

Estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas

Fuentes B y Robles E.

Escuela de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia,
Universidad de San Carlos de Guatemala

Resumen

Se realizó un estudio exploratorio para determinar la factibilidad de un proceso químico oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas, buscando sentar las bases generales del tratamiento de los plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato, de uso extendido en Guatemala, seleccionados por la eficiencia ante el combate de plagas. Los plaguicidas utilizados se encontraban disueltos en agua. Las condiciones experimentales propuestas fueron: 10 horas de radiación solar, 200 ppm de TiO₂ (catalítico), pH 4, y porcentajes variables de peróxido de hidrógeno (agente oxidante) y de concentración de plaguicida. Los resultados fueron obtenidos como porcentajes de degradación para cada plaguicida. Al finalizar el estudio se logró sentar las bases generales para determinar la factibilidad de un proceso oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas. Se recomienda recrear las condiciones experimentales presentadas y comparar la variabilidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Palabras clave: Proceso químico oxidativo, tratamiento de agua, tratamiento con pesticidas, proceso de oxidación fotocatalisis heterogénea, pesticidas en Guatemala.

Abstract

An exploratory study was conducted to determine the feasibility of a chemical oxidative process of heterogeneous photocatalysis for the treatment of water containing pesticides. The purpose of the study is to establish general treatment basis for pesticides, cypermethrin, chlorpyrifos and glyphosate, widely used in Guatemala, due to their efficiency of combating pests.

The pesticides used were dissolved in water. The proposed experimental conditions were: 10 hours of solar radiations, 200 ppm of TiO₂ (catalytic), pH 4, and varying percentages of hydrogen peroxide (oxidizing agent) and pesticide concentration. The results obtained were percentages of degradation of each pesticide.

The general basis to determine the feasibility of heterogeneous photocatalytic oxidation process for water containing pesticides was obtained at the end of the study.

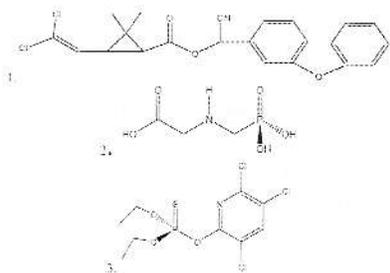
It is recommended to recreate the experimental conditions and compare the variations of the results found in this study.

Key words: chemical oxidative process, water treatment, pesticide treatment, heterogeneous photocatalytic oxidation process.

Introducción

Una de las grandes dificultades que presentan nuestros países, es el problema medio ambiental generado por el uso de plaguicidas en la industria agrícola. Un plaguicida se define como: una serie de sustancias o mezclas que se utilizan para matar, reducir o repeler algún o varios tipos de plagas. En el concepto de plaga pueden incluirse insectos, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos y microbios que compiten con los intereses de los seres humanos respecto a destrucción de propiedad, como vector de enfermedades, daño a cultivos, etc. (Blessa, M.; *et al.* 2001). Entre las metodologías para la eliminación de restos de plaguicidas se tienen la utilización de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales, entre otros. También se tienen los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que buscan crear un cambio significativo en la estructura química, si es posible mineralización, logrando así la eliminación del plaguicida. La primera publicación sobre el proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey en 1976 (Carey, J.H. *et al.* 1976), desde entonces, se han generado gran número de publicaciones sobre la aplicación del proceso en diferentes matrices que van desde la descontaminación de agentes químicos, solventes, fármacos, metales pesados, hasta agentes biológicos (Carey, J.H. *et al.* 1976; Vidal, A. 1994; Floriana, A. *et al.* 2009). Blake hace un recuento de las publicaciones generadas desde el año de 1,976 hasta 1,998 (Blake, D.M. 1999).

Entre sus ventajas se tiene, la mineralización parcial o completa del contaminante, posibilidad de trabajar hasta en concentraciones de parte por billón (ppb), cambio de fase y de estructura química del contaminante, entre otras (Blessa, M.; *et al.* 2001; Bloomquits, J. 2003). El objetivo de la investigación fue la degradación de los plaguicidas cipermetrina **1**, glifosato **2** y clorpirifós **3**



por medio de la técnica de PAO. Para la verificación de la degradación y posteriores cálculos de porcentaje de degradación, los plaguicidas fueron analizados por medio de Cromatografía de Capa Fina con detector ultravioleta –UV-.

Materiales y Métodos

Se realizó un diseño de tipo prueba-error para encontrar el mayor grado, porcentaje de degradación, de una mezcla de concentración conocida de los plaguicidas, manteniendo fijas las siguientes condiciones: 10 horas de radiación solar, 200 ppm de TiO₂ (catalítico), pH 4, concentración de plaguicida 5,333ppm para clorpirifós, 3,940 ppm para glifosato y 4,444 ppm para cipermetrina. Las concentraciones de agente oxidante, peróxido de hidrógeno, fueron de 0.63, 1.25, 2.5, 5, 10, 15, 20 y 25 %v/v. Cada reactor contenía únicamente un plaguicida y una concentración de agente oxidante. Al contenedor de la mezcla (reactor), se le adaptó una serpentina de material transparente para que aumentara el área total de exposición a la radiación solar.

Para cada una de las posibles combinaciones se realizaron 2 repeticiones de cada experimento. Este procedimiento se repitió para cada uno de los 3 plaguicidas.

Los plaguicidas fueron identificados y cuantificados por medio de la técnica de cromatografía de capa fina, utilizando como detector un Visualizador CAMAG TLC[®] modelo Scanner 3.

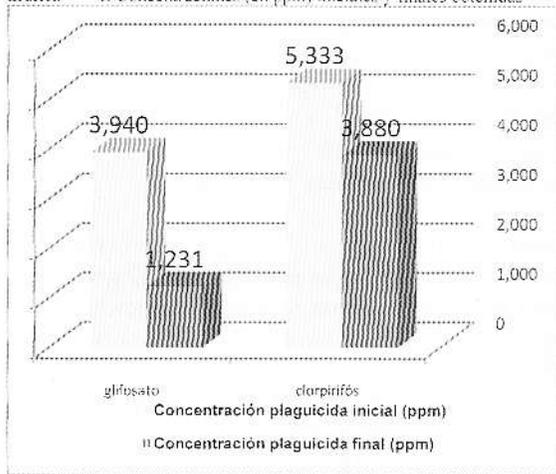
Resultados

De los 24 resultados obtenidos, la tabla 1 muestra dos más relevantes:

	H ₂ O ₂ (%)	Radiación Solar (hrs)	pH	[TiO ₂] (ppm)	Concentración plaguicida inicial (ppm)	Concentración plaguicida final (ppm)	% de degradación
Glifosato	20	10	4	200	3,940	1,231	69
clorpirifós	2.5	10	4	200	5,333	3,880	24

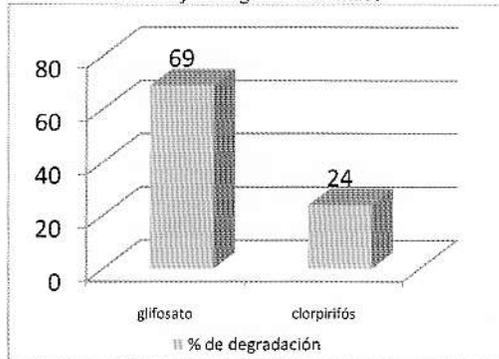
Nota: todos los resultados para el plaguicida cipermetrina fueron No cuantificables (NC)
Fuente: Datos Experimentales

Grafica 1: Concentraciones (en ppm) iniciales y finales obtenidas



Fuente: Datos Experimentales

Grafica 2: Porcentaje de degradación obtenido



Fuente: Datos Experimentales

Discusión de Resultados

Para este estudio se seleccionaron los plaguicidas clorpirifós, glifosato, y cipermetrina, por su extendido uso en el país, dando como mejores resultados los siguientes porcentajes de degradación, clorpirifós = (27%) y glifosato = (69%). Todos los resultados de cipermetrina fueron "no cuantificables" (NC).

Las variables experimentales seleccionadas, (tiempo de radiación, catalítico, agente oxidante, pH y plaguicida), se basaron según la literatura (Blessa, M.; *et al.* 2001; Bloomquits, J. 2003; Manahan, S. 2000).

Con las variables mencionadas se intentaba encontrar una relación entre el porcentaje de peróxido de hidrógeno (agente oxidante) y el porcentaje de degradación.

La identificación y cuantificación de los plaguicidas se llevó a cabo por medio de la técnica de cromatografía en capa fina, utilizando un detector Ultravioleta -UV- con Visualizador CAMAG TLC[®] modelo Scanner 3. Con esto se logró realizar la cuantificación adecuada de los plaguicidas glifosato y clorpirifós; mas no del plaguicida cipermetrina. Con este último se tuvo el inconveniente que uno de los componentes de la matriz, específicamente peróxido de hidrógeno, presentaba el mismo rango de longitud de absorción, dando como resultado un enmascaramiento del compuesto cipermetrina. A pesar de la utilización de tiosulfato de sodio para lograr la destrucción de los remanentes de agente oxidante en el medio (Martíncz, G. 2010), no se logró llegar la cuantificación de la cipermetrina. Por ello se recomienda realizar la cuantificación de los compuestos por otra técnica analítica como lo es Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas, donde este enmascaramiento no se presentará.

Si se toma como base que, una degradación de más del 60%, para considerar adecuado el proceso, únicamente los resultados obtenidos por el plaguicida glifosato se consideran como adecuados.

Conclusiones

Se logró sentar las bases generales para la determinar la factibilidad de un proceso oxidativo de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas con plaguicidas.

Se determinó que la variable de exposición de tiempo solar, a pesar de las variables intrínsecas no controlables, es suficiente para realizar el proceso de degradación fotocatalítica.

Se determinó que el catalítico TiO₂, sí es efectivo para lograr la degradación de los plaguicidas clorpirifós y glifosato, dentro de las condiciones propuestas.

Se encontró que la variable homogenización, tanto para el sistema como toma de muestra, es fundamental para la obtención de mejores resultados.

La nula solubilidad de los plaguicidas cipermetrina, clorpirifós y glifosato, provocaron que se obtuvieran resultados no satisfactorios.

Recomendaciones

Recrear las condiciones de experimentales presentadas y comparar la variabilidad de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Hacer un mejor control de las variables de estudio a partir de la información generada sobre las generalidades de su comportamiento.

Utilizar una bomba para realizar un mejor dinamismo de recirculación del flujo de la mezcla durante la exposición solar.

Agradecimientos

A todos los que hicieron esto posible, es especial a mi viejo (que me guía desde muy lejos) y a mi madre.

Referencias

- Blessa M. *et al.* (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. (Ira ed.). México: (s.i.) pp. 1-25, 51-77, 201-304.
- Bloomquits, J. (2003). Insecticidas: Química y Características. Recuperado de <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/BloomquitsSp.htm>
- Manahan, S. (2000). Environmental Chemistry. 7th edition. USA: Lewis Publishers. 55-97 pp.
- Martínez, G. (2010). Procesos Avanzados de Oxidación. Recuperado de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/talcs/documentos/lqu/martinez_d_gp/capitulo3.pdf
- Mills W. *et al.* (1985). Water Quality Assessment: A screening procedure for toxic and conventional pollutants in surface and ground water. 1st. edition. Athens, Georgia, USA; EPA. pp.609
- OMS. (2007) Anexo B: Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas. Recuperado de <http://www.ops.org.ar/publicaciones/publicaciones%20virtuales/proyectoPlaguicidas/pdfs/anexoB.pdf>
- Stenersen, J. (2004). Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology. USA: CRC Press. Pp 9-13
- Vargas, M. (2006) Clasificaciones más importantes de plaguicidas. Recuperado de <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/plafest/clasificaciones.pdf>
- J.H. Carcy *et al.* (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Environ. Contam. Toxicol., 16(6), 697-701.
- A. Hussain *et al.* (1988). Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. J. Phys. Chem., 92, 5726-5731.
- Vidal A. (1994), Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. London, Ontario, Canadá, 25-30.
- Estúdio da degradação fotoquímica do pesticida clorimurómetilico a partir de processos Fenton, foto-fenton e TiO_2 . Recuperado de <http://www.propp.ufms.br/gestor/titan.php?target=openFile&fileId=513>.
- Blake, D.M. (1999), Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-570-26797.