



Revista CENIC. Ciencias Químicas

ISSN: 1015-8553

juan.araujo@cnic.edu.cu

Centro Nacional de Investigaciones Científicas
Cuba

Reynoso Quispe, Patricia; Carvalho, Roberto José de
Degradación del pesticida Paraquat a través del proceso de ozonización
Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 41, 2010, pp. 1-11
Centro Nacional de Investigaciones Científicas
La Habana, Cuba

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181620500043>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Degradación del pesticida Paraquat a través del proceso de ozonización

Degradation of the pesticide Paraquat by ozonation

Patricia Reynoso Quispe, Roberto José de Carvalho

preynoso14@gmail.com

Pontifícia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea,
RJ, 22451-900 (*Brasil*)

rjcar@puc-rio.br

*Pontifícia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea,
RJ, 22451-900 (Brasil)*

Degradación del pesticida Paraquat a través del proceso de ozonización

ABSTRACT

The herbicide Paraquat is widely used in agriculture. Due to its potential for groundwater contamination, clean processes to ensure effective treatment to reduce pollution levels in the environment are needed. This paper addresses the degradation of Paraquat by ozonation. The mass transfer of ozone from the gas to the liquid phase was studied. The concentration of Paraquat in aqueous solution was determined by the absorption spectrophotometer method. Ozone was produced from commercial oxygen (99%) by a generator based on the corona effect. Paraquat was degraded via direct ozonation. The influence of the concentration of dissolved ozone, pH, volumetric flowrate of oxygen and stirring rotational speed on process efficiency was determined. The system produced 16.2 mg of ozone per hour. The ozone mass transfer coefficient was evaluated. The dissolved ozone concentration varied with the ozonation time according to an exponential function. The best process efficiency was obtained with pH 3.7, stirring speed of 100 rpm and oxygen flow rate of 9 L/h. It was verified that the gas flow is the most important factor affecting the efficiency of mass transfer during the experiment, the lower the flowrate the higher the concentration of ozone in the liquid phase.

Keywords: Ozonation; Paraquat; Kinetics; Mass Transfer.

RESUMEN

El herbicida Paraquat es de gran utilización en la agricultura, observando su gran potencial en la contaminación de aguas subterráneas, por lo cual es urgente desarrollar procesos limpios que garanticen el efectivo tratamiento de estas sustancias, para reducir los niveles de contaminación en el medio ambiente. Este artículo aborda la degradación del Paraquat a través de la ozonización, el estudio de la transferencia de masa de ozono de fase gaseosa para fase líquida. La determinación de la concentración del Paraquat en solución acuosa fue realizada a través del método de espectrofotómetro de absorción. El ozono fue producido a partir de un generador basado en el método por efecto corona, siendo utilizado oxígeno comercial (99%). El Paraquat es degradado vía ozonización directa. La influencia de la concentración del ozono disuelto, pH, flujo volumétrico de oxígeno y la velocidad rotacional del agitador en la eficiencia fueron determinados. El sistema produce de 16,2 mg de ozono por hora. El coeficiente de transferencia de masa fue evaluado. La concentración de ozono disuelto en función del tiempo de ozonización, presentó un comportamiento exponencial. Se obtuvo la mejor eficiencia cuando se trabajó a un pH 3.7, 100 rpm de agitación y un flujo de 9L/h. Se verificó que el flujo de gas es el factor más importante que afecta la eficiencia de transferencia de masa durante el experimento, a menor flujo de gas, mayor es la concentración de ozono en la fase líquida.

Palabras clave: Ozonización, Paraquat, cinética, transferencia de masa.

INTRODUCCIÓN

Las prácticas agrícolas modernas envuelven el uso de pesticidas en sus diferentes formas (insecticidas, herbicidas, fungicidas, etc.) para enfrentar el ataque de pestes, dolencias, hierbas dañinas, etc. y aumentar la productividad de las áreas de plantío. Por otro lado, preocupaciones sobre los impactos potenciales de los pesticidas en la salud humana están

presentes, ya que el uso extensivo de esas substancias lleva a su presencia, juntamente con sus metabólicos, en aguas naturales¹.

Las contaminaciones por pesticidas pueden ocurrir de forma directa o indirecta². La primera ocurre por la excesiva exposición de quien trabaja con estos compuestos, mientras que la contaminación indirecta es resultado de la exposición accidental a los agrotóxicos, de la contaminación del ambiente por residuos industriales y a través de la contaminación residual de alimentos.

Se observa con más cuidado el proceso de contaminación por agrotóxicos, pues la necesidad de desarrollar nuevos procesos de tratamiento de aguas residuales para garantizar el eficaz tratamiento de estas sustancias es urgente, reduciendo así los niveles de contaminación de los recursos naturales.

Aunque es posible percibir un uso más racional de los agrotóxicos en los últimos años, se estima que la aplicación de estos productos en la agricultura sigue representando la mayoría de los casos de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas³.

El incremento del uso de los agrotóxicos implica el aumento de su producción industrial, lo que evidencia otra fuente de contaminación asociada al tratamiento y destino de residuos industriales conteniendo, no solo los pesticidas, sino también numerosas subproductos⁴.

El Brasil es el cuarto mayor consumidor de pesticidas en el planeta², especialmente de herbicidas. Teniendo en cuenta la importancia de la agricultura e la industria agroquímica para la economía nacional, la capacidad de prohibir o restringir rigurosamente el uso de estas sustancias es muy poco probable.

Por lo tanto, es necesario desarrollar tecnologías que promuevan la fácil degradación de los contaminantes orgánicos. Una forma prometedora de esta degradación es la aplicación de tratamientos químicos empleando varios agentes oxidantes individualmente como el ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV⁵, o combinaciones de oxidantes en los procesos de oxidación avanzada⁶ como O_3/H_2O_2 , O_3/UV , etc., como también el reactivo de Fenton y el sistema foto-Fenton⁷.

El ozono (O_3) es un excelente agente oxidante y se ha convertido atractivo para el tratamiento de agua potable y de efluentes debido al abaratamiento de sus costos de generación. El ozono es un oxidante muy potente ($E_0 = 2,08$ V) en comparación con otros agentes, por ejemplo de H_2O_2 ($E_0 = 1,78$ V), permitiendo que esta especie pueda reaccionar con una amplia clase de compuestos⁸, en particular con pesticidas solubles en agua.

En la fase acuosa, el ozono se descompone rápidamente a oxígeno y especies radicales (8). Una vez que el poder oxidante del ozono es inferior al del radical hidroxilo (OH^*), la degradación completa del contaminante no puede ocurrir en pHs neutros y ácidos, donde la reacción directa con el ozono molecular predomina sobre la reacción con los radicales OH^* , que se producen en condiciones básicas⁹.

El objetivo principal del presente trabajo es la degradación del Paraquat a través del proceso de ozonización, en la cual se analiza el efecto del pH, velocidad rotacional, e el flujo de oxígeno en dicho proceso, también se estudia la transferencia de masa de la fase gaseosa para la fase líquida del ozono.

MATERIALES Y MÉTODOS

El contacto de la corriente gaseosa y liquida ocurre en un reactor de vidrio de forma tubular, con diámetro interno de 4 cm, altura, 32 cm, y con capacidad de 400 mL de muestra. Sin embargo, se uso el 75 % del volumen total para garantizar la eficacia del sistema, impidiendo también que ocurra problemas de pérdida de material contenido en el reactor debido a la agitación del sistema durante la inyección del gas.

El pH de la solución en el reactor fue supervisado por un pH-metro de la marca Analyser, modelo 300M.

El flujo volumétrico fue regulado por un rotámetro de marca Dwyer, y la agitación magnética en diferentes rpm se controlo a través de un agitador modelo PC-620 da marca Corning, con 25°C de temperatura.

La determinación de la concentración de Paraquat en soluciones acuosas se realizó mediante el método de espectrofotometría de absorción desarrollado por AOAC (2000). Las mediciones se realizaron en el espectrofotómetro Spec 20mV da Comb. Indl. Dourado Ltda.

El efluente sintético se prepara añadiendo 10 mL. de la solución de 0,3 g/L de Paraquat a partir del Paraquat comercial (Gramaoxone 200) en agua destilada y desionizada.

Parte Experimental

La entrada del gas se realiza por la parte inferior del reactor a través de una manguera de silicona como muestra la figura 1, pasando por una placa porosa para mejorar la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida.

Fueron recolectadas muestras de 5mL en diferentes tiempos y el Paraquat residual analizado por el método espectofométrico descrito anteriormente.

El ozono residual del sistema que sale del generador es destruido por el paso del gas a a un frasco lavador contenido 200 mL de yodato de potasio, este pasaje se realiza a través de una manguera de silicona. El ozono fue calculado de acuerdo a la ecuación¹

$$\text{Ozono producido (mg/min)} = \frac{A \times N \times 24}{T} \quad (1)$$

Donde A es el volumen titulado para el contenido del frasco, N es la normalidad del tiosulfato de sodio, e T es el tiempo de burbujas de gas en minutos.

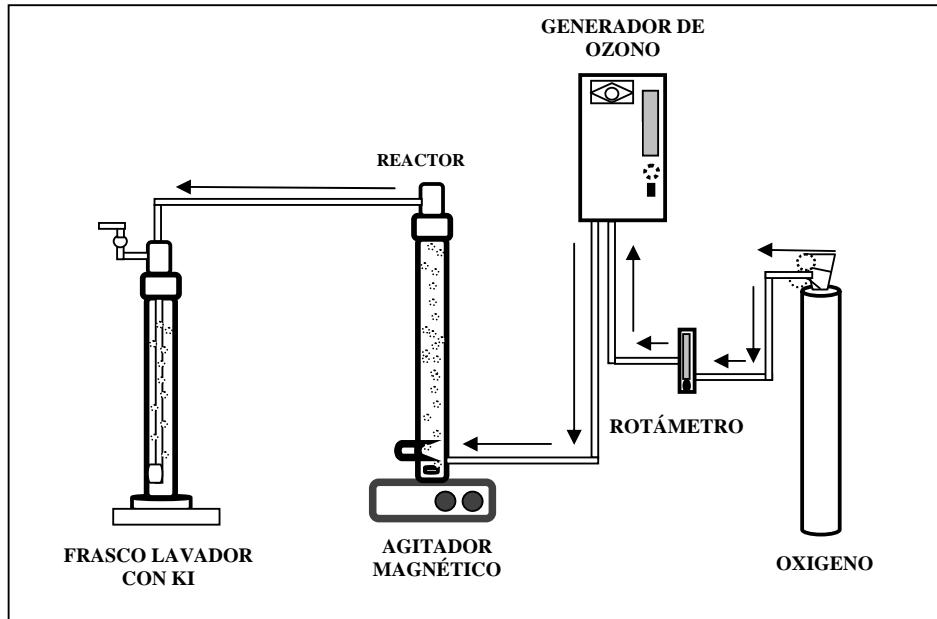


Figura 1.- Equipo experimental utilizado en la degradación del Paraquat.

En cada ensayo, un volumen determinado de agua destilada y desionizada fue saturada con ozono en un flujo continuo durante 30 minutos. Las soluciones de ácido clorhídrico (0,1M) o hidróxido de sodio (0,1M) se añadieron a la solución para ajustar el pH. La reacción se inició con 300 ppm de Paraquat, a dicha solución resultando un volumen de 300 mL.

La cuantificación de ozono en solución se realizó por el método colorimétrico con el reactivo índigo, descrito por EATON et al. (2000). En solución acida, el ozono decolora rápidamente el índigo. La disminución de absorbancia es proporcional al aumento de la concentración y la proporcionalidad constante a 600nm es 0,42. El cálculo de la concentración de ozono en solución es realizado de acuerdo con la ecuación (2)

$$mg\ O_3/l = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (2)$$

Donde ΔA es la diferencia de absorbancia entre la muestra y el Blanco, b es el camino óptico (1cm), V es el volumen de la muestra (mL), y f es el coeficiente de absorción. Este método se basa en las diferencias de la absorbancia entre la muestra y el blanco (ΔA).

En este trabajo para la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de masa, $k_L a$, utilizamos agua destilada y desionizada bajo las condiciones experimentales presentadas en la tabla (1).

Tabla 1 – Condiciones para el cálculo del k_{La} .

Parámetros	Ozono
pH	3,7
Velocidad de agitación(rpm)	0; 100; 155
Flujo de O ₂ (L/h)	9; 12

Resultados y Discusión

1.- Obtención de la curva de calibración del Paraquat.

La linealidad se determina mediante el análisis de una serie de soluciones analíticas de diferentes concentraciones, variando estas, de acuerdo con el objetivo del análisis. La regresión lineal también debería tener un alto coeficiente de correlación ($r > 0,9999$)¹⁰. Las curvas de calibración, obtenidas a partir de las soluciones estándar del Paraquat, están representadas en las figuras 2, 3 y 4.

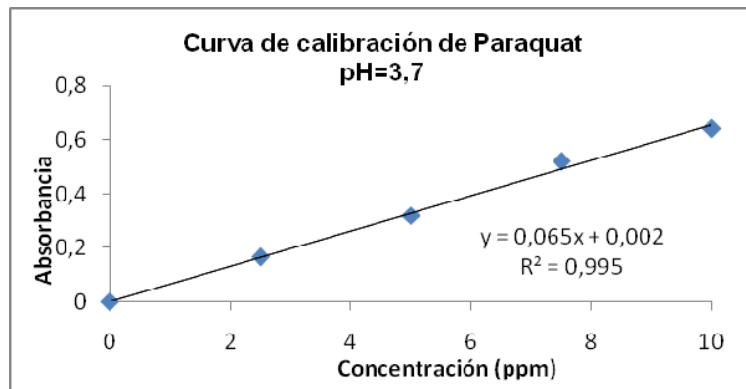


Figura 2 – Curva de calibración del Paraquat obtenida a partir de la solución estándar pH=3,7.

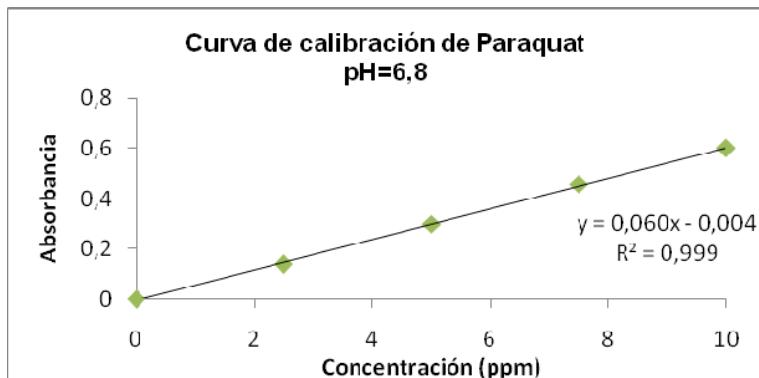


Figura 3 – Curva de calibración del Paraquat obtenida a partir de la solución estándar pH=6,8.

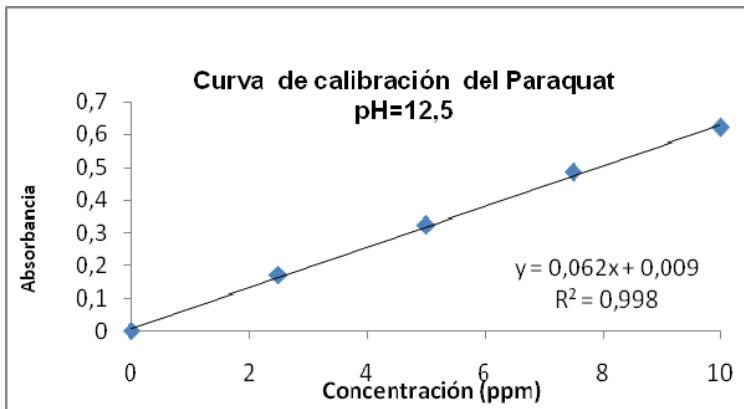


Figura 4 – Curva de calibración del Paraquat obtenida a partir de la solución estándar pH=12,5

2.- Influencia de los parámetros controlados

2.1 Influencia del flujo de alimentación en la producción de ozono

Dos variables influyen en la cantidad de ozono producido, la primera variable, el potencial aplicado a los electrodos, el generador de ozono permite una variación de 1-10 niveles, se adoptó el nivel 10, ya que en este nivel es mayor la producción de ozono¹¹, la segunda variable es la entrada de gas (oxígeno) donde se utilizó los flujos de 9 L/h, 12 L/h e 21 L/h como puede ser observado en la figura 5. Al aumentar el flujo de 9 para 12 y 21 L/h, se produce una disminución en la concentración de ozono disuelto.

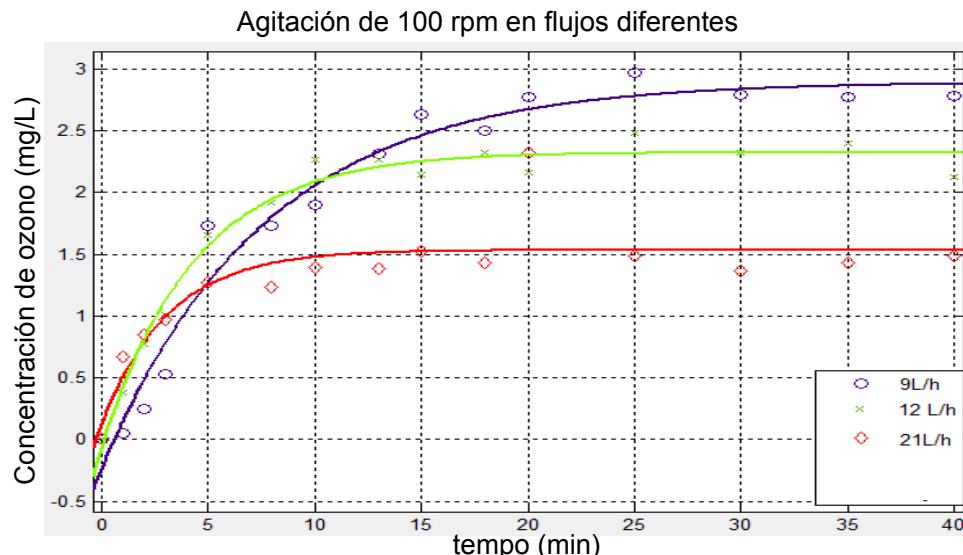


Figura 1 – Concentración de ozono en diferentes flujos de entrada de O₂

Por lo tanto, en este trabajo, todos los experimentos fueron realizados empleando un flujo de 9 L/h y nivel 10 en el generador de ozono. Sobre tales condiciones, el sistema permite una producción de 16,2 mg de ozono por hora.

2.2.- Influencia del pH

La figura 8 muestra como la concentración de ozono disuelto en la fase liquida es afectada por el pH. La concentración aumenta en los primeros minutos hasta alcanzar un valor estacionario. También observamos que la mayor concentración de O_3 disuelto en el medio acido es obtenido a un pH=3,7; Al aumentar el pH la concentración de O_3 disminuye en la fase liquida, y al disminuir el pH a valores menores de 3,7, también disminuye la concentración de O_3 .

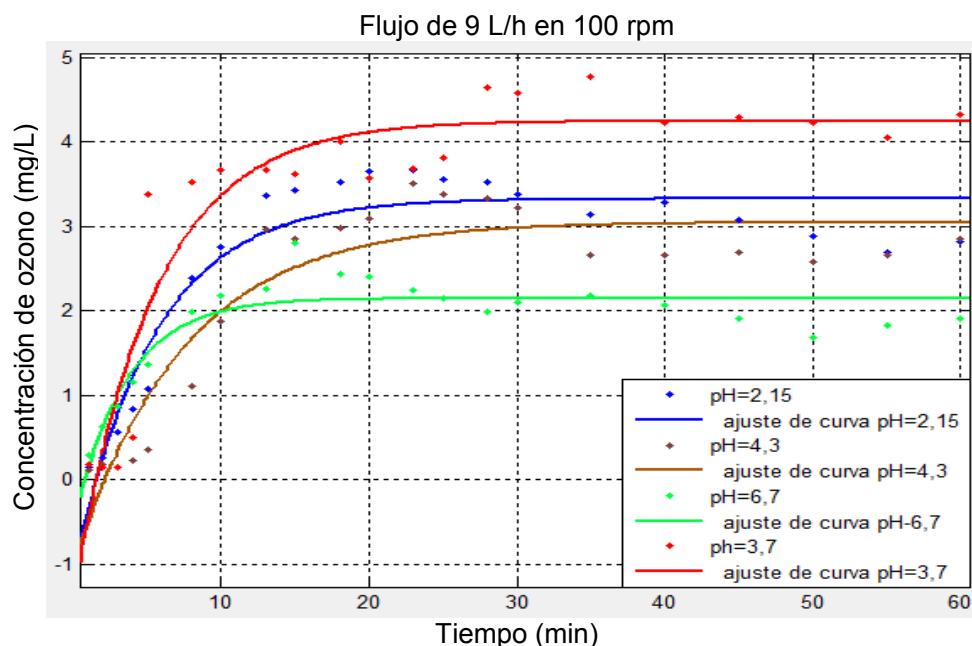


Figura 8 – Curva ajustada a los datos experimentales del ozono disuelto en la solución, en función de diferentes pHs. Flujo volumétrico 9 L/h. T = 25°C. 100 rpm

2.3.- Influencia de la velocidad de agitación en la producción de ozono

Las figuras 6 y 7 muestran la producción de ozono disuelto en función del tiempo de exposición del medio acuoso a este gas, en diferentes velocidades de agitación (0 rpm, 100 rpm, 155 rpm) y en el flujo de oxígeno 9 y 12 L/h.

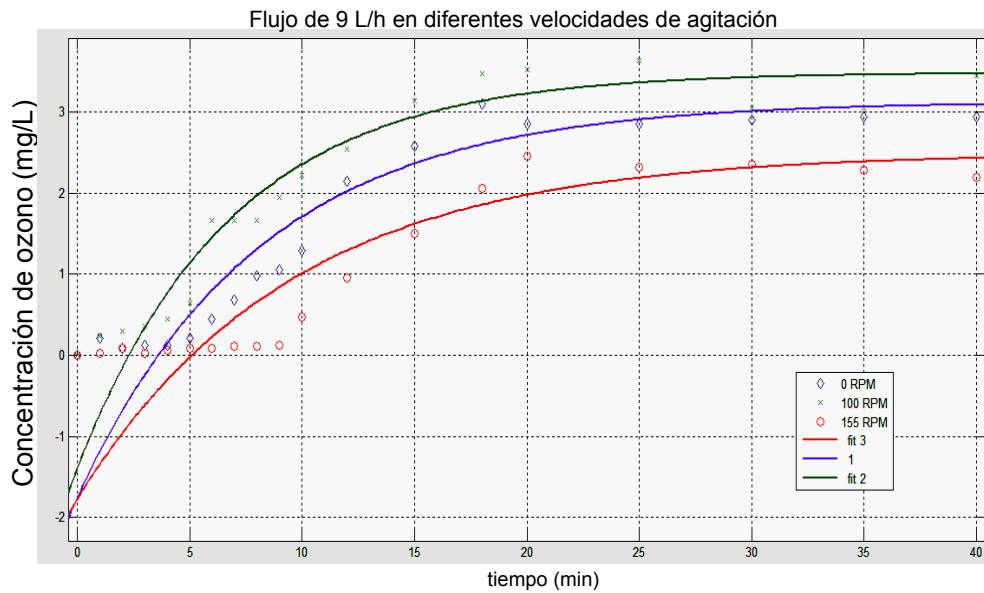


Figura 6 – Curva ajustada a los datos experimentales del ozono disuelto en la solución, en función del tiempo de ozonización. Flujo volumétrico 9 L/h. pH=3,7. T = 25°C.

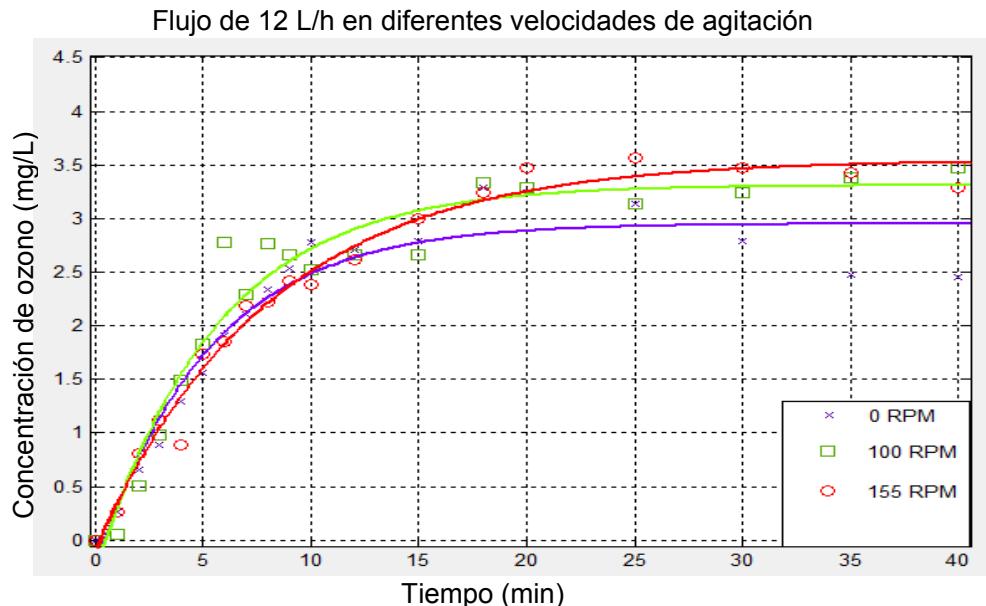


Figura 7 – Curva ajustada a los datos experimentales del ozono disuelto en la solución, en función del tiempo de ozonización. Flujo volumétrico 12 L/h. pH=3,7. T = 25°C.

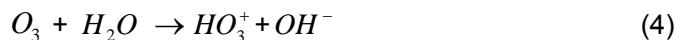
2.- Transferencia de masa de ozono gas-líquido

La transferencia de ozono de la fase gaseosa para fase líquida es un proceso limitante en la utilización de este gas como agente oxidante, considerando que las concentraciones en ambas fases son homogéneas, con excepción de la interface gas-líquido. Para determinar el coeficiente de transferencia de masa ($K_L a$) es necesario calcular el balance de masa en la fase limitante (líquida). El balance de masa está dada por la siguiente ecuación:

$$dC_L/dt = K_L a (C_L^{\text{sat}} - C_L) - K_d C_L \quad (3)$$

Donde $K_L a$ es el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en la fase líquida, C_L^{sat} es la concentración de saturación de ozono en el líquido, C_L es la concentración de ozono en la solución, K_d es la constante cinética de autodecomposición de ozono, t es el tiempo de ozonización.

Bajo estas condiciones hidrodinámicas, isotérmicas y pH constantes, K_d y $K_L a$ son constantes; con intención de eliminar el K_d , los experimentos fueron realizados en pH acido, de ese modo la descomposición de ozono es mínima, ya que es iniciada con iones OH^- , de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Sobre tales condiciones, la ecuación 3 es integrada, resultando:

$$K_L a \times t = \ln(C_L^{\text{sat}} / (C_L^{\text{sat}} - C_L)) \quad (8)$$

La concentración de ozono disuelto en el líquido en función de los diferentes tiempos de ozonización (Figura 6 y 7) presenta un comportamiento exponencial, siendo descrito por la ecuación 9

$$C_{\text{O}_3} = a \times \exp(-b \times t) + c \quad (9)$$

Donde C_{O_3} es la concentración de ozono; t es el tiempo; y a , b y c son coeficientes de la ecuación.

En la tabla 2 se presenta los valores de los coeficientes a , b y c , así como los coeficientes de correlación R^2 .

Tabla 2 – valores de los coeficientes a , b y c , coeficiente de correlación R^2 para cada configuración experimental de ozonización.

	Flujo de O_2 (9 L/h)			Flujo de O_2 (12 L/h)		
	0 rpm	100 rpm	155 rpm	0 rpm	100 rpm	155 rpm
A	-4,884	-4,88	-4,266	-3,225	-3,629	-3,644
B	0,1238	0,1461	0,1057	0,193	0,1814	0,1256
C	3,127	3,488	2,493	2,953	3,312	3,548
R^2	0,8707	0,894	0,7832	0,9355	0,9485	0,9805

Para calcular los valores de $k_L a$, fueron substituidos los datos encontrados a partir de las ecuaciones 8 y 9, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 3, el coeficiente c de la ecuación 9 corresponde a la concentración de saturación de ozono.

Tabla 1 – Valores de $k_L a$ para diferentes configuraciones experimentales

Agitación del sistema (rpm)	Flujo de O ₂ (9 L/h) $k_L a$	Flujo de O ₂ (12 L/h) $k_L a$
0	0,12	0,19
100	0,15	0,18
155	0,11	0,13

3.- Cinética de ozonización del Paraquat

En la oxidación del Paraquat vía ozonización directa, ocurren dos procesos; el primero vía ataque del ozono molecular e o segundo a través del radical OH⁻ generado en el medio acuoso debido a la descomposición del ozono. En condiciones acidas, las reacciones siguen una cinética de primera orden con respecto a las concentraciones de ozono del Paraquat, por este motivo el proceso a través del ataque del radical OH⁻ puede pasarse por alto en el mecanismo de reacción.

Los experimentos fueron realizados con un pH = 3,7. Así el mecanismo de reacción propuesto para la degradación del Paraquat será dada vía ataque directo del ozono molecular, por lo cual la velocidad de reacción es simplificada de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k_d C_P C_{O_3} \quad (10)$$

En la ozonización, la concentración de ozono alcanza un valor máximo y estacionario. Si la ecuación 10 es aplicada a un tiempo igual o mayor que el necesario para que el ozono alcance su concentración estacionaria ($C_{O_3}^{sat}$), entonces la ozonización del Paraquat sigue una reacción de Seudo-primer orden:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k'_d C_P \quad (11)$$

Donde $k'_d = k_d C_{O_3}^{sat}$

El valor estimado para la constante de reacción de degradación del Paraquat vía ataque directo del ozono molecular es de 1,42 M⁻¹S⁻¹ para las condiciones operacionales obtenidas experimentalmente (pH=3,7; 100 RPM; 9L/h).

Conclusiones

1. La transferencia de ozono de la fase gaseosa para la fase liquida es afectada significativamente por el flujo de alimentación del gas, donde a menor flujo, mayor es la transferencia de ozono.
2. Se observó que a pHs mayores que 3,7 la concentración de ozono en la fase liquida disminuye considerablemente.

3. Se determinó que la velocidad rotacional influye significativamente en el proceso de ozonización, para valores mayores o menores de 100 RPM.
4. El pH no afecta el comportamiento de la curva de calibración del Paraquat.
5. La ozonización del Paraquat sigue una cinética de pseudo-primera orden. En medio ácido, la eliminación del Paraquat es dominada principalmente por oxidación directa por el ozono molecular, mientras que en condiciones alcalinas ocurre la oxidación indirecta por medio de los radicales de hidroxilo.
6. Al ser el ozono usualmente rápido y eficiente para el Paraquat, se tiene que realizar un análisis cuidadoso de los productos de degradación para evaluar la ganancia total del proceso en relación con la degradación de los compuestos originales y la formación de productos potencialmente dañinos.

BIBLIOGRAFÍA

1. BARBASH, J.E., THELIN, G.P., KOLPIN, D.W.; GILLIO, R.J. Major herbicides in ground water: Results from the national water-quality assessment. *J. Environ. Qual.*, v.30, n.3, p.831-845, 2001.
2. ANVISA, controlando agrotóxicos nos alimentos: O trabalho desenvolvido pela ANVISA, com as vigilâncias sanitárias dos estados do AC, ES, GO, MG, MS, PA, PE, PR, RJ, RS, SC, SP, TO, a FIOCRUZ/INCQS e os laboratórios IAL/SP, ION/FUNED, LACEN/PR E ITEP/PE. Relatório de atividades 2001-2004. Brasília 2005. (MANAHAN, 1994).
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Acesso em 3/11/2009.
- ANVISA, Sistema de informações sobre Agrotóxicos (ANVISA) Relatório do Agrotóxico. http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp?iVarAux=1&MarcaCod=810 Acesso em: 08/11/2009.
3. DOMBECK, T., DOLAN, E., SCHULTZ, J., KLARUP, D., Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environmental Pollution* 111 (2001) 21-27.
4. KIPOPOULOU, A.M., ZOUBOULIS, A., SAMARA, C., KOUIMTZIS, T., The fate of lindane in the conventional activated sludge treatment process, *Chemosphere* 55 (2004) 81-91.
5. Meunier, L., Canonica, S., von Gunten, U., 2006. Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Res.*, 1864–1876.
6. J. HOIGNE and H. BADERader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983), pp. 173–188.
7. Huston, P.L., Pignatello, J.J., 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 33, 1238–1246.
8. KUNZ, A., FREIRE, R.S., ROHWEDDER, J.J.R., DURAN, N., MANSILLA, H., RODRIGUEZ, J., 1999. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Química Nova*, 22(3), 425-428.
9. ANOTAI, J., Wuttipong, R., Visvanathan, C., 2007. Oxidation and detoxification of pentachlorophenol in aqueous phase by ozonation. *J. Environ. Manag.* 85 345–349.
10. RIBANI, M., et al. Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole, *Journal of Chromatography A*, v. 1156, p. 201-205, 2007.
11. LANDEIRO, Rafaela. Dissertação de mestrado: Estudo Experimental da Cinética e Transferência de Massa do Processo de Ozonização da Atrazina. Puc-rio. 2009