, et al., 1998), y de ellos, los insecticidas y fungicidas del tipo de los organofosforados (Ops) y los carbámicos, compuestos que han provocado serios problemas ambientales y de salud incluyendo severos casos de envenenamientos tanto agudos como crónicos. De acuerdo a estadísticas del ISSEM, (2007), en el Estado se registraron 140 casos de intoxicación en el año de 2006. Los OPs y carbámicos se consideran neurotóxicos ya que son inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) (Waliszewski et al, 2004, Engel *et al.*, 1998), lo que produce efectos importantes sobre diferentes órganos y tejidos como músculos, intestinos y corazón, llegando a producir ocasionalmente la muerte del individuo. Estudios previos realizados en la zona han recabado información sobre la diversidad de plaguicidas aplicados, en donde se identifican más de 70 compuestos diferentes (Amaya-Chávez, 1997; Sánchez Meza J.C., 2002, datos no publicados). De los de mayor uso en la entidad un 48% son del grupo de los organofosforados como: metamidofos, metil paratión, monocrotofos, clorpirinfos y dimetoato. Aun cuando los plaguicidas OPs y carbámicos son considerados poco persistentes en el ambiente, algunos estudios señalan que su presencia derivada de las grandes cantidades y frecuencia de aplicación a los cultivos, por tal motivo se requieren métodos de tratamiento eficientes, de bajo costo y que produzcan mínimos impactos ambientales.

Tecnologías Avanzadas de Oxidación

En los últimos años se han investigado y aplicado los procedimientos para la purificación de aguas basados en las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's, PAO's), los cuales pueden usarse solos, combinados entre ellos o con los métodos convencionales de tratamiento. (Blanco et al., 2001, Malato et al., 1999 y Konstantinou et al., 2001). Dichos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (Domènech, et al., 2001). La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es un método confiable para la producción de este tipo de radicales con gran

poder de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$). Una de las posibles fuentes de la energía radiante se obtiene mediante una lámpara UV. (Hincapié *et al.*, 2002). Hincapié y colaboradores, (2005) aplican fotocatalisis solar a diferentes plaguicidas considerados como prioritarios por la comunidad Económica Europea, entre los que se encuentran el diuron, atrazina y pentaclorofenol, ellos observan una mineralización parcial que es evaluada con ensayos de toxicidad para valorar que los metabolitos no resulten de más tóxicos que los compuestos originales, aplican estos bioensayos y correlacionan con parámetros fisicoquímicos para evaluar la toxicidad del agua y suelo contaminado con plaguicidas principalmente organofosforados y organoclorados. Domínguez et al., (2005), aplican métodos fotocatalíticos para la eliminación de compuestos de tipo azo, estos autores comparan 21 procesos de oxidación como el fenton, foto fenton, foto fenton-ozono, ozono y TiO_2 estableciendo un orden de reducción de la contaminación con la metodología aplicada en cuanto a DQO y COT.

En esta investigación se evaluó la efectividad de la fotocatalisis heterogénea para la degradación de metil paratión (MeP) en solución acuosa.

Materiales y métodos

Reactivos

Hidróxido de sodio 1.0 M y ácido fosfórico al 85 %, preparadas con agua destilada.

Solución acuosa de MeP (10 mg L^{-1}). Se tomaron 20 μL de la muestra comercial de plaguicida (Foley 50CE) y se llevaron a un volumen total de 1.0 L con agua potable.

Óxido de titanio (Degussa P25)

Equipo

Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 25, se utilizaron celdas e cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Cuantificación de MeP por UV-vis.

Se aplicó un método espectrofotométrico indirecto en el cual se mide la cantidad de p-nitrofenol como resultado de la hidrólisis de metil paratión en condiciones alcalinas. Para esto, se agregó 1 mL de muestra y 2 de mL NaOH 1.0 M, se mezcló la solución por 3 minutos, se registraron los espectros de absorción de 200 a 600 nm. Se cuantificó la concentración del MeP con la ayuda de la curva estándar en un intervalo de concentración de 0.5 a 14.5 mg L^{-1} a una longitud de onda de 400 nm.

(Manzanilla, 1997, Vlyssides, 2004).

Reactor fotocatalítico

El sistema empleado en el tratamiento consistió de un refrigerante recto de vidrio borosilicato con una longitud de 33 cm que se usa a manera de reactor (fig. 1) y cubierto con papel aluminio. En la parte interna se introdujo una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm y con una longitud 23 cm. En el segmento intermedio entre los dos tubos concéntricos se recirculó una solución de metil paratión de 10 mg L⁻¹ y dióxido de titanio como catalizador a diferentes concentraciones, con la ayuda de una bomba peristáltica con una velocidad de flujo (Q_{max}) de 250 L h⁻¹; con lo que se logró la recirculación con flujo constante.

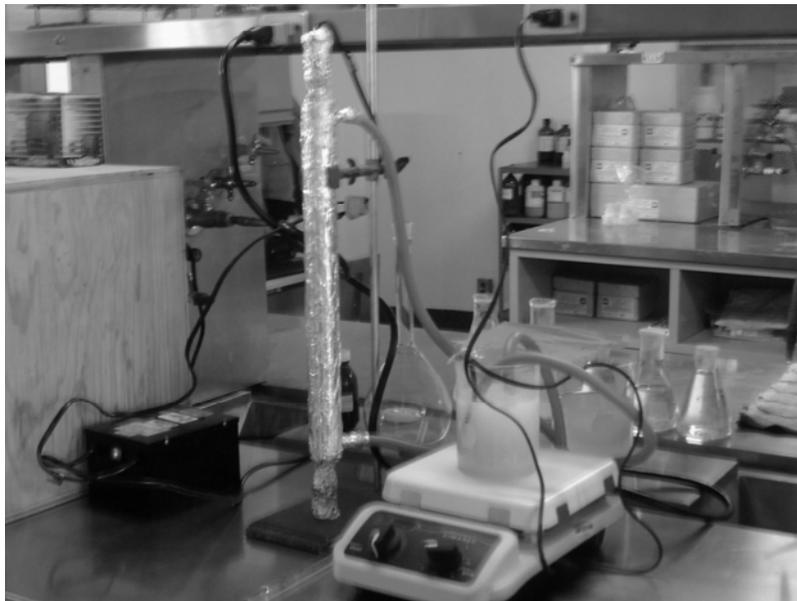
5 para separar el TiO₂. El filtrado debe analizarse en un tiempo no mayor a 6 h para cuantificar al MeP, haciendo uso de la metodología de UV-VIS.

Una vez obtenidas las mejores condiciones de degradación y con el propósito mejorar la eficiencia del tratamiento se probó la adición de diferentes concentraciones de H₂O₂ (3.37, 5.05 y 6.74 mM), los experimentos se realizaron por duplicado.

Resultados

Curva estándar de MeP

En la fig. 2, se muestra la curva estándar de MeP obtenida usada para cuantificar la cantidad remanente en las muestras. Los datos se ajustan a una ecuación lineal con un coeficiente de determinación de 0.9989.



Optimización de las condiciones de experimento
Se planteo un diseño experimental considerando pH 2 y 6 y TiO₂ de 100 y 200 mg.L⁻¹. El pH, se ajustó con ácido acético.

Cinética de degradación
Para probar la eficiencia del sistema, se tomaron muestras a 10, 60 y 120 minutos, se filtraron con papel

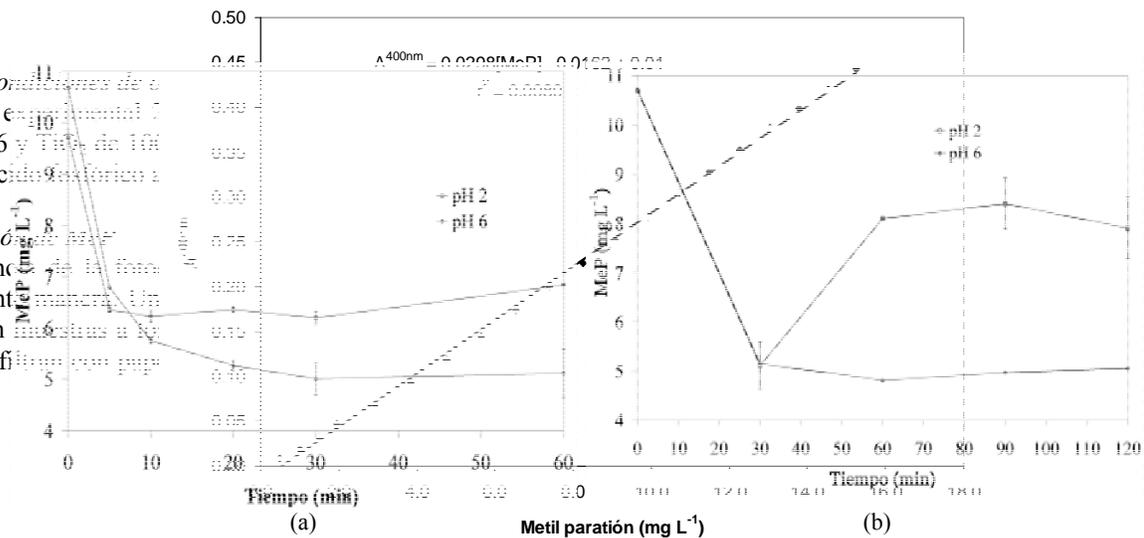


Figura 3. Degradación de MeP a pH 2 y 6, (a) con 100 y (b) con 200 mg.L⁻¹ de TiO₂.
Figura 2. Grafico de A^{400nm} en función de la concentración de MeP

que fue similar a pH 6 pero obteniendo una mayor eficiencia de degradación (53 %).

El proceso de fotocátalisis a pH 2 y 6, con de 200 mg L⁻¹ de TiO₂ (fig. 3b), muestra una degradación rápida del MeP en los primeros 30 minutos, obteniéndose una eficiencia del 52 % y posteriormente se mantiene constante, incluso cuando se prolongó el tiempo de muestreo hasta 120 min, obteniéndose un mejor comportamiento a pH 6. Sin embargo al realizar el ANOVA para el diseño aplicado se obtuvo que no existe diferencia estadística significativa ($p \leq 0.05$), para la concentración de TiO₂, pero si para el pH, siendo a 6 que se obtiene la mayor eficiencia de remoción del MeP, por lo que se puede decir que las mejores condiciones de operación del sistema de fotocátalisis fueron pH 6 y 100 mg L⁻¹ de TiO₂. Dahm et al., (2004), utilizando un proceso de degradación fotocatalítica en ausencia de catalizador encuentran un 4.6 % de eficiencia de remoción de lignina y al variar la concentración de TiO₂ el porcentaje aumenta a 74 % con 10 g L⁻¹.

Al realizar la evaluación de degradación fotocatalítica del MeP bajo las condiciones óptimas determinadas, se observa a un comportamiento biexponencial, en donde en los primeros 30 min hay una velocidad de degradación rápida alcanzándose el 53.7 % de remoción y posteriormente más lenta con una eficiencia final del 58.3 % a los 60 min, siendo ambas cinéticas de primer orden. La ecuación que describe el proceso es la siguiente:

$$C = 2.0676 e^{-0.0708t} + 4.7759 e^{-0.0012t}$$

La constante de velocidad de degradación rápida es de 0.0708 min⁻¹ y el tiempo de vida media de degradación de 9.7 min. En un estudio realizado utilizando agua de río a 22 °C y pH 7.3, encontraron un tiempo de vida media para el MeP de 23 días, sin tratamiento alguno, solo por la acción de las condiciones ambientales como, pH temperatura e intensidad luminosa, Lartiges and Garrigues (1995), lo que hace al proceso fotocatalítico propuesto, una buena opción de tratamiento de agua contaminada

con éste plaguicida.

Vlyssides et al., en 2004, reportaron que la vida media de degradación del MeP utilizando un proceso de fotocátalisis con 100 mg L⁻¹ TiO₂ es de 20 min. Para la primera parte del tratamiento la vida media de degradación plaguicida obtenida en esta investigación con 100 mg. L⁻¹de TiO₂ es casi la mitad (9.7 min). Éstos mismos autores concluyen que la cinética de su proceso fotocatalítico es de pseudo primer orden e indican que el número de sitios de reacción dependen de la concentración de catalizador (TiO₂). Herrmann et al., (1998), reportan una cinética de primer orden en un proceso fotocatalítico solar aplicando TiO₂ como catalizador en la mineralización de 2,4-D y benzofurano. Dahm y colaboradores, (2004) indican la importancia que tiene la concentración del catalizador para favorecer la reacción, el aplicado por ellos fue principalmente fase rutilo y en el presente trabajo se usó uno con fase anatasa-rutilo, por lo que es posible decir que el efecto en la fotodegradación del MeP, se debe a la concentración de catalizador aplicada.

Adición de peróxido de hidrógeno.

La tabla 1, muestra la degradación de MeP con respecto al tiempo, utilizando el sistema de fotocátalisis con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Se observa que el porcentaje más alto de remoción se tiene a la menor concentración probada de peróxido de hidrógeno 3.37 mM. La cinética obtenida sigue un proceso biexponencial, en donde a los 5 minutos de tratamiento se alcanza una remoción del 55 % y a los 30 min del 62.6 % . La ecuación es la siguiente:

$$C = 2.2492 e^{-0.078t} + 4.1325 e^{-0.0006t}$$

La velocidad de degradación es de 0.078 min⁻¹, el tiempo de vida media de 8.8 min y un coeficiente de correlación $r^2 = 0.7381$.

Es claro establecer que la adición de una sustancia aceptora de electrones como lo es el H₂O₂ contribuye a estabilizar el sistema, ya que evita la recombinación de los pares electrón-hueco

Tabla 1. Porcentaje de remoción promedio de MeP para la prueba con 100 mg L⁻¹ de TiO₂, pH 6 y diferentes concentraciones de H₂O₂ .

Tiempo (minutos)	H ₂ O ₂ mM		
	3.37	5.05	6.74
5	54.96	25.28	38.44
10	54.41	26.22	39.69
20	61.13	27.35	44.39
30	62.62	28.73	48.76
60	62.42	40.98	52.96

formados por la activación del semiconductor TiO_2 (Oppenländer, 2003), aun cuando la eficiencia del tratamiento sea similar. Blanco et al., (2001) reportan una eficiencia del 36% en la degradación de metamidofos, (plaguicida organofosforado), utilizando solo TiO_2 , pero con la adición de peroxidisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), obtuvieron una velocidad de degradación 18 veces mayor.

Conclusiones

La cuantificación de *p*-nitrofenol es una técnica rápida y sencilla para el seguimiento de la degradación de metil paratión. El pH inicial de la solución es una variable que tiene efecto significativo para la fotólisis del insecticida. La concentración de TiO_2 no influyó considerablemente en el porcentaje de degradación del compuesto y el H_2O_2 ayudó a estabilizar el proceso. La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es una técnica confiable, sencilla y con una eficiencia aceptable para la remoción de MeP en solución.

Agradecimientos

Al las autoridades de la UAEM por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo. Proyecto clave 2254/2006-2

Bibliografía

- Amaya Chávez A. Determinación de etilentiourea *p*-nitrofenol y actividad colinesterásica en trabajadores expuestos a plaguicidas organofosforados y carbámicos. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UAEM. 1997
- Apostolos Vlyssides, Elli Maria Barampouti, Sofia Mai, Dimitris Arapoglou y Anastasia Kotronarou (2004) Degradation of Methylparatión in Aqueous Solution by Electrochemical Oxidation *Environ. Sci. Technol.* Vol. 38, No. 22 pp. 6125-6131
- Blanco G. J., Malato R. S., Peral J., Sánchez B y Cardona A. Diseño de reactores para la fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. Editado por Miguel A. Blesa. Argentina, 2001.
- CONAPO, (2000-2030). Consejo Nacional de Población (CONAPO). Estimación 2000 – 2030. Estimaciones por grupo de edad y sexo por municipio. Dirección de información sobre necesidades de salud y población, SSA.
- Dahm Andrew and Lucia A. Lucian. Titanium Dioxide Catalyzed Photodegradation of Lignin in Industrial Effluents. (2004). *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 7996-8000.
- Doménech X., Wilson F. Jardim y Litter M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red CYTED VIII-G. Editado por Miguel A. Blesa. Argentina, 2001.
- Domínguez R. Joaquín, Beltrán Jesús and Rodríguez Oscar. (2005) Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catalysis Today.* 101, 389-395.
- Engel Lawrence S., Keifer Matthew C., Checkoway Harvey, Robison Lawrence R., Vaughan Thomas L. Neurophysiological Function in Farm Workers Exposed to organophosphorates Pesticides. (1998) *Archives of Environmental Health.* Vol 53. No. 1, 7-14
- Herrmann Jean-Marie, Disdier Jean, Pichat Peirre, Malato Sixto, Blanco Julian. (1998) TiO_2 -based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-diclorophenoxyaceticacid (2,4-D) and benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 15-23.
- Hincapié M., Maldonado M. I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J. A., Ballesteros M. M., and Malato S. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today.* 101, 203-210.
- Hincapié P. M., Peñuela M. G., Oller I., Maldonado M. I., Malato R. S. 2002. Degradación de Atrazina en agua por Fotocatalisis y Foto-Fenton en una Planta Piloto solar. Congreso ADIS Int. de Ing. Sanitaria y Ambiental, Cancún.
- Konstantinou Ioanini K, Sakellarides Theophanis M., Sakkas Vasilis A. and Albanis Triantafyllos A. (2001). Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO_2 Suspensions *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35, pp. 398-405
- ISSEM, (2007). Boletines Epidemiológicos del 2007. Gobierno del Estado de México. Estadísticas.
- Lartiges, S.B., Garrigues, P.P., 1995. Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1246–1254.
- Manzanilla José, Barceló Manuel y Reyes Octavio (1997) Cinética de la degradación del metilparatión en medio acuoso *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 13, número 001 p. 35-40
- Malato Sixto, Blanco Julián, Richter C., y Maldonado M. I. (1999) Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos *Chemosphere* Vol. 38, No. 5 pp. 1145-1156
- Oppenländer Thomas. (2003) Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reactions Mechanisms, Reactor Concepts.* Wiley-VGH.
- Waliszewski S., Carvajal O., Infazón R y Trujillo P. Insecticidas bloqueadores de la acetil colinesterasa. Ideas. UAEM. No. 23 Mayo. Pp 44-59 2004.