

Fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta*

Joan Amir Arroyave Rojas¹ / Luís Fernando Garcés Giraldo²
Andrés Felipe Cruz Castellanos³

Línea de investigación: Tratamiento de aguas. Semillero SIGMA y Grupo de Investigación GAMA

Photodegradation of Mertect pesticide using photofenton with an ultraviolet light lamp

Resumen

Introducción. La prevención y control de la contaminación ambiental es una de las principales responsabilidades y preocupaciones del hombre moderno. En los últimos años, se han registrado un número significativo de investigaciones para la prevención y el control de dicha contaminación; dentro de éstas, la fotodegradación de contaminantes, forma parte del grupo de tecnologías de oxidación avanzada, que busca reducir y/o eliminar compuestos tóxicos y persistentes como son los pesticidas, los que han sido incorporados en el ambiente. **Objetivo.** Evaluar la fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. **Materiales y métodos.** Se empleó un diseño experimental factorial 2x3, para el cual se utilizó una lámpara de luz ultravioleta, una cuba de vidrio para el almacenamiento de la solución del pesticida a degradar y una bomba que permitía la recirculación de la solución por el sistema de tratamiento. La degradación del pesticida se determinó mediante espectrofotometría ultravioleta/visible. **Resultados.** El mayor porcentaje de degradación se logró mediante el empleo del agente oxidante peróxido de hidrógeno (98,7 %), seguido de los procesos fotoquímicos de la fotofenton en una combinación experimental de 50 mg/L de hierro y 1 %v/v de peróxido de hidrógeno (95,6%). **Conclusión.** Los procesos de oxidación avanzados son adecuados para la remoción y eliminación del pesticida Mertect.

Palabras Claves: Fotodegradación. Fotofenton. Aguas Residuales. Pesticida. Mertect. Tiabendazol. Industria Bananera.

Abstract

Introduction. Prevention and control of environmental pollution is one of the main responsibilities and preoccupations of modern men. In recent years, a significant number of research works have been being done in order to prevent and control of such pollution. Among these, photodegradation of pollutants is a part of the advanced oxidation technologies, which aims to reduct and/or eliminate toxic and persistent compounds such as pesticides, which are now part of the environment. **Objective.** To evaluate the photo degradation of the Mertect pesticide, by the use of photofenton with an ultraviolet light lamp. **Materials and methods.** An experimental factorial 2x3 design was used, and an ultraviolet light lamp was used for it. Also, a glass vat was used to keep the pesticide solution to be degraded and a bomb that allowed the solution's re-circulation through the treatment system. The pesticide's degradation was determined by the use of visible/ultra violet spectrophotometry. **Results.** The highest percentage of degradation was achieved with the use of hydrogen peroxide as an oxidation agent (98,7%), followed by the photochemical processes of the photofenton in an experimental combination of 50 mg/L of iron and 1% v/v of hydrogen peroxide (95,6%). **Conclusion.** Advanced oxidation processes are adequate for wiping and eliminating Mertect pesticide.

Key words: Photodegradation. Photofenton. Wastewater. Mertect. Pesticide. Thiabendazole. Banana industry.

* Investigación financiada con apoyo del Fondo de Fomento a la Investigación de la Corporación Universitaria Lasallista

¹ Ingeniero Sanitario, Magíster en Ingeniería Ambiental. Jefe del Programa de Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista / ² Ingeniero Sanitario, Magíster en Ingeniería Ambiental, Especialista en Cuencas Hidrográficas, y Especialista en Ingeniería Ambiental. Decano Facultad de Ingenierías, Corporación Universitaria Lasallista / ³ Estudiante de Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista

Correspondencia: Joan Amir Arroyave Rojas. e-mail: joarroyave@lasallista.edu.co

Fecha de recibo: 20/12/2006; fecha de aprobación: 19/01/2007

Introducción

El creciente incremento en la expansión de la frontera agrícola y la productividad de las industrias de este sector de la economía, ha generado una demanda mayor de productos químicos sintéticos para mejorar los cultivos y obtener mayores márgenes económicos. De esta forma, el uso de fertilizantes y pesticidas en las explotaciones bananeras es una práctica cotidiana que busca preservar la calidad de la fruta y el producto terminado, como de mantener estándares de competitividad y productividad en el mercado.

El uso y la demanda creciente de los compuestos químicos sintéticos en los últimos cien años, han dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación física, química y biológica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años¹. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, produjo que en la actualidad se detecten sus residuos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública.

Actualmente, los residuos de plaguicidas han sido identificados en todos los compartimientos ambientales (aire, agua y suelo), en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas más remotas al sitio original de su liberación ambiental, como océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente, se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las cadenas tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanas, inclusive en los habitantes de regiones muy apartadas¹.

El Tiabendazol (Mertect 20 SL)², es un fungicida utilizado para el control del complejo de hongos de la pudrición de la corona, del cuello y de los dedos del banano y plátano, el cual se produce principalmente por la presencia de los hongos

Fusarium spp, *Colletotrichum sp*, *Verticillium sp*³⁻⁵; por tal razón, se emplea un fungicida altamente sistémico, con propiedades preventivas y curativas, el cual actúa inhibiendo la división celular de los patógenos, y de esta forma evitando la generación del deterioro de la corona de la planta de plátano o banano. El Mertect 20 SL es un pesticida empleado para regular el crecimiento de la corona del banano, y se encuentra en los vertimientos de aguas residuales generadas en la industria bananera^{3,6-8}.

En la actualidad, se encuentra en desarrollo la aplicación de las tecnologías de procesos avanzados de oxidación (POAs)⁹⁻¹¹, que se basan en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales libres hidroxilos, las cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes; dichos radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos al ambiente.

La reacción de Fenton¹ es reconocida como una de las más clásicas y más poderosas reacciones de oxidación en aguas. Esta reacción se realiza sin la presencia de radiación ultravioleta; recientemente se ha demostrado que el poder oxidante de la reacción de Fenton puede ser incrementado significativamente empleando radiación ultravioleta ó ultravioleta/visible (reacción de Fotofenton)¹, lo cual ha generado estudios para descomponer una gran cantidad de compuestos refractarios^{1,9-11}; el reactivo de Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno e ion ferroso (Fe^{2+}) que producen el radical libre hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) y el ion férrico (Fe^{3+}).

El radical libre hidroxilo es la especie oxidante primaria formada por la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por Fe^{2+} en ausencia de agentes quelatantes del ion ferroso. El radical libre hidroxilo es el segundo agente oxidante después del flúor ($\text{HO}\cdot$, $E^\circ = -2,8 \text{ V}$ vs. flúor, $E^\circ = -3,0 \text{ V}$), y es capaz de realizar oxidaciones no específicas de algunos compuestos orgánicos. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización^{1,9,10}.

Materiales y Métodos

Para el desarrollo experimental del presente trabajo, se empleó una de las tecnologías de oxidación avanzada basada en la utilización de una lámpara de luz ultravioleta, la cual posee una cámara donde se hace pasar el afluente del agua residual, allí se realiza la irradiación del agua contaminada con los rayos de luz ultravioleta. También contaba, con una cuba de vidrio que servía de reservorio para el almacenamiento de la muestra de agua; además, de una bomba sumergible para realizar la recirculación del agua residual por la lámpara de luz ultravioleta. El sistema de fotocatalisis homogénea se trabajó con un caudal de 0,05 L/s, y con un pH de la solución de 3,0. Se utilizó una concentración inicial de 250 mg/L del pesticida Mertect, concentración típica de las descargas de los desechos líquidos de la industria bananera. La degradación de éste se determinó mediante el empleo de la espectrofotometría UV/Visible.

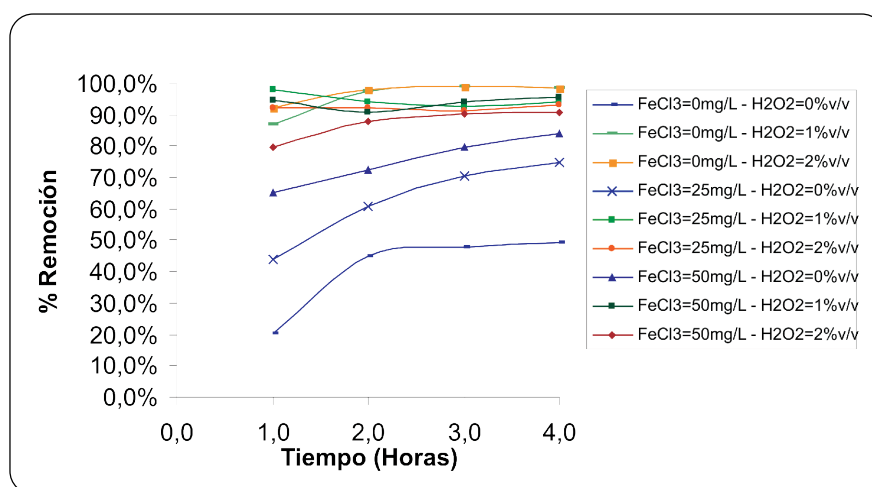
Se adicionó la concentración de catalizador (Hierro III) y agente oxidante (peróxido de hidrógeno) correspondiente a la combinación experimental que se consigna en la tabla 1.

Tabla 1. Combinaciones experimentales de factores y porcentajes de remoción

FeCl ₃ (mg/L)	H ₂ O ₂ (%v/v)	% Remoción
0	0	49,3%
0	1	98,6%
0	2	98,7%
25	0	75,0%
25	1	94,2%
25	2	93,1%
50	0	83,9%
50	1	95,6%
50	2	91,0%

Resultados

En la gráfica 1 se muestran de forma comparativa los porcentajes de degradación del Mertect de acuerdo con las combinaciones que presenta el diseño experimental donde se variaban las concentraciones del hierro (III) como del peróxido de hidrógeno. De esta forma se puede identificar que el pesticida Mertect es un contaminante medianamente fotoactivo, debido a que en el proceso de fotólisis realizado, el cual corresponde a la combinación de 0 mg/L de hierro y 0 %v/v de peróxido de hidrógeno. En esta investigación se alcanzaron remociones del 49,3% del pesticida.



Gráfica 1. Fotodegradación del pesticida Mertect mediante fotofenton

Se observó que el pesticida Mertect obtiene porcentajes de remoción altos para las combinaciones experimentales que representan oxidaciones químicas, mediante el empleo de agentes oxidantes, como es el caso de peróxido de hidrógeno en combinaciones de 0 mg/L de hierro (III) y para las concentraciones de 1 %v/v y 2 %v/v de peróxido de hidrógeno, para la cuales se obtiene una remoción del 98,6% y 98,7% respectivamente, estos son los mayores porcentajes de remoción obtenidos en esta investigación.

En la gráfica 1, también se observa que los procesos de degradación fotoquímicos, donde se combinaron diferentes concentraciones de catalizador (entre 25 y 50 mg/L de hierro III) y agente oxidante (1 y 2% v/v), obtuvieron altos porcentajes de remoción del pesticida Mertect; por lo cual se puede concluir que los procesos fotoquímicos son adecuados para la remoción de este. El mayor porcentaje se presenta para la combinación de

50 mg/L de hierro (III) y una concentración de 1 %v/v de peróxido de hidrógeno con una remoción del 95,6%.

A medida que se prolonga el tiempo de exposición e irradiación del pesticida, se incrementa el porcentaje de remoción del mismo, debido al intervalo de tiempo en el cual se desarrollan las reacciones de oxidación y reducción de compuestos en los procesos de oxidación avanzada.

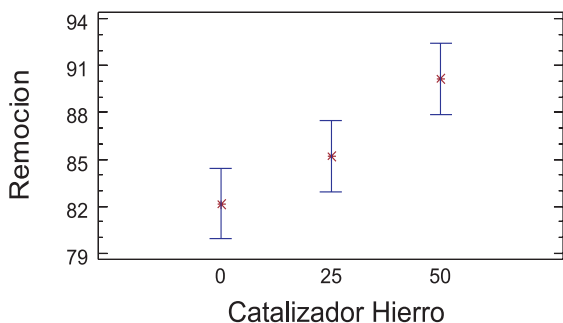
Se realizó el análisis estadístico de los datos experimentales, empleando para ello un ANOVA, se encuentra que cada uno de los factores (agente oxidante y peróxido de hidrógeno), y cada una de sus interacciones dobles tienen una variación significativa en la variable respuesta, es decir en el porcentaje de remoción del pesticida (Tabla 2). Por lo tanto, los resultados obtenidos del modelo empleado, sirven para explicar la degradación del pesticida Mertect de acuerdo a los factores definidos.

Tabla 2. Resultados del ANOVA de los datos experimentales

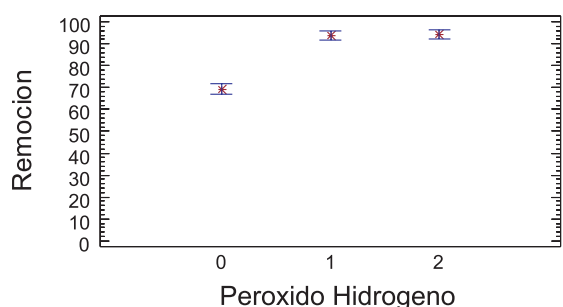
Fuente	Grados de	Suma de	Promedio	Valor de la F	Valor de p
A: Peróxido Hidrógeno	2	3.656,21	1.828,1	87,20	<0,005
B: Catalizador Hierro	2	292,616	146,308	6,98	0,0057
Interacción A*B	4	1.937,55	484,388	23,11	<0,005
Residuos	18	377,353	20,9641		
Total (Corregido)	26	6.263,73			

En las gráficas 2 y 3 se observa el método utilizado para identificar las diferencias significativas de Fisher (LSD), en donde se tiene que para la interrelación entre el catalizador hierro (III), se presentan dos diferencias significativas entre los niveles experimentales de 0 a 50 mg/L y de 25 a 50 mg/L de hierro (III). Por lo tanto, se muestran unas diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza 95,0%.

De esta misma forma en la gráfica 3, se observa que para los intervalos de los niveles del agente oxidante – peróxido de hidrógeno con un nivel de confianza del 95%, las variaciones de las medias entre 0 – 1 %v/v y 0 – 2 %v/v de peróxido de hidrógeno, poseen diferencias significativas entre los niveles experimentales, mientras que para la variación entre 1 – 2 %v/v de peróxido no se presenta una variación significativa entre los dos niveles.



Gráfica 2. Medias e IC_{95%} de LSD para el hierro (III)



Gráfica 3 Medias e IC_{95%} de LSD para el peróxido de hidrógeno

Discusión

Se observa como los procesos avanzados de oxidación, en este caso, la reacción de fotofenton, es una tecnología apropiada para lograr la degradación de pesticida Mertect, y de esta forma, alcanzar la disminución de los impactos negativos que éste genera en las regiones donde se emplea como pesticida para el control de las enfermedades en la corona, del cuello y de los dedos del banano y plátano.

Se identifica la mediana fotoactividad del pesticida, y se evidencia que el empleo de peróxido de hidrógeno y el hierro (III) favorecen las reacciones de degradación del mismo; esto último se comprueba de acuerdo al análisis estadístico del ANOVA y las medias e intervalos de confianza del 95% de LSD, en donde se encuentran diferencias significativas entre los diferentes niveles de los factores y entre ellos mismos.

Adicionalmente, se encontró que el pesticida Mertect puede ser eliminado de una forma eficiente, mediante la oxidación química con agentes oxidantes o empleando procesos fotoquímicos, los cuales alcanzan porcentajes de remoción superiores al 90% de éste, lo que, sin lugar a dudas contribuye con el mejoramiento de la calidad de vida de las comunidades circundantes a los sistemas agrarios de producción y exploración bananera, y al desarrollo de tecnologías de producción más limpia y a la competitividad del sector.

Referencias

1. ARROYAVE ROJAS, J.A. y CORREA OCHOA, A.A. Fotodegradación de Malatión usando colector solar. Medellín, 2001, 104p. Trabajo de grado (Ingeniero Sanitario). Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería Sanitaria.
2. SYGENTA CROP. PROTECTION AG. Ficha técnica del Mertect 20 s.l. : Comunidad Andina, 2002.
3. VEGA GUTIÉRREZ, Jesús et al. Larva migratoria cutánea. Tratamiento tópico con tiabendazol al 6,25%. Servicio de Dermatología. Hospital Clínico y Facultad de Medicina de Valladolid, Casos Breves. Valladolid : Hospital Clínico y Facultad de Medicina de Valladolid, 2001. p. 171 – 173.
4. MUELA POMEDA, Susana et al. Efecto de codisolventes y dispersiones sólidas de Polivinilpirrolidona K-30 en la solubilidad del Tiabendazol. En: CONGRESO SEFIG Y JORNADAS TF (2003 : Alcalá). Memorias VI congreso SEFIG y III jornadas TF. Alcalá : Departamento de farmacia y tecnología farmacéutica, Universidad de Alcalá, 2003. p. 85 – 87.
5. TAUBE, J. et al. Pesticide residues in biological waste. In : Chemosphere. No. 49 (2002); p. 1357–1365.
6. UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, FACULTAD NACIONAL DE SALUD PUBLICA “HÉCTOR ABAD GÓMEZ”. Estudio ambiental y de salud por uso de agroquímicos en Urabá – eje bananero. Medellín : Universidad de Antioquia, 1994. 50 p.
7. AUGURA. Programa de gestión social y ambiental del sector bananero Colombiano “manejo de aguas”. En : Baratura. Medellín. (2003); p.42–45.
8. BERMÚDEZ MONTOYA, L. et al. Tratamiento para el efluente del curado de coronas. En : Augura (2004).

9. GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando ; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro. y SANTA MARÍA ARANGO, Jorge Julián. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En : Revista Lasallista de Investigación. Vol 1, No 1 (jun. 2004); p.83–92.
10. GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando et al. Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. En : Revista Lasallista de Investigación. Vol 2, No 1 (ene.-jun. 2005); p.15–18.
11. GARCÉS GIRALDO, Luis Fernando. Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. En : Revista Lasallista de Investigación. Vol 2, No 2. (jun.-dic. 2005); p.21–25.