

Destrucción del plaguicida malatión utilizando colector solar

Recibido para evaluación: 29 de Septiembre de 2005

Aceptación: 24 de Noviembre de 2005

Recibido versión final: 07 de Diciembre de 2005

Gustavo Peñuela ¹

Blady López ²

Xiomara Ibeth Stavro ³

RESUMEN

La fotocatálisis heterogénea, usando colector solar, es una técnica eficiente para la destrucción de contaminantes como los plaguicidas. En el trabajo se determinó la influencia de la concentración del fotocatalizador (TiO_2) y del agente oxidante (H_2O_2) en el proceso de degradación del malatión usando un colector solar. El proceso de degradación se monitoreó por cromatografía de gases, previa extracción con cartuchos de extracción en fase sólida. En la fotólisis se obtuvo un porcentaje de degradación del malatión del 58.24% después de 20 horas de irradiación solar. En la fotocatálisis, el más alto porcentaje de degradación (85.92%) fue obtenido con 250 mg/L de TiO_2 y 1 ml/L de H_2O_2 después de 20 horas. Se comprobó así que el malatión se puede destruir mediante la fotocatálisis.

PALABRAS CLAVE:

Fotodegradación, Fotocatálisis Heterogénea, Tratamiento de Aguas, Malatión, Plaguicidas, Colector Solar.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis, using a solar collector, is an efficient technology to degrade pesticides such as the malathion. This work evaluated the influence of the amount of the photocatalyzer (TiO_2) and the oxidant (H_2O_2) in the malathion's degradation process using a solar collector. The process of degradation was monitored by gas chromatography, previous extraction with solid phase extraction cartridges. The degradation percentage of malathion obtained by photolysis was 58.24% after 14 hours of solar irradiation. In the photocatalysis, the highest degradation percentage (85.92%) was obtained with 250 mg/L of TiO_2 and 1 ml/L of H_2O_2 after of 20 hours of solar irradiation. With this work, it was probed that malathion can be destroyed using the photocatalysis.

KEY WORDS:

Photodegradation, Heterogeneous Photocatalysis, Water Treatment, Pesticides, Malathion.

1. *Químico, MSc, Doctor en Química Ambiental. Profesor, Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia.*
gpenuela@udea.edu.co

2. *Ingeniera Química, Universidad de Antioquia.*

3. *Ingeniera Química, Universidad de Antioquia.*

1. INTRODUCCIÓN



La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado y la aplicación exagerada de estos compuestos han conllevado a la acumulación de grandes cantidades de plaguicidas y productos de degradación, que se asocian con el riesgo potencial para la salud pública (Pramauro, 1997). Cuando se alcanzan determinados valores de concentración, los plaguicidas producen alteraciones en el funcionamiento del organismo dando lugar tanto a intoxicaciones agudas como a efectos que se manifiestan a largo plazo, como el cáncer o las mutaciones.

Algunos plaguicidas son persistentes o son de difícil destrucción por agentes físicos (p. ej. la luz solar), químicos (p. ej. el pH) y biológicos (p. ej. los microorganismos), por lo que su vida media en el ambiente puede ser larga, inclusive de muchos años.

El malatión es un plaguicida organofosforado, de toxicidad baja para muchos mamíferos, siendo por el contrario muy efectivo como insecticida para una gran variedad de insectos y ácaros. Es muy utilizado en la agricultura, especialmente como plaguicidas de contacto (insecticida y acaricida) para combatir insectos succionadores en cultivos comerciales, tales como frutales, floricultura, verduras, plantas ornamentales y arbustos. Controla igualmente plagas caseras y parásitos externos de los animales domésticos, tales como pulgas, garrapatas y hormigas (Ayala, 2000).

Se debe disponer de tecnologías que sean capaces de destruir contaminantes de difícil degradación, ojala hasta su completa mineralización, es decir hasta que no queden residuos de compuestos orgánicos, con el fin de proteger los recursos hídricos. Una de estas tecnologías es la fotocatalisis, la cual ha sido comprobada para la degradación de varios tipos de contaminantes presentes en diferentes efluentes industriales y agrícolas (Alfano, 2004).

En el presente trabajo se estudió la destrucción del malatión usando la fotocatalisis con TiO_2 empleando un colector solar. Los objetivos fueron determinar la influencia de la concentración del TiO_2 y la concentración del agente oxidante en la degradación del malatión y además, la influencia del tiempo de irradiación solar en el porcentaje de degradación del plaguicida. La concentración de malatión residual se determinó por cromatografía de gases.

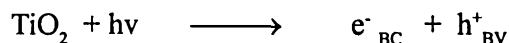
El grupo de Investigación de Diagnóstico y Control de la Contaminación de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia pretende estudiar la destrucción de varios plaguicidas persistentes.

1.1. Procesos de fotólisis y fotocatalisis

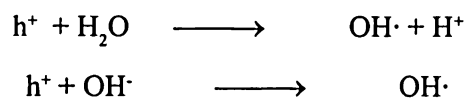
En los procesos de fotólisis, la degradación de los contaminantes en medio acuoso, se debe a la descomposición de los compuestos químicos por la energía solar o la luz artificial.

La fotocatalisis se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (longitudes de onda inferiores a 400 nm) por un sólido. El fotocatalizador normalmente es un semiconductor. Los materiales semiconductores que se pueden usar para fotosensibilizar la degradación de compuestos orgánicos, deben ser fotoactivos en la región espectral de la luz solar, ser biológica y químicamente inertes y ser fotoestables. (Alfano, 2004).

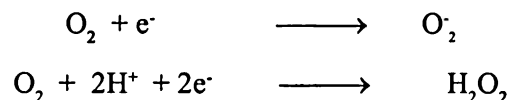
El proceso fotocatalítico se inicia con la irradiación directa de un semiconductor, el cual absorbe energía radiante de longitud de onda inferior a la "band-gap" (EG) generando un exceso de electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia:



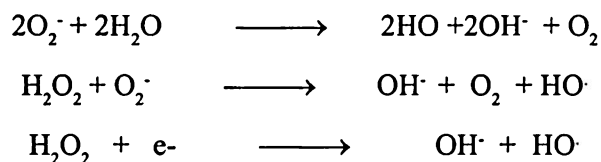
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con agua adsorbida como con aniones OH^- para formar radicales Hidroxilo ($\text{OH}\cdot$):



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:



Tanto el radical superóxido (O_2^-) como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones:



El radical hidroxilo ($HO\cdot$) provoca la mineralización de las sustancias orgánicas (Gómez, 2000).

1.2. Colector solar

Los colectores solares usados en la fotocátalisis son cilindro-parabólico (CCP), en los cuales una lámina de aluminio en forma de parábola concentra la luz solar hacia unos tubos de vidrio (figura 1). El CCP posee una serie de tubos transparentes de vidrio, colocados paralelamente y conectados entre si y dispuestos, cada uno, sobre una lámina de aluminio. El agua que contiene los contaminantes y el TiO_2 (en suspensión) circula por el interior de los tubos, para lo cual se requiere una bomba que recircula la solución varias veces a través de los tubos. La radiación solar (realmente se aprovecha la luz ultravioleta en la fotocátalisis) activa el TiO que esta en la solución acuosa. El colector solar tiene un tanque de 100 litros, donde se coloca la solución a descontaminar. El tanque esta conectado tanto a la entrada del colector solar como a la salida del colector. Por lo tanto, la solución recircula por el colector y el tanque.

El colector solar cilindro parabólico ubicado en la Universidad de Antioquia (Figura 1) esta soportado en una estructura metálica y tiene una inclinación de 6° , para que el plano de apertura del colector solar sea perpendicular a los rayos solares (Arroyave, 2001).



Figura 1.
Colector solar situado en la Sede de Investigaciones Universitarias (SIU)

2. METODOLOGIA.

2.1. Reactivos y Equipos

Tabla 1.
Reactivos y equipos utilizados
en la investigación.

Reactivo	Función	Marca	Característica
Malatión comercial	Plaguicida a degradar	Proficol	Producto organofosforado
Malatión estándar	Análisis cromatográficos	Chem Service	Pureza 99.99%
Dióxido de titanio	Fotocatalizador	p-25 Degussa	70:30 Anatasa-Rutilo
Peróxido de Hidrógeno	Agente oxidante	Protokímica	30% p/p en agua
Hidróxido de Sodio	Ajuste de pH	Protokímica	1.0 M
Ácido clorhídrico	Ajuste de pH	Protokímica	1.0 M
Bomba	Bombeo y recirculación de la solución a degradar	Siemens	3360 rpm
Colector solar cilindro-parabólico	Sistema para ensayos de degradación	Construido en la Universidad de Antioquia	Módulos de 8 tubos
pH metro	Medición de pH	Mettler	Mp 120 1.2 v Dc
Balanza analítica	Pesar reactivos	Sartorius	max 220g; d = 0.1 mg
Cromatógrafo de Gases	Seguimiento de la degradación del malatión	Agilent Technologies	Serie Agilent 6890
Bomba de succión	Crear Vacío	Gast	60 Hz
Sistema de extracción	Extracción de malatión	J.T Baker Inc	Baker Spe-10
Cartuchos de extracción C ₁₈	Extracción de malatión	J.T Baker Inc	Octadecyl (C ₁₈)

2.2. Procedimiento experimental

Fotólisis del Malatión

- A 54 litros de agua se adicionó 20 ml del plaguicida.
- Se homogenizó durante 10 minutos a un caudal de 0.5 L/s en el mismo colector solar, pero sin irradiación solar.
- Se tomó muestra para el análisis para determinar la concentración inicial de malatión por cromatografía de gases.
- Se ajustó el pH del agua a 6.0, al mismo al que se hicieron los ensayos de fotocatalisis. El pH se seleccionó en 6.0 para que la solución no tuviera un pH muy cercano al que precipita el TiO₂ (punto isoeléctrico), lo cual no es conveniente ya que la solución quedaría sin fotocatalizador.
- Se dejó en recirculación e irradiación solar durante 20 horas.
- Cada dos horas se tomó muestras del colector solar, y en caso de variar el pH se ajustaba nuevamente a 6.0.
- Cada muestra recogida del colector solar se filtró con una membrana de 0.45 mm, y luego el eluyente se pasó a través de un cartucho C₁₈, el cual había sido acondicionado con acetato de etilo, metanol y agua destilada. El malatión se retenía en el cartucho C₁₈, el cual

- se secaba con vacío durante 30 minutos, y luego se extraía el malatión con acetato de etilo. La muestra en acetato de etilo se inyectaba al cromatógrafo de gases.
- Los experimentos de degradación y los análisis cromatográficos se realizaron por triplicado.
- Fotocatálisis del malatión.
- A 54 litros de agua se adicionó 20 ml del plaguicida.
- Se homogenizó durante 10 minutos a un caudal de 0.5 L/s en el mismo colector solar, pero sin irradiación solar.
- Se tomó muestra para el análisis para determinar la concentración inicial de malatión por cromatografía de gases.
- Se adicionó TiO_2 en concentraciones de 100, 200 y 250 mg de TiO_2 por litro de agua, respectivamente, para evaluar el efecto de la concentración del TiO_2 .
- Después de homogenizar la solución, se adicionó una solución de peróxido de hidrógeno al 35% en cantidades de 1 ó 2 ml por litro de agua.
- Se ajustó el pH del agua a 6.0.
- Se dejó en recirculación (0.5 L/s) e irradiación solar durante 20 horas.
- Cada dos horas se tomó muestras del colector solar, y en caso de variar el pH se ajustaba nuevamente a 6.0.
- Cada muestra recogida del colector solar se filtró con una membrana de 0.45mm, y luego el eluyente se pasó a través de un cartucho C_{18} , el cual había sido acondicionado con acetato de etilo, metanol y agua destilada. El malatión se retenía en el cartucho C_{18} , el cual se secaba con vacío durante 30 minutos, y luego se hacía la elución del malatión con acetato de etilo. La muestra en acetato de etilo se inyectaba al cromatógrafo de gases.
- Los experimentos de degradación y los análisis cromatográficos se realizaron por triplicado.

Cromatografía de gases

El análisis cromatográfico se hizo con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies (modelo 6890), usándose una columna HP 5, de 30 m x 0.322 mm x 0.25 mm, con un recubrimiento de una película líquida de alto punto de ebullición (fase estacionaria). El gas de arrastre fue Helio a un flujo de 4 ml/min y el make up fue Nitrógeno. La rampa de temperatura fue 60 a 200 °C, a una tasa de 40°C/min, dejándolo 2 minutos y luego de 200°C a 240°C a una tasa de 10°C/min. La temperatura del inyector fue 290°C y la del detector fue 325°C. La inyección fue de 1ml, en modo splitless. El detector utilizado fue de microcaptura de electrones (mECD).



3. RESULTADOS

En 20 horas de fotólisis, el malatión se degradó entre 45 y 65%, en las tres réplicas. Esto indica que el malatión no es muy fotoestable (Figura 2). La diferencia en el comportamiento en el proceso de degradación de las tres réplicas se debe a que la intensidad de la radiación solar cambia de un día a otro.

En la fotocatalisis con cualquier concentración de TiO_2 y de H_2O_2 , aumentó la velocidad de degradación del malatión, en comparación a la fotólisis, ya que el porcentaje de degradación entre 45 y 65% se alcanzó en menos de 4 horas (Figura 3). A las 20 horas de irradiación solar, en todos los experimentos de fotocatalisis, se alcanzó más del 80% de degradación del malatión (tabla 2). La mayor velocidad de degradación del malatión ocurrió en las primeras 4 horas de irradiación solar (Figura 3), lo cual sucedió en todos los experimentos de fotocatalisis.

Las condiciones más favorables en la degradación del malatión fueron 250 mg/L de TiO_2 y 1 ml/L de H_2O_2 , con las cuales se alcanzó 85.92% de degradación del malatión, en 20 horas de irradiación de solar, y 70% en 10 horas.

En la Figura 3 se observa que la concentración de TiO_2 influyó en la velocidad de degradación del malatión cuando se usó 1 ml de H_2O_2 . Desde las 6 horas de irradiación solar, la curva de degradación con 250 mg/L de TiO_2 y 1 ml de H_2O_2 (en asterisco, figura 3) esta siempre por encima de las curvas de degradación con 100 mg/L de TiO_2 y 1 ml de H_2O_2 (en rombos, figura 3) y con 200 mg/L de TiO_2 y 1 ml de H_2O_2 (en triángulos, figura 3). Es decir que la velocidad de degradación del malatión fue mayor con 250 mg/L de TiO_2 .

Con 2 ml de H_2O_2 , el aumento de la concentración de TiO_2 no fue muy claro sobre la velocidad de degradación del malatión.

El incremento de la cantidad de H_2O_2 de 1 a 2 ml influyó en la velocidad de degradación cuando se usaron 100 y 200 mg/L de TiO_2 , pero no con 250 mg/L. Esto indica que la cantidad de H_2O_2 es importante en la velocidad de degradación del malatión, pero siempre y cuando queden sitios activos disponibles en el fotocatalizador para que se generen más radicales libres hidroxilos.

Figura 2.
Porcentaje de degradación del malatión en el proceso de fotólisis.

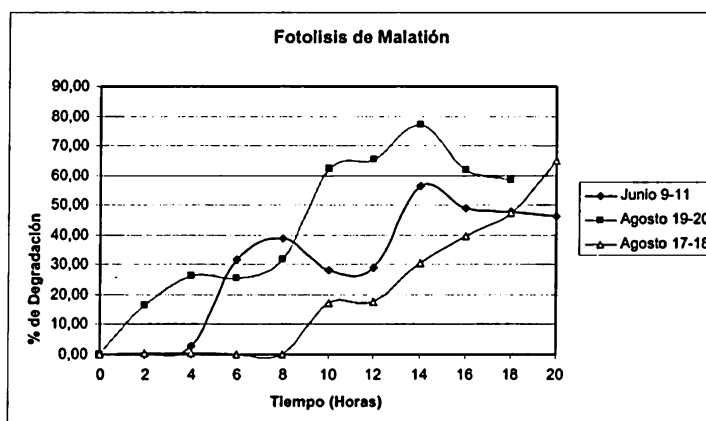
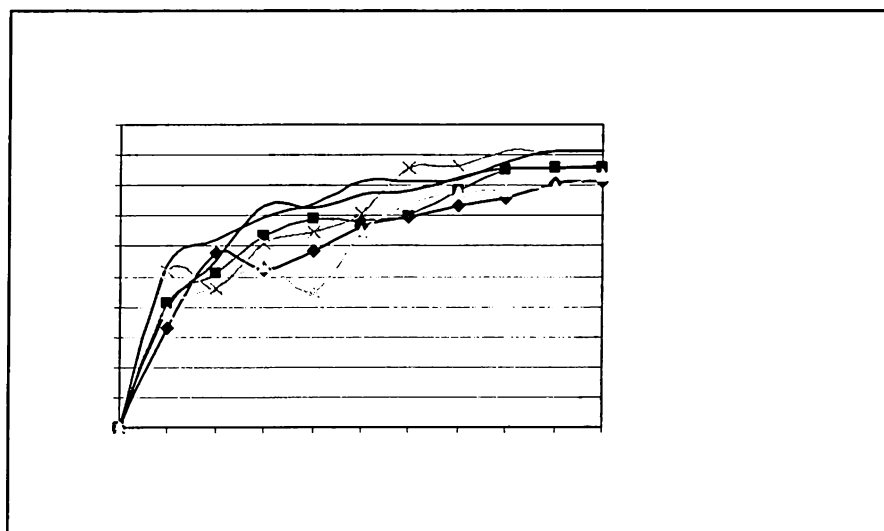
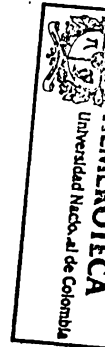


Figura 3.
Porcentaje de degradación del malatión en el proceso de fotocatalisis.



Replica	TiO ₂ mg/L	H ₂ O ₂ ml/L	% Degradación	Promedio de las 3 replicas
1	0	0	46.31	56.44
2	0	0	58.24	
3	0	0	64.78	
1	100	1	58.15	71.83
2			81.47	
3			75.88	
1	100	2	79.62	82.08
2			85.77	
3			80.86	
1	200	1	60.44	71.56
2			71.16	
3			83.09	
1	200	2	74.38	84.88
2			88.80	
3			91.47	
1	250	1	79.20	85.92
2			91.11	
3			87.46	
1	250	2	81.57	84.46
2			86.05	
3			85.77	

Tabla 2.
Porcentajes de degradación del malatión después de 20 horas de Radiación Solar.



4. CONCLUSIONES

- El malatión no es un plaguicida muy fotoestable, es decir que se puede degradar en presencia de la luz solar en un tiempo no muy largo.
- La fotocatalisis con TiO₂ acelera el proceso de degradación del malatión, y en menos de 4 horas, se puede lograr porcentajes de degradación mayores del 60%.
- En el proceso de fotocatalisis se observó una disminución del pH (entre 5.2 y 6.7), lo cual evidencia la transformación del malatión.
- La concentración de TiO₂ influye en la velocidad de degradación del malatión, pero hasta ciertas cantidades de H₂O₂. Es decir que la relación TiO₂/H₂O₂ es importante en la velocidad de degradación del malatión, y en general de cualquier contaminante.
- La fotocatalisis con TiO₂ con luz solar es una buena técnica para destruir el malatión en un tiempo muy corto.

5. BIBLIOGRAFIA

- Alfano, O. et al., 2004. Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminante por fotocatalisis heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. CYTED, cooperación Iberoamericana, Brasil
- Arroyave, J. y Correa, A. 2001. Fotodegradación de malation usando colector solar. Tesis Ingeniero Sanitario. Universidad de Antioquia. Medellín. pp. 34-75.
- Ayala, M. 2000. Tratamiento con fotodegradación sensibilizada con TiO₂ en aguas que contengan los plaguicidas Metomil y Malatión. Tesis Ingeniero Sanitario. Universidad de Antioquia. Medellín. pp. 50-70.
- Gómez, L., Urkiaga A. y Gutiérrez M. 2000. Fotooxidación de vertidos químicos. En: Ingeniería Química, Vol. 34, pp. 211 -216



- Hincapié, G. y Cuervo, N. 2001. Fotocatálisis con TiO_2 del Metomil usando un colector solar. Tesis Ingeniero Químico. Universidad de Antioquia. Medellín. pp. 50-70.
- Henao, S. y Corey G., 1986. Plaguicidas organofosforados y carbamícos. Serie 2 México. pp 194-203.
- Jimenez, M., Talavera, E.M., Añvarez, J.M. y Quintero, V., 1990. Contaminacion de aguas por plaguicidas. En: ARS pharmaceutica Vol 31 Número 3-4. pp. 175-180.
- Marín J., 2002. Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+} de los plaguicida malation y Metomil en aguas. Tesis Universidad de Antioquia.
- Peñuela, G. y Barceló. 1998. D Application of C_{18} disk followed by gas chromatography techniques to degradation kinetics, stability and monitoring of endosulfan in water. En: Journal of chromatography A Vol. 795, pp. 93-104.
- Peñuela, G y Barceló. 1998. D Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid – phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques. En: Journal of Chromatography A. Vol. 823, pp. 81-90.
- Pramauro, E., Bianco, V. M. y Brizzolesi, G., 1997. Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions. En: Environmental Science and Technology, Vol 31, pp. 3126-3131.
- Restrepo, F. y Restrepo, A., 2002. Fotodegradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua de la quebrada la Fray Juana en la hacienda La Montaña. Tesis Universidad de Antioquia.
- Sanchez, J. 2000. Diseño y construcción de un colector solar cilindro parabólico para la descontaminación de aguas mediante la fotocatálisis. Tesis, Universidad de Antioquia.

