

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

TRATAMIENTO QUÍMICO DE AGUA CONTAMINADA CON PARATIÓN METÍLICO POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN FENTON

Samuel Cruz-Esteban¹
Abner Vázquez Vázquez²
*Rubén Gutiérrez Hernández²
Ricardo Bello-Mendoza¹

*CHEMICAL TREATMENT OF WATER CONTAMINATED
WITH METHYL PARATHION BY FENTON OXIDATION
REACTION*

Recibido el 2 de septiembre de 2013; Aceptado el 12 de junio de 2014

Abstract

In this study, we evaluated the efficiency of the dark Fenton reaction to treat agricultural effluents contaminated with the pesticide methyl parathion. For this purpose, different concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ were tested. The experiments were carried out in batches and consisted of four treatments, each with a different pesticide: H₂O₂: Fe²⁺ ratio (1:4:0.1, 1:4:1, 1:4:10, 1:0.4:1). The chemical oxygen demand (COD), determined by the closed reflux colorimetric method, was monitored with time to assess the degree of oxidation achieved. The residual H₂O₂ was measured by the colorimetric method using ammonium metavanadate catalyst. Finally, the removal of the active ingredient was evaluated by analysis of the molecule with a gas chromatograph Clarus 500 (Perkin Elmer) equipped with both an electron capture detector and a flame ionization detector (GC-ECD/FID). It was found that the reagents proportion of 1:4:1 (pesticide: H₂O₂: Fe²⁺) led to a high COD removal from the effluent. Methyl parathion was rapidly degraded within 10 min via the Fenton reaction. Removal of the active ingredient (ai) was almost complete (>98%) and the COD removal obtained after treating an aqueous solution of the commercial product (1000 mg COD / L and 2100 mg ai / L) was superior to 90%.

Keywords: Fenton, Methyl Parathion, Pesticide, Wastewater.

¹ El Colegio de la Frontera Sur, Chiapas, México.

² Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Instituto Tecnológico de Tapachula, México.

³ Department of Civil and Natural Resources Engineering, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.

*Autor correspondiente: Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Tapachula. Km. 2 Carretera a Puerto Madero S/N, 30700 Tapachula, Chiapas. Email: rgutierrez@ittapachula.edu.mx

Resumen

En este trabajo se evaluó la eficiencia de un sistema dark Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) para tratar aguas residuales agrícolas contaminadas con el plaguicida paratión metílico. Para ello se ensayaron diferentes concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} . Los experimentos se diseñaron para evaluar cuatro tratamientos, cada uno con una proporción plaguicida: H_2O_2 : Fe^{2+} diferente (1:4:0.1, 1:4:1, 1:4:10, 1:0.4:1). Para evaluar el grado de oxidación logrado, se le dio seguimiento a la demanda química de oxígeno, la cual fue determinada mediante el método colorimétrico de reflujó cerrado. Por su parte, el H_2O_2 residual fue medido por el método colorimétrico utilizando metavanadato de amonio como catalizador. Finalmente, la remoción del ingrediente activo fue evaluada mediante el análisis de la molécula en un cromatógrafo de gases Clarus 500 (Perkin Elmer) equipado con un detector de captura de electrones y uno de ionización de flama (GC-ECD/FID). Se encontró que la proporción de reactivos 1:4:1 (plaguicida: H_2O_2 : Fe^{2+}) condujo a una alta remoción de la DQO del efluente. El ingrediente activo del paratión metílico fue rápidamente degradado en menos de 10 min por medio de la reacción Fenton. La remoción del ingrediente activo fue casi completa (>98%) y la remoción de la DQO obtenida después de tratar una solución acuosa del producto comercial (1000 mg DQO/L y 2100 mg i.a./L) fue superior a 90%.

Palabras clave: Contaminación ambiental, plaguicidas, procesos avanzados de oxidación, remediación.

Introducción

Los plaguicidas han ayudado a solucionar muchos de los problemas que el hombre ha enfrentado para el desarrollo de sus diversos cultivos agrícolas. Sin embargo, el uso inadecuado de estas sustancias químicas también ha creado grandes problemas y catástrofes ambientales, dañando la naturaleza y la salud del hombre mismo. Los plaguicidas son transportados por el viento y lavados por las lluvias, de esta manera llegan a los ríos, lagunas, acuíferos, superficies terrestres, entre otros. Es así como se convierten en uno de los principales contaminantes del ambiente, provocando un grave impacto sobre los ecosistemas.

Se ha reportado la presencia de plaguicidas en ríos y lagunas costeras de Chiapas. Botello *et al.*, (1995) encontraron plaguicidas clorados (heptacloro, heptacloro epóxico y aldrin) en sedimentos del sistema lagunar Carretas-Pereyra. Sericano *et al.*, (1995) encontraron DDT (130 ng g⁻¹) en sedimentos de lagunas costeras del pacífico, en tanto que Hernández *et al.* (2004) reportaron Endosulfan y DDT en el sistema lagunar Pozuelos-Murillo en concentraciones de µg L⁻¹.

Uno de los plaguicidas más utilizados en el estado de Chiapas, principalmente en los municipios costeros, es el paratión metílico [(C₂H₅O)₂PSOC₆H₄NO₂]. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, se trata de un insecticida extremadamente tóxico y está considerado dentro de los plaguicidas que han causado más intoxicaciones y muertes en América Latina, razón por la cual muchos países han prohibido o restringido severamente su uso. Además, el paratión metílico es considerado disruptor endócrino ya que afecta al sistema inmunológico y causa muchos efectos secundarios aun no del todo conocido (Bejarano, 2001).

En las últimas dos décadas los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han sido utilizados para eliminar color, reducir la carga orgánica y mejorar la biodegradabilidad de los compuestos recalcitrantes (Cañizares *et al.*, 2009; Renou *et al.*, 2008; Arapoglou *et al.*, 2003; Guivarch *et al.*, 2003). La principal especie activa en tales sistemas es el radical libre hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). El $\cdot\text{OH}$ puede producirse por oxidación individual del ozono (O_3); oxidación combinada del O_3 con el hidróxido (OH^-); oxidación combinada del O_3 con H_2O_2 y oxidación de iones Fe^{+2} con H_2O_2 (Renou *et al.*, 2008; Rosenfeldt *et al.*, 2006). Dentro de estos procesos de oxidación, uno de los más utilizados es la oxidación Fenton. Este sistema es el que se basa en la reacción entre el H_2O_2 y el Fe^{+2} para producir al $\cdot\text{OH}$ (Ec. 1).



Se ha reportado la degradación del malatión y paratión etílico (organofosforados) por electrofenton con una eficiencia de 87.3% (Elodie *et al.*, 2003). Así también la degradación de pesticidas organofosforados por foto-oxidación (UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) con una eficiencia de 76 a 99.9% (Ruey *et al.*, 1997). Por lo que en este trabajo se evaluó el tratamiento de agua contaminada con paratión metílico mediante la reacción Fenton, variando las concentraciones de H_2O_2 y de Fe^{+2} .

Materiales y métodos

Reactivos

Para los ensayos de degradación se usó paratión metílico en su forma comercial (Folidol, Bayer M-50, 47.2% en peso de ingrediente activo), peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en solución al 30% (Meyer), y sulfato ferroso (FeSO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) grado analítico (ambos adquiridos en Omnichem). El estándar de paratión metílico de alta pureza (>99%) fue suministrado por Riedel-deHaën.

Diseño experimental

Los experimentos se llevaron a cabo por lotes, con una concentración inicial de paratión metílico de 1000 mg DQO/L. El H_2O_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron adicionados en un rango de concentraciones de 400-4000 ppm y 100-10000 ppm, respectivamente. Bajo estas condiciones se evaluaron cuatro tratamientos o proporciones iniciales diferentes entre plaguicida: H_2O_2 : Fe^{2+} . Estas proporciones o tratamientos evaluados fueron 1:4:0.1, 1:4:1, 1:4:10 y 1:0.4:1, cada uno de ellos fue realizado por cuadruplicado. Para evaluar el efecto en la disminución de la DQO inicial atribuido a cualquier otro factor diferente a la reacción de Fenton, fue necesario realizar pruebas testigo. Estas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de concentración de plaguicida, agitación del medio del medio de reacción y en ausencia de luz, la única diferencia es que no se adicionaron los reactivos de Fenton.

Reacción Fenton

Las pruebas de oxidación mediante la reacción de Fenton se llevaron a cabo en un reactor con volumen de reacción de 100 mL. El pH de medio de reacción se ajustó a 2.8-3 utilizando H_2SO_4 al 10% v/v, y se mantuvo, en todo momento, con agitación constante. Al medio de reacción conteniendo al paratión metílico se le adicionó el $FeSO_4$ y se permitió la homogenización durante 5 min. La adición del H_2O_2 se realizó posteriormente a este tiempo, y con ello se dio inicio al proceso oxidativo. La reacción se permitió por un periodo de tiempo de 30 min y durante este tiempo se monitoreo tanto la DQO como el H_2O_2 residual.

Métodos analíticos

La DQO se determinó utilizando el método colorimétrico de reflujo cerrado (Eaton, 1995). La concentración residual H_2O_2 se determinó mediante la técnica de metavanadato de amonio reportada por Jeffery *et al.* (1989) y la degradación del ingrediente activo del plaguicida se le dio seguimiento por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD).

Método cromatográfico

El analito de interés fue extraído por microextracción en fase sólida (SPME) utilizando una fibra recubierta de 100 μm de polidimetilsiloxano. La desorción térmica en el inyector del cromatografo se permitió por 8 min. El análisis cromatográfico se llevó a cabo en un cromatografo de gases Clarus 500 (Perkin Elmer) equipado con un detector de captura de electrones y uno de ionización de flama (GC-ECD/FID). Se utilizó una columna capilar PE-XLB (30m x 0.20mm x 0.20 μ) también suministrada por Perkin Elmer. El programa de temperatura del horno se inició con 150 °C (2 min), después aumentó hasta 210 °C (10 min) a 15 °C/min, después hasta 250 °C durante 10 min. La temperatura en el inyector fue de 280 °C, en el detector de captura de electrones 320 °C y en el detector de ionización de flama de 280 °C. Como gas portador se utilizó helio con un flujo de 1 ml/min y como gas make-up fue utilizado nitrógeno con un flujo de 40 ml/min.

Resultados

Efecto de la proporción entre las concentraciones de plaguicida, peróxido de hidrogeno y sulfato ferroso

Se ha reportado que las relaciones $H_2O_2:Fe^{+2}$ y $H_2O_2:sustrato$ tienen una influencia significativa en el proceso de degradación de distintas moléculas (Bandala *et al.*, 2001; Gen-Shum *et al.*, 2000). Esto lo podemos ver en la Fig. 1 en la que se presenta la remoción de la DQO del medio de reacción observada a distintas concentraciones iniciales de los reactivos.

En la Fig. 1 se observa que la proporción de reactivos (plaguicida:H₂O₂:Fe⁺²) de 1:4:1 condujo una eficiencia de remoción de la DQO ligeramente mayor a 90% y fue la mayor degradación alcanzada por los cuatro tratamientos evaluados. El uso de cantidades más bajas o más altas de hierro tuvo un efecto negativo en la reacción y resultó en remociones de DQO de poco más de 30%. Esto se puede explicar debido a la existencia de reacciones colaterales que generan especies competidoras tanto por el ·OH como por las especies precursoras de este mismo radical, el H₂O₂ y el Fe⁺², lo que es congruente con lo reportado por Matías *et al.* (2002). Por otra parte la menor cantidad de peróxido en la relación 1:0.4:1 llevó a la más baja remoción de DQO (20%) debido al rápido agotamiento del peróxido de hidrógeno presente en la reacción, interrumpiendo la continuidad del proceso de oxidación Fenton y causando que la concentración del contaminante se mantuviera constante (Bandala *et al.*, 2001).

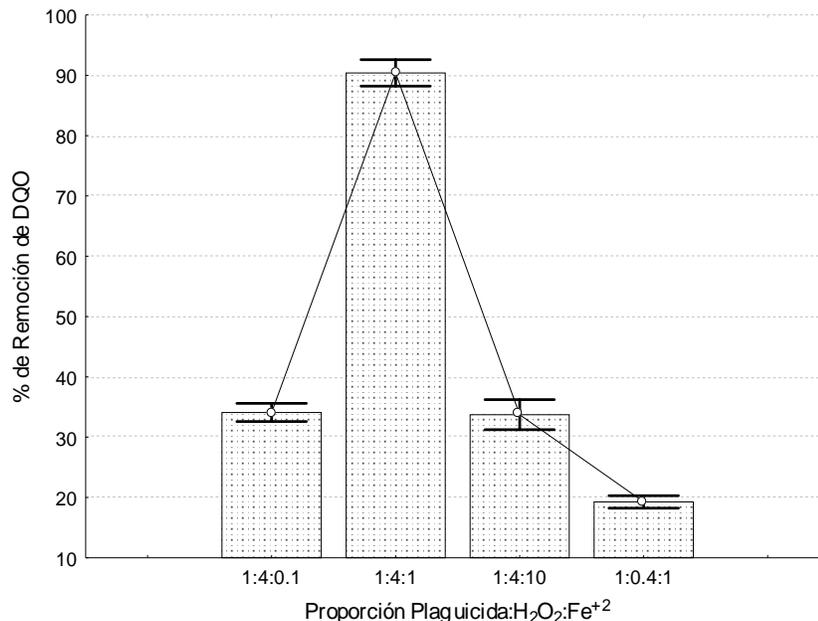


Figura 1. Demanda química de oxígeno (DQO) removida a diferentes proporciones iniciales entre plaguicida y reactivos Fenton. Las soluciones acuosas de plaguicidas fueron preparadas con formulaciones comerciales a una concentración de 1000 mg DQO/L. Una parte equivalente a 1000 mg/L

Perfil de degradación

A pesar de que se alcanzaron niveles altos de remoción de la DQO, esto no necesariamente implica que el ingrediente activo del plaguicida haya sido degradado, debido a que la DQO agrupa a todas las especies químicamente oxidables. Por este motivo se realizaron pruebas adicionales de degradación con la proporción de reactivos 1:4:1, en donde el ingrediente activo

fue monitoreado por GC. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Fig. 2, en la que se observa que la mayor parte del paratión se degradó en los primeros 10 min de reacción y que la eficiencia de degradación final del paratión metílico fue superior a 98%. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Pignatello y Sun (1995) al degradar paratión metílico mediante la reacción de Fenton fotoasistida (UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$). Por otro lado, la eficiencia de degradación aquí obtenida fue superior a la observada por Guivarch *et al.* (2003) con un sistema electro Fenton y a las alcanzadas en la degradación de otros plaguicidas organofosforados tales como el malatión y el paratión etílico, entre otros (Elodie *et al.*, 2003; Ruey-an *et al.*, 1997).

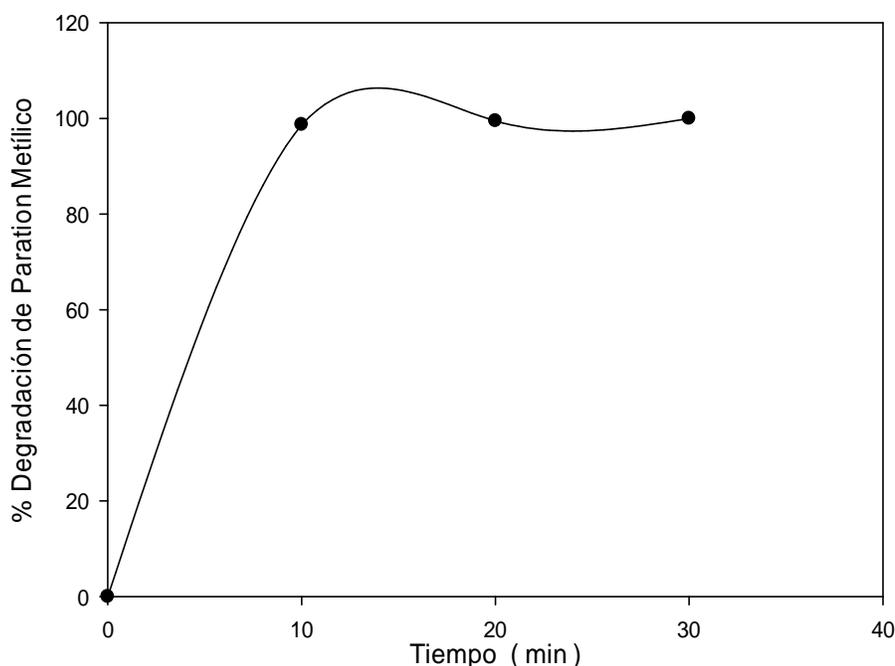


Figura 2. Degradación del paratión metílico con respecto al tiempo. La solución acuosa del plaguicida fue preparada a partir de estándares puros y de formulaciones comerciales

Consumo de peróxido de hidrógeno

En la Fig. 3 se presenta la concentración del peróxido de hidrógeno durante la reacción de oxidación Fenton. El peróxido de hidrógeno se consumió de manera rápida en los primeros 20 min de reacción, lo que sugiere que la mayor cantidad de radicales libres es generada en este tiempo y, en consecuencia, es en este periodo cuando se presenta la más alta tasa de oxidación del paratión metílico. Esto concuerda con lo reportado por Gen-Shum *et al.* (2000) y por Moreno *et al.* (2007).

Formación de productos intermediarios durante la oxidación del paratión metílico

En la Fig. 4 se presentan los cromatogramas de una solución acuosa de paratión metílico antes y después de la adición de los reactivos de Fenton (90 min de reacción). Se puede observar que la concentración del paratión metílico después de la reacción decrece hasta niveles inferiores al 1% de su valor inicial. Se observa también que a pesar de que Moctuzuma *et al.* (2007), Vlyssides *et al.* (2004) y Ou y Sharma (2006) reportaron metabolitos como metil paraoxon, 4-nitrofenol, hidroquinona y ácidos alifáticos durante la reacción de oxidación, en el cromatograma de tiempo final no se observa evidencia de residuos de estos. Es importante señalar, sin embargo, que las condiciones de extracción y análisis, de no ser las adecuadas para estas moléculas, pudieron influir de manera importante en este resultado.

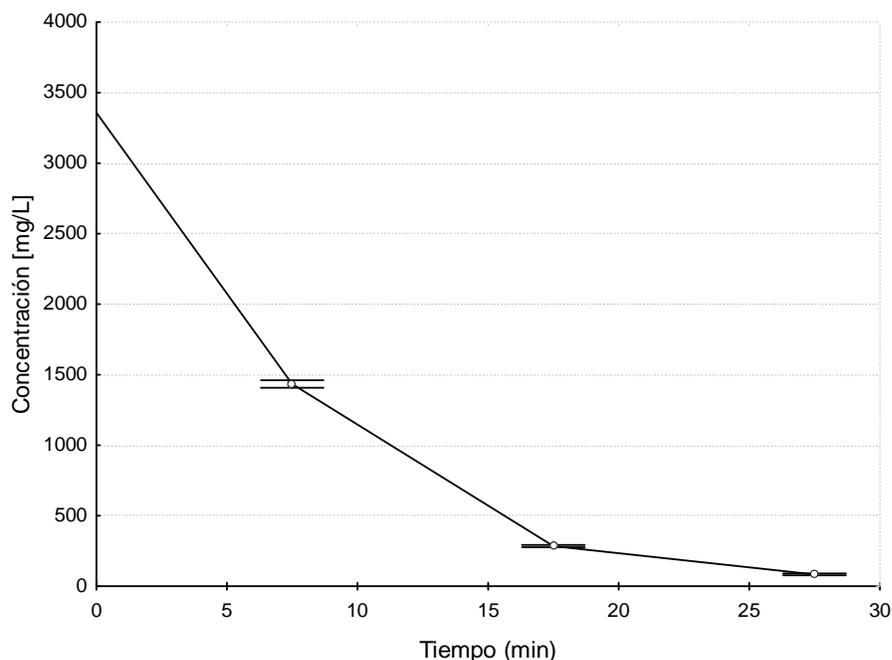


Figura 3. Consumo del peróxido de hidrógeno durante la reacción Fenton para la oxidación del paratión metílico, con la proporción de reactivos 1:4:1 (DQO:H₂O₂:Fe⁺²) y pH 3. Las barras de errores se refieren a la desviación estándar

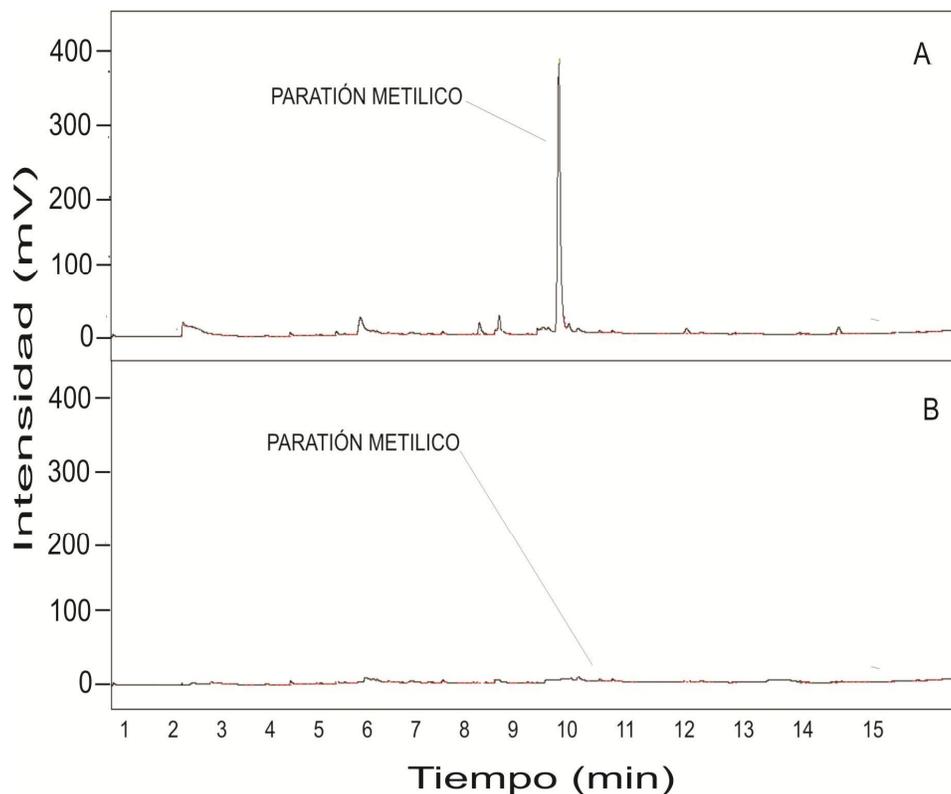


Figura 4. Cromatogramas de una solución acuosa de paratión metílico antes (A) y 90 min (B) después de agregar los reactivos Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Conclusión

La proporción de reactivos 1:4:1 ($\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$) en el sistema dark Fenton condujo a una alta remoción de la DQO de la muestra. El paratión metílico fue rápidamente degradado (<10 min) por medio de la reacción Fenton. La remoción del ingrediente activo fue casi completa (>98%) y la remoción de la DQO obtenida después de tratar una solución acuosa del producto comercial (1000 mg DQO/L y 2100 mg i.a./L) fue superior a 90%. Después del tratamiento con el sistema Fenton no parece haberse formado ni acumulado productos intermedios. Por lo tanto, esta es una alternativa promisoriosa para la mitigación de la contaminación causada por el derrame de agua contaminada con paratión metílico en plantaciones agrícolas.

Bibliografía

- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A., Karlis P. (2003) Detoxification of methyl parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.*, **98**, 191–199.
- Bandala, E. (2001) Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocatalisis solar. México: Instituto Mexicano de Tecnología del agua.
- Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M.A. (2009) Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J. Environ. Management.*, **90**, 410-420.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg A.E. (ed) (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition. APHA, AWWA, WEF: Washington, DC, USA.
- Elodie, G., Nihal, O., Mehmet, A. O. (2003) Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Eviron Chem Lett.*, **1**, 165-168.
- Guivarch, E., Oturan N., Oturan M. A. (2003) Removal of organophosphorus pesticides from wáter by electrogenerated Fenton's reagent, *Eviron Chem Lett.*, **1**, 165–168.
- Jeffery, J.H., Basset, J., Mendham, J., Denny, R.C. (1989) *Vogel's textbook of quatitative chemical analysis*, 5th ed. Longman, New York.
- Matias, C.J., Leal, M.T., Sanchez, M., Bandala, E.R. (2002) Tratamiento de agua residual proveniente de la industria 286 textil mediante fotocatalisis solar. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México.
- Moreno, C.J., Sarria, M.V., Polo, D.A, Giraldo, L. (2007) Evaluación del peroxide de hidrógeno en la oxidación de fenol con hierro soportado sobre tela de carbón activado, *Activado. Inf. Tecnol.*, [online] **18**(2), 67-72. ISSN 0718-0764.
- Ou, L.T., Sharma, A. (2006) Degradation of methyl parathion by a mixed bacterial culture and a *Bacillus* sp. isolated from different soils, *Ultrasonics sonochemistry*, **13**(6):493-500.
- Pignatello, J.J. (1992) Dark and photoassisted Fe⁺³ - Catalized degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944-951.
- Ruey-an, D., Wen-huei C. (1997) Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **107**, 239-244.
- Renou, S., Givaudan, J., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin P. (2008) Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.*, **150**: 468-493.
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., Von Gunten, U. (2006). Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.*, **40**: 3695-3704.
- Sun, Y., Pignatello, J.T. (1993) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.
- Vlyssides, A., Barampounti, E. M., Mai, S. (2004) Degradation of Methylparathion in Aqueous Solution by Electrochemical Oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (22), 6125–6131.