

00582
10.
2E



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTROL QUIMICO Y ELECTROQUIMICO
DE ALGUNAS REACCIONES DE
TRANSFORMACION DEL METILPARATION
EN MEDIO ACUOSO

T E S I S

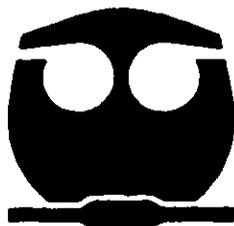
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A:

JOSE ANTONIO MANZANILLA CANO



MEXICO, D. F. CIUDAD UNIVERSITARIA

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN.

274652



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Lupita y Eric, por todo lo que significan para mí

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Yucatán y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

A la ANUIES, por las becas otorgadas mediante los programas SUPERA (Folio B94-0662) y PROMEP (Folio UADY-5).

A los integrantes del Comité Tutoral y del Sínodo, por sus valiosos comentarios y sugerencias que quedaron plasmados en el escrito final.

Un agradecimiento muy especial a los Dres. Octavio Reyes Salas y Manuel Barceló Quintal, por todo el tiempo y paciencia invertidos en mí.

A mi esposa Lupita, por todo el apoyo moral, artístico y logístico.

A todos, quienes de una u otra forma aportaron su grano de arena para que este trabajo se pudiera realizar y culminar.

**Para este trabajo fungió como tutor del doctorante:
la Dra. Luz Elena Vera Ávila
y el Comité Tutorial estuvo formado por :
El Dr. Eugenio Octavio Reyes Salas, quien fue Director de la tesis
y por los doctores Manuel Hernán Barceló Quintal y Josefina de Gyves Marciniack**

**Esta tesis se presenta ante
el siguiente jurado:**

Presidente:	Dr. Rafael Villalobos Pietrini (CCA)
Primer Vocal:	Dra. Josefina de Gyves Marciniak
Segundo Vocal:	Dr. Julio Flores Rodríguez (UAM A)
Tercer Vocal:	Dra. Laura Escobar (FM)
Secretario:	Dr. Manuel Barceló Quintal
Primer Suplente:	Dra. María Antonia Dosal Gómez
Segundo Suplente:	Dra. Luisa Flores Vélez (FCQ UASLP)

ÍNDICE

	Página
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	3
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	5
I.1 Generalidades.....	5
I.2 Antecedentes.....	7
I.2.1 Métodos de análisis.....	7
I.2.2 Hidrólisis química del metilparatión.....	8
I.2.3 Reducción electroquímica del metilparatión.....	17
I.2.4 Fotodegradación del metilparatión.....	25
JUSTIFICACIÓN.....	30
PROPUESTA DE TRABAJO: OBJETIVOS Y METAS.....	32
MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
CAPÍTULO II: HIDRÓLISIS QUÍMICA DEL METILPARATIÓ.....	39
II.1 Estudio espectrofotométrico del metilparatión y del paranitrofenol.....	39
II.1.1 Efecto del pH sobre los espectros de absorción del metilparatión y del paranitrofenol.....	39
II.1.2 Intervalo de linealidad absorbancia-concentración para los compuestos estudiados	43
II.1.3 Determinación espectrofotométrica simultánea de metilparatión y paranitrofenol...	45
II.2 Estudio espectrofotométrico de la hidrólisis química del metilparatión en medio acuoso básico.....	48
II.2.1 Cinética de la hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 y 30°C.....	48
II.2.2 Influencia del pH sobre la cinética de la hidrólisis básica del metilparatión.....	59
II.2.3 Cinética a diferentes temperaturas.....	62
II.3 Estudio polarográfico de la hidrólisis del metilparatión.....	66
II.4 Conclusiones.....	73
CAPÍTULO III: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL METILPARATIÓ.....	75
III.1 Estudio voltamperométrico del metilparatión.....	75

III.1.1	Estudio polarográfico del metilparatión.....	75
III.1.2	Voltamperometría de barrido lineal con electrodos sólidos.....	78
III.1.3	Limitación de la corriente por la difusión.....	80
III.2	Influencia del pH sobre el potencial de reducción del metilparatión en soluciones amortiguadas y no amortiguadas.....	82
III.3	Voltamperometría cíclica del metilparatión.....	90
III.4	Estudio culombimétrico a potencial impuesto constante.....	93
III.5	Análisis espectroscópico de los productos de electrólisis del metilparatión.....	98
III.6	Interacción química del metilparatión con Hg(II) y Cu(II).....	107
III.7	Esquemas de reducción del metilparatión.....	115
III.8	Conclusiones.....	122
CAPÍTULO IV: FOTODEGRADACIÓN DEL METILPARATIÓN.....		125
IV.1	Influencia del oxígeno atmosférico.....	126
IV.1.1	Ausencia de oxígeno atmosférico.....	126
IV.1.2	Presencia de oxígeno atmosférico.....	129
IV.2	Influencia de la concentración del metilparatión.....	133
IV.3	Influencia del mercurio metálico.....	137
IV.4	Influencia del TiO ₂	139
IV.5	Identificación de los productos de fotólisis del metilparatión.....	143
IV.6	Conclusiones.....	146
CONCLUSIONES GENERALES.....		147
PERSPECTIVAS.....		152
ANEXO A.....		155
A.1	Reacciones de transformación de plaguicidas organofosforados.....	155
A.1.1	Hidrólisis química.....	156
A.1.2	Reducción electroquímica.....	157
A.1.3	Fotodegradación.....	158
ANEXO B.....		163
B.1	Estudio polarográfico del paranitrofenol.....	163
ANEXO C.....		171

C.1	Espectro infrarrojo del metilparatión.....	172
C.2	Espectro infrarrojo del paranitrofenol.....	173
C.3	Espectro de masas del metilparatión.....	174
C.4	Espectro infrarrojo del p-aminofenol.....	175
C.5	Espectro de masas del producto ácido p-nitrobenzoico.....	176
C.6	Espectro infrarrojo de los productos de fotólisis.....	177
ANEXO D.....		179
D.1	Estudio espectrofotométrico en presencia de oxígeno molecular.....	179
D.2	Estudio espectrofotométrico en condiciones anaerobias.....	181
ANEXO E.....		183
E.1	Tratamiento por electrólisis.....	183
E.2	Tratamiento por hidrólisis química.....	184
E.3	Tratamiento por fotólisis.....	184
BIBLIOGRAFÍA.....		185



RESUMEN

Se estudiaron tres tipos de reacciones de la transformación del plaguicida organofosforado conocido como metilparatión (*ácido O,O-dimetil-O-(4-nitrofenil)fosforotioico*), en medio acuoso. Para seguir la evolución de las reacciones en el tiempo se emplearon los métodos de espectrofotometría ultravioleta-visible y polarografía. Los productos principales fueron identificados con apoyo de los métodos electroquímicos y espectroscópicos.

En primer lugar se estudió la cinética de la reacción de hidrólisis básica del metilparatión por espectrofotometría ultravioleta-visible, a varias temperaturas (0-50°C) y a diferentes valores de pH (8-12). Se encontraron las condiciones óptimas de pH y de longitud de onda para efectuar la determinación simultánea del metilparatión y uno de sus productos de hidrólisis, el paranitrofenol, en medio acuoso amortiguado. De acuerdo con el modelo matemático aplicado, los resultados experimentales de la cinética permitieron deducir que la reacción es de pseudoprimer orden y tiene una energía de activación (E_a) de 8.5 kcal/mol. El proceso de hidrólisis también se siguió con la polarografía diferencial de impulsos y la constante de velocidad de reacción resultó de igual magnitud a la estimada por espectrofotometría Uv-Vis.

El segundo tipo de reacción estudiada fue la reducción electroquímica del plaguicida. Se emplearon los métodos polarográficos de muestreo (PM), y diferencial de impulsos (PDI), voltamperometría cíclica (VC) y coulombimetría a potencial impuesto constante (CPIC). Se utilizaron soluciones acuosas amortiguadas (Britton-Robinson) y no amortiguadas en el intervalo de pH 1-13. Los resultados mostraron que, en función del pH, el plaguicida produce una o dos señales de reducción. El límite de detección ($3s$) del metilparatión por polarografía diferencial de impulsos fue de $(2.05 \pm 0.41) \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($5.4 \pm 1.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Los métodos electroquímicos de polarografía, voltamperometría y coulombimetría permitieron estudiar el comportamiento electroquímico del metilparatión.

Por último, se abordó la reacción de fotólisis. Se estudió la influencia de la concentración del plaguicida, del oxígeno atmosférico y de dos fotosensibilizadores, el mercurio metálico y el TiO_2 . Los resultados muestran que predominan dos productos, detectados con el método polarográfico. Con espectrofotometría ultravioleta-visible es posible seguir la desaparición del metilparatión, pero no la aparición de los productos de la

fotólisis, mientras que, con el método polarográfico, tanto el metilparatión como sus productos de fotólisis son electroactivos.

Se proponen metodologías de análisis del metilparatión, alternas a las cromatográficas ya existentes, basadas sobre todo en métodos electroquímicos.

Con base en las reacciones estudiadas, es posible poner a punto métodos de cuantificación y transformación del plaguicida en aguas de desecho, bajo ambiente químico controlado.

Los resultados del trabajo realizado favorecen una mejor comprensión de las diversas rutas de transformación del metilparatión en medio acuoso y permiten proponer los mecanismos de reacción correspondientes.

ABSTRACT

Three transformation reactions of an organophosphorus pesticide known as methylparathion (*O,O*-Dimethyl-*O*-(4-nitrophenyl)phosphorothioic acid), were studied in aqueous medium. The reactions were monitored by ultraviolet-visible absorption spectroscopy and polarography. The identification of the major products was carried out with electrochemical and spectroscopic data.

The first goal was the study of the hydrolysis of the methylparathion. The kinetics of alkaline hydrolysis of methylparathion was studied at different temperatures (0-50°C) in the pH range of 8-12 by ultraviolet-visible absorption spectroscopy. Optimum pH and wavelength conditions were defined to carry out the simultaneous determination of methylparathion and one of its hydrolysis product, paranitrophenol, in buffered aqueous medium. Based on the experimental data and the mathematical equation of the kinetics, a rate constant (*k*) of pseudo first-order and an activation energy (*E_a*) of 8.5 kcal/mol, were estimated. The hydrolysis was monitored with differential pulse polarography too, and the rate constant value was similar than Uv-Vis value.

The electrochemical reduction of the methylparathion was the second reaction studied. An electroanalytical study based on direct current (DCP) and differential pulse (DPP) polarography, cyclic voltammetry (CV) and coulometry is described for methylparathion, in buffered (Britton-Robinson) and unbuffered aqueous solutions in the pH range of 1-13. The results show that the pesticide produces a single step or two steps depending on the pH and the electrode. The average value for the limit of detection (3s) is $(2.05 \pm 0.41) \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($5.4 \pm 1.1 \mu\text{g L}^{-1}$) for DPP. The electrochemical behavior of methylparathion was interpreted according to the polarographic, voltammetric and coulometric data.

Finally, the photolysis of methylparathion was carried out. Effect of concentration of methylparathion, atmospheric oxygen, and two photosensitizers, Hg⁰ and TiO₂, were studied. The results show the presence of two major products detected by the polarographic method. Disappearance of methylparathion was monitored by ultraviolet spectroscopy, but not the appearance of the products of the photolysis.

Alternative electrochemical methodologies of analysis are proposed, based on the results of this work. These methodologies are different than the conventional chromatographic ones.

It is possible to improve monitoring and transformation methods of methylparathion in waste water with controlled chemical environment.

Reaction mechanisms and major products are proposed, this information is useful to understand the transformation routes (the fate) of the methylparathion in the environment, mainly in natural water deposits.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El conocimiento del comportamiento químico de los plaguicidas es de primordial importancia para predecir sus transformaciones en el ambiente, donde su uso inadecuado puede ocasionar daños a la flora y fauna (Gómez-Arroyo *et al.* 1985, 1987, 1988) y contaminar aire, suelo y agua (Alvarado *et al.* 1994).

Los científicos especializados en química y toxicología ambiental empezaron a estudiar los efectos de hidrocarburos organoclorados en los años sesentas y setentas. Con los resultados de sus trabajos se encontró que existen compuestos químicos persistentes con una movilidad ambiental importante.

Se crearon agencias de protección ambiental y se establecieron procesos de control ambiental apoyados en nuevas técnicas analíticas, lo que condujo a la prohibición o restricción de numerosos plaguicidas y se desencadenó el rápido desarrollo y la comercialización de los insecticidas, herbicidas y fungicidas más degradables (Burkhard y Ankley 1989).

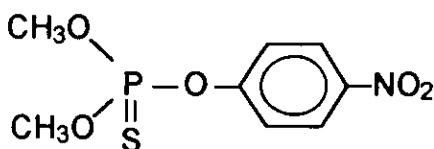
Los productos químicos que reemplazaron a los hidrocarburos organoclorados fueron compuestos organofosforados, carbamatos o piretroides que se degradan en el ambiente en semanas, días o aún horas. El resultado fue la reducción de residuos de plaguicidas en los alimentos, en la población y en el ambiente. Sin embargo, aún los plaguicidas degradables tienen inconvenientes, ya que algunos de los productos de transformación son más tóxicos y móviles en el ambiente que sus compuestos de origen.

Las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas y de sus productos de degradación determinan su movilidad y persistencia en el ambiente. Existen alrededor de 35 reacciones de transformación de los plaguicidas que se agrupan principalmente en los siguientes tipos: reducción, oxidación, hidrólisis, reagrupamiento, conjugación y otras (Coats 1993).

Se vislumbra que en el futuro continuará ampliamente el uso de los plaguicidas. Las cuestiones que hoy en día requieren respuestas se enfocan hacia su persistencia, sus mecanismos de degradación en el ambiente, la movilidad del plaguicida y la de sus productos de degradación, y finalmente a su interacción con compuestos químicos y organismos presentes.

I.2 Antecedentes

Actualmente el metilparatión es uno de los ésteres organofosforados (del grupo de los tiofosfatos) de uso común en diferentes países del mundo como plaguicida (US EPA 1989, Lentza-Rizos y Avramides 1991, Alvarado *et al.* 1994, Lacorte *et al.* 1995, Calumpang 1996, Sojo *et al.* 1997) e inclusive catalogado como precursor de armas químicas (Román y García 1997). El metilparatión tiene una estructura química (figura I.1) que presenta una alta reactividad. Sus productos dependen de las condiciones del medio en que se encuentre, como pH, temperatura, potencial redox, fuerza iónica, polaridad y la presencia de otras especies químicas.



$C_8H_{10}O_5NPS$

P.M.:263

Acido O,O-dimetil-O-(4-nitrofenil) fosforotioico
metilparatión

Figura I.1 Estructura química del metilparatión

A continuación se presentan resultados mencionados en la literatura en relación a los métodos de análisis empleados para la detección y/o cuantificación del metilparatión y de compuestos análogos. Esta información se ha agrupado de manera específica para resaltar los tres tipos de reacciones de transformación del metilparatión que consideramos las más importantes: hidrólisis química, reducción electroquímica y fotólisis.

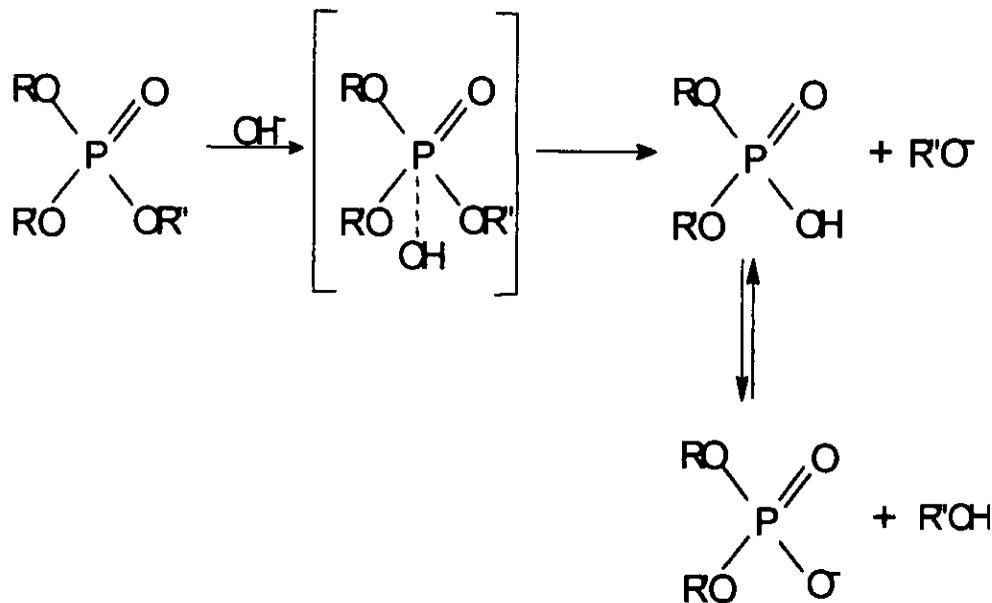
I.2.1 Métodos de análisis. En las principales revisiones bibliográficas (Chilwell y Hartley 1961, White-Stevens 1971, Ruzicka y Abbott 1973, Sherma 1991, Barceló 1991) se pone de manifiesto que desde hace varias décadas el análisis de los plaguicidas organofosforados

se realiza con diferentes métodos analíticos (volumetría, gravimetría, espectrofotometría, cromatografía, polarografía y actualmente con métodos acoplados).

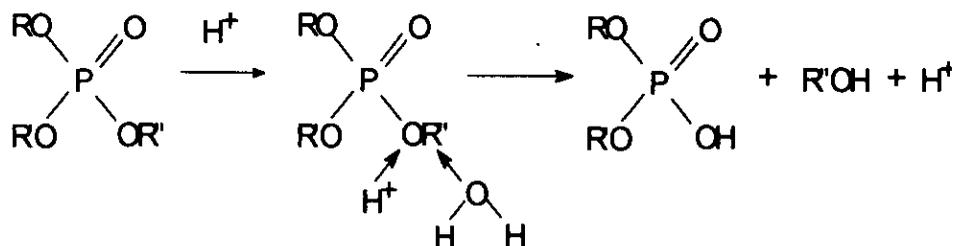
Los métodos cromatográficos son los que actualmente destacan a nivel mundial en este tipo de análisis (Everett y Rechnitz 1999). Dichos estudios se han enfocado preferentemente al análisis de residuos en los productos agrícolas (Smart 1980, Bailey *et al.* 1982, Clark *et al.* 1985, Heinonen-Tanski *et al.* 1985, Al-Samariee *et al.* 1988, Magalhães *et al.* 1989, Thier *et al.* 1989, Lentza-Rizos y Avramides 1991, McDowell *et al.* 1991, Carabias *et al.* 1992, Akiyama *et al.* 1998) y muestras ambientales (Shirasaka y Konno 1990, Kasatkina *et al.* 1992, Munch y Frebis 1992, Patil y Shingare 1993, Smith 1997), incluyendo métodos de extracción y purificación novedosos que faciliten el análisis cromatográfico (De la Vigne y Janchen 1990, Marvin y Brindle 1990, Di Cordia y Marchetti 1991, Johnson *et al.* 1991, García Pinto *et al.* 1992, Snyder *et al.* 1992, Burgeois *et al.* 1993, Forgács y Tibor 1995, Górecki *et al.* 1996, De la Colina *et al.* 1997, Sojo *et al.* 1997).

Otros métodos a los que se recurre para el análisis de estos plaguicidas son los espectrofotométricos en la región del ultravioleta-visible (Sastry y Vijaya 1986 y 1987, Raju y Gupta 1989, Shivhare *et al.* 1990, Spitzer *et al.* 1993) e infrarrojo (De Benzo *et al.* 1989) y los electroquímicos (Hernández-Méndez *et al.* 1990, Pospisil 1990, Palleschi *et al.* 1992, Saleh *et al.* 1993, Liu *et al.* 1993, Hernández *et al.* 1993, Mulchandani *et al.* 1998), aunque en menor grado.

1.2.2 Hidrólisis química del metilparatión. Eto (1974) y Primo y Carrasco (1976) destacan en sus obras la estructura molecular potencialmente hidrolizable de los insecticidas organofosforados, influyendo en la velocidad de la hidrólisis diversos factores. Entre otros, deben destacarse la influencia ejercida por los diversos sustituyentes que forman la molécula, la presencia de agentes catalizadores, el medio en que se encuentran, el pH y la temperatura. La hidrólisis puede ocurrir en medio alcalino ó ácido. La hidrólisis de los insecticidas organofosforados en medio alcalino se realiza por un ataque nucleofílico del ión OH^- sobre el fósforo según el siguiente mecanismo aceptado:



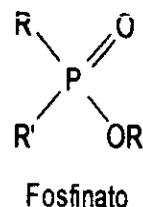
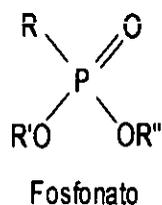
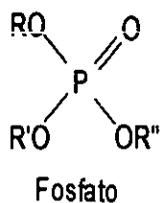
En medio ácido el mecanismo es el siguiente:



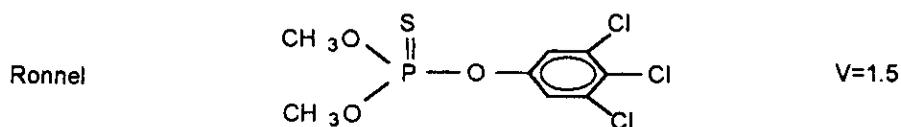
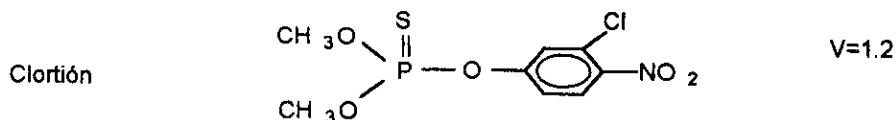
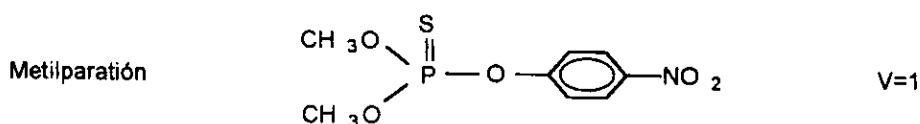
Debido a estos mecanismos, todos los factores que aumentan la polaridad positiva del fósforo favorecen la hidrólisis y viceversa. En el caso de los fosfotioatos, dado que el grupo $\text{S}^{\text{II-}}$ es menos electronegativo que el $\text{O}^{\text{II-}}$, la carga efectiva del fósforo es menor que en los fosfatos y como consecuencia, la hidrólisis es más difícil.

Se puede aplicar el mismo argumento a los fosfotiolatos, ya que el grupo $-\text{S-R}$ es menos electronegativo que el $-\text{O-R}$. Los sustituyentes electrofílicos tienden a atraer electrones y a aumentar el carácter electrofílico del átomo de fósforo, con lo que éste atraerá mejor el grupo OH^- hidrolizante, y la molécula será menos estable; esto favorece la

hidrólisis alcalina y dificulta la hidrólisis ácida. Por ello, la estabilidad en medio alcalino disminuye en el orden fosfato > fosfonato > fosfinato.



De manera análoga se ve el efecto de los sustituyentes en la estructura aromática de los tiofosfatos. Así, las velocidades de hidrólisis (v) del metilparatión, clortión y ronnel guardan la relación 1: 1.2 : 1.5.



La hidrólisis de los insecticidas tiofosfatos conduce generalmente a la formación de tiofosfatos ácidos de dialquilo y alcoholes; ejemplos de ellas son las del metilparatión, sumitión, clortión, dicaptón, diazinón, dursbán y otros tiofosfatos.

En estos trabajos de recopilación bibliográfica se proporciona información general sobre la hidrólisis química en medio alcalino del metilparatión; Eto (1974) y Primo y Carrasco (1976) realzan la importancia del sustituyente metilo en el éster sobre la velocidad de hidrólisis del plaguicida, en comparación con plaguicidas de estructura química similar, y plantean el mecanismo general de la hidrólisis de los plaguicidas organofosforados en

medio acuoso. Sin embargo, no se proporcionan datos de las constantes de velocidad, no se especifica el pH de trabajo, ni el efecto de la temperatura, tampoco se mencionan los métodos de detección y/o cuantificación de los compuestos involucrados en la reacción de hidrólisis. En conclusión, la información proporcionada es escasa y vaga, poco útil para aplicarla a un plaguicida específico, por ejemplo, el metilparatión.

Ruzicka *et al.* (1967) siguieron con cromatografía la hidrólisis química de varios plaguicidas, incluyendo al metilparatión. El estudio se realizó en una mezcla de etanol-solución acuosa pH 6 (20:80) a 70°C. Todos los plaguicidas examinados se degradaron siguiendo el modelo de una reacción de pseudo primer orden. Los valores de tiempos de vida media (en horas) para algunos de los plaguicidas estudiados fueron: metilparatión (8.4), paratión (43), S-metildemetón (7.6), S-demetón (18). La diferencia estructural entre el metilparatión y el paratión es la sustitución de grupos metilo por etilo en el éster tiofosfato; esta situación es similar para el S-metildemetón y el S-demetón. Se demostró así que el sustituyente en el éster tiofosfato incide fuertemente en la velocidad de hidrólisis de estos plaguicidas. De manera análoga se detectó que la sustitución del enlace P=S por P=O resultó en una mayor velocidad de hidrólisis: el paratión (con enlace P=S) presentó un tiempo de vida media de 43 horas en comparación con su derivado oxigenado, el paraoxon (tiempo de vida media de 28 horas). Ruzicka y sus colaboradores también realizaron el estudio a 20°C, en el mismo disolvente, pero sólo proporcionan tiempos de vida media para O-forato, diclorvos y forato. La investigación de Ruzicka *et al.* (1967) coincide con la información proporcionada por Eto (1974) y Primo y Carrasco (1976), en relación a la importancia de los sustituyentes sobre la velocidad de reacción, pero no se mencionan datos sobre la constante de velocidad, el efecto del pH y de la temperatura sobre la hidrólisis del metilparatión; por tanto, la información dada para el metilparatión es útil sólo en las condiciones empleadas en el estudio.

En un trabajo más reciente, Badawy y El-Dib (1984) abordaron la hidrólisis del metilparatión en agua marina, en agua dulce y en salmuera, en un intervalo de pH de 5 a 8.5. En el agua de mar los tiempos de vida media oscilaron entre 301 y 38 días, dependiendo del pH; para agua dulce y salmuera, los tiempos de vida media fueron de 154-16 y 277-23 días, respectivamente. Se encontró que la hidrólisis del metilparatión procede como una reacción de pseudo primer orden. Los valores encontrados de la constante de

velocidad k y los tiempos de vida media en el intervalo de pH de la investigación indicaron la estabilidad relativa del metilparatión en soluciones acuáticas ácidas y neutras. Sin embargo, el insecticida fue más sensible a los iones hidróxido a pH 8.5, que prevalece bajo condiciones naturales, ya que la velocidad de hidrólisis se incrementó. Badawy y El-Dib también evaluaron la energía de activación de la hidrólisis del metilparatión a pH 11, encontrando un valor de 9.9 kCal/mol. El estudio lo realizaron a 20, 30 y 40°C. En todos los casos la velocidad de hidrólisis se determinó midiendo la concentración residual de metilparatión a varios intervalos de tiempo, con cromatografía de gases.

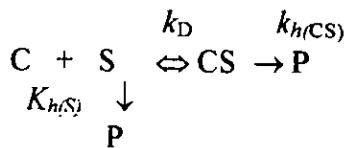
Como puede verse, no hay un conocimiento de la composición real de las matrices empleadas en el estudio, por lo que los resultados generados son en cierta forma empíricos, ya que no se considera la reproducibilidad de las muestras de agua naturales, ni la participación de otras reacciones en la degradación del plaguicida. No se mencionan los productos de la hidrólisis, ni se establece si hay o no diferencias en el mecanismo de la hidrólisis, ya que se realizó el estudio en medio ácido y en medio básico, y de acuerdo a Eto (1974) y Primo y Carrasco (1976) los mecanismos aceptados, y por tanto los productos, son diferentes. Tampoco justifican el hecho de que la mayor parte del estudio lo realizaron en el intervalo de pH 5 – 8.5, y posteriormente calcularon la energía de activación de la hidrólisis a pH 11 en medio acuoso, sin especificar que tipo de agua emplearon. Por tanto, puede decirse que las constantes de velocidad calculadas son condicionales (a la composición química de las aguas estudiadas) y no pueden emplearse con plena confianza como referencia para estudios posteriores.

Spitzer *et al.* (1993) examinaron la adsorción del metilparatión sobre carbón activado y sobre polímeros adsorbentes, así como la etapa de desorción mediante hidrólisis básica, a pH 11.7. Las constantes de reacción (k') encontradas en soluciones del metilparatión a 20, 30 y 40°C fueron 9.1, 19 y 42 x 10⁻³ min⁻¹, respectivamente, que comparadas con los valores de k' en los adsorbentes fueron mayores en todos los casos. La energía de activación calculada por Spitzer *et al.* fue de 58.2 kJ/mol (13.9 kCal/mol). Se siguió la aparición del producto de la hidrólisis, el p-nitrofenol, con espectrofotometría en la región del visible, a 400 nm. Las absortividades milimolares (L/(mmol.cm)) establecidas por los autores fueron las siguientes: para el metilparatión, 9.43 ($\lambda = 276.5$ nm), para el p-nitrofenol no disociado, 9.98 ($\lambda = 317$ nm) y para el p-nitrofenol disociado 17.98 ($\lambda = 400$

nitrofenol no disociado, 9.98 ($\lambda = 317$ nm) y para el p-nitrofenol disociado 17.98 ($\lambda = 400$ nm). El estudio de la hidrólisis se presenta de manera complementaria, por lo que los resultados dados son útiles para el procedimiento de adsorción descrito, pero sin aportar más datos al respecto, ni generar mayor discusión en relación al efecto del pH, del orden de reacción, de los productos de la hidrólisis o del método de detección empleado.

Los estudios anteriormente presentados abordaron la reacción de hidrólisis del metilparatión en presencia de reacciones secundarias, que de hecho, salvo en el trabajo realizado por Spitzer *et al.* existieron factores adicionales presentes en el disolvente: etanol, otras especies químicas no especificadas y posiblemente microorganismos (Ruzicka *et al.* 1967), cloruros en alta concentración y microorganismos (Badawy y El-Dib 1984). En la mayoría de estos trabajos se siguió la desaparición del metilparatión y no se especificó como se calcularon los tiempos de vida media mencionados, si a partir de la variable experimental medida o de la concentración del plaguicida (lo que sería equivalente para una reacción de primer orden, si la relación entre la concentración y la variable experimental es lineal). Se observa una dispersión de datos experimentales, ya que se trabaja en diferentes condiciones de temperatura, de disolventes y de acidez. En ningún caso se realizó un estudio sistemático para el estudio de la hidrólisis en función del pH, ni se estudió el efecto de otras especies presentes que pudieran afectar la velocidad de reacción evaluada. Por otra parte, se presupone que se tomaron alícuotas durante la hidrólisis y no se sabe si se inhibió el progreso de la reacción de hidrólisis, o si se estableció un error sistemático inherente a la medición. Si se requirió de un proceso de extracción posterior a la toma de la alícuota, esto implicaría que este factor también habrá influido en los valores de k' y $t_{1/2}$ mencionados.

En otros trabajos donde también se ha investigado la hidrólisis del metilparatión, se consideró el efecto de una especie química adicional al agente nucleofílico. En este contexto, Kamiya y Nakamura (1994) evaluaron la inhibición de la hidrólisis alcalina del metilparatión y otros plaguicidas organofosforados mediante la formación de complejos de inclusión con β -ciclodextrinas y sus derivados metilados. Se propuso un mecanismo de reacción para la hidrólisis de los ésteres organofosforados que considera la formación de complejos de inclusión 1:1 con las ciclodextrinas, de acuerdo al modelo aceptado para la catálisis enzimática:



En este caso C representa las ciclodextrinas, S el plaguicida, CS el complejo de inclusión plaguicida-ciclodextrina, P los productos de hidrólisis, k_D la constante de disociación del complejo, $k_{h(\text{CS})}$ la constante de velocidad de primer orden para la hidrólisis del plaguicida complejo y $k_{h(S)}$ la constante de velocidad de primer orden para la hidrólisis del plaguicida libre. Además, la magnitud de estas constantes de velocidad dependen de la concentración del ion hidróxido. Basados en este modelo, Kamiya y Nakamura estimaron los valores de las velocidades de reacción siguiendo la absorción a 410 nm de los aniones fenolatos liberados. Las reacciones de hidrólisis se efectuaron en soluciones acuosas en un intervalo muy reducido de pH, que contenían hidróxido de sodio 0.1 a 0.5 M (pH estimado de 13 a 13.7). Los valores de $k_{h(\text{CS})}$, $k_{h(S)}$ y k_D para el metilparatión fueron de $0.087 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $0.467 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Lartiges y Garrigues (1995) y Lacorte *et al.* (1995) estudiaron la cinética de degradación de una mezcla de plaguicidas en agua, para estimar cuáles factores eran predominantes entre los tres procesos de degradación propuestos: química (hidrólisis), biológica y fotoquímica. Se emplearon para el estudio, cuatro diferentes tipos de agua: ultrapura, de río, de río filtrada y de mar. Los valores de tiempos de vida media, constantes de reacción y energías de activación encontrados por Lartiges y Garrigues, correspondieron al proceso global de degradación de los plaguicidas, o sea, la constante de reacción evaluada para la degradación del metilparatión en agua ultrapura, representó una reacción global que incluye las constantes de reacción parciales para los diferentes procesos mencionados: degradación química (hidrólisis), biológica y fotoquímica. Se concluyó que es difícil predecir la persistencia de los plaguicidas organofosforados en el ambiente y que existe la necesidad de estandarizar los experimentos para comparar los resultados de diferentes laboratorios, como se ha hecho para estudios de biodegradabilidad.

En este mismo grupo de reacciones, Zeinali y Torrents (1998) estudiaron la hidrólisis del metilparatión en presencia de sales de mercurio (II) en un intervalo reducido de pH ácido (3.5 – 5.5) en medio acuoso. Siguió la desaparición del metilparatión y la

aparición del paranitrofenolato por cromatografía de líquidos de alta resolución. Debido a la velocidad de hidrólisis extremadamente rápida se adicionó EDTA a las muestras para complejar el mercurio(II) e inhibir el avance de la hidrólisis durante el análisis cromatográfico. La velocidad de reacción la expresaron con la siguiente relación:

$$-d[\text{MP}]/dt = [\alpha(\text{Hg}^{2+})k_1 + \alpha(\text{HgOH}^+)k_2 + \alpha(\text{Hg}(\text{OH})_2)k_3] [\text{Hg}(\text{II})][\text{MP}]$$

La constante de segundo orden global la expresaron como:

$$k_{\text{obs}} = \alpha(\text{Hg}^{2+}) k_1 + \alpha(\text{HgOH}^+)k_2 + \alpha(\text{Hg}(\text{OH})_2)k_3$$

A valores de pH inferiores a 4.5, la reacción transcurrió tan rápida que no se pudo calcular con exactitud el valor de k_{obs} . A valores de pH superiores a 6 el efecto catalítico fue muy pequeño para ser medido. Las constantes de velocidad de segundo orden determinadas fueron:

$$k_1 = 5023 \pm 210 (\text{Ms})^{-1}, k_2 = 50 \pm 22 (\text{Ms})^{-1} \text{ y } k_3 = 0 \pm 0 (\text{Ms})^{-1}$$

Por lo tanto la velocidad máxima se observó a valores de pH más bajos, donde la especie metálica es más electrofílica (afinidad por el azufre del plaguicida) que nucleofílica (afinidad por el fósforo del plaguicida).

En todos los casos anteriores se evaluaron constantes de velocidad globales, ya sea a pH muy básico, neutro o muy ácido, en presencia de una o varias reacciones secundarias. Aún cuando se mencionan aspectos interesantes de la degradación del metilparatión, no existe información de la hidrólisis en ausencia de reacciones secundarias y no se da un panorama amplio del efecto del pH sobre la velocidad de hidrólisis del plaguicida en medio acuoso.

Un tercer grupo de investigaciones relacionadas con la hidrólisis de plaguicidas organofosforados, la aborda como un proceso de preparación de la muestra ó de selectividad incluida en el establecimiento de una metodología de análisis de un plaguicida específico, pero sin ser el tema principal de la investigación. Tales casos se mencionan brevemente a continuación. Ketelaar y Hellingman (1951) determinaron paratión y metilparatión por espectrofotometría en mezclas de dimetilamina-alcohol isopropílico-benzeno. Hjelt y Mukula (1958) analizaron paratión y paranitrofenol en alcohol etílico al 94%. Desmarchelier (1988) estudió indirectamente varios plaguicidas organofosforados, entre ellos metilazinfos, clorpirifos y malatión, haciendo reaccionar los productos de hidrólisis, ácidos dialquilsforotioicos y dialquilsforoditioicos con ácido iodoacético.

Smyth y Osteryoung (1978) cuantificaron paratión y paraoxon en mezclas acuosas con polarografía diferencial de impulsos, en condiciones en las que el paraoxon se hidrolizó pero no el paratión. Hernández-Méndez *et al.* (1986) detectaron simultáneamente paratión y paraoxon con polarografía de impulsos, hidrolizando catalíticamente el paratión en presencia de Pd(II). Hernández-Méndez *et al.* (1990) estudiaron la hidrólisis de paraoxon en sistemas de flujo para desarrollar un método en el que se determinó p-nitrofenol (producto de la hidrólisis) por amperometría oxidativa. Este método permitió el análisis del paraoxon en presencia del paratión.

En ninguno de estos trabajos se abordó de manera sistemática el estudio de las condiciones de hidrólisis, sino que se hizo hincapié en la posibilidad de detectar y cuantificar los productos de la hidrólisis; estos métodos se basaron principalmente en que los plaguicidas estudiados presentan diferentes velocidades de hidrólisis y en función del tiempo, pueden determinarse selectivamente.

1.2.3 Reducción electroquímica del metilparatión

Los métodos electroquímicos se emplean actualmente con más frecuencia como métodos alternativos para la determinación de plaguicidas organofosforados en muestras de importancia ambiental, debido a que muchos de estos compuestos son inestables bajo las condiciones empleadas en cromatografía de gases (Smyth y Smyth, 1987).

El primer reporte que se tiene sobre el estudio electroquímico del metilparatión se remonta a 1964, cuando P. Nagniot estudió 24 ésteres fosfóricos, incluyendo al paratión y al metilparatión, con oscilopolarografía. El estudio se realizó en mezclas acuosas al 50% con tres disolventes diferentes: etanol, metanol y acetona y se emplearon como electrolitos soporte NaOH, HCl y KCl 0.2 M. La característica más interesante observada en este estudio fue la intensa adsorción de la mayoría de los compuestos a la superficie del electrodo de gotas de mercurio. La intensidad de la adsorción varió de un compuesto a otro, pero el resultado siempre fue una ganancia en la sensibilidad con respecto a las señales obtenidas en régimen de difusión normal. La presencia de los enlaces P=S ó P-S, pareció ser indispensable para la aparición de los picos de adsorción, como se observó para los fosforotionatos, fosforotiolatos y fosforoditionatos. La estabilidad de las señales detectadas varió fuertemente de un compuesto a otro. El pico del paratión obtenido en NaOH fue estable, permaneció sin cambio durante al menos tres días. De una manera general, la modificación de los polarogramas de los ésteres en función del tiempo fue menos evidente en HCl y KCl con respecto al NaOH. El metilparatión y el paratión se estudiaron en las mezclas de agua-metanol (1:1) y presentaron señales en KCl y NaOH, pero no en HCl. El paratión presentó una señal de adsorción tanto en NaOH como en KCl y no presentó señal en HCl, los potenciales de pico fueron - 0.28 y - 0.72 V, respectivamente (contra una referencia de calomel saturado). En los mismos medios, el metilparatión presentó dos señales de adsorción a - 0.30 y - 0.67 V en KCl y a - 0.73 y - 1.56 V en NaOH y tampoco resultó electroactivo en el HCl. El autor menciona que los límites de sensibilidad encontrados en NaOH fueron de 0.14×10^{-6} M para el paratión y de 0.5×10^{-6} M (130 µg/L) para el metilparatión. Nagniot comentó que su trabajo fue un estudio preliminar donde presentó las características oscilopolarográficas de varios plaguicidas organofosforados, sin abundar en detalles. En este trabajo se menciona que el metilparatión presenta dos señales de reducción pero no se comenta acerca de los

productos de la electrólisis, ni del número de electrones, así como tampoco acerca de la influencia del pH sobre las señales de reducción.

En 1974 se aceptó como método confirmatorio de residuos de plaguicidas organofosforados en el AOAC el trabajo propuesto por Gajan (1969). Se empleó como método de análisis la polarografía oscilopolarográfica de barrido simple para analizar diazinon, malatión, metilparatión y paratión. El electrolito soporte empleado fue una mezcla de acetona-solución amortiguadora pH 4.8 de AcOH/AcONa (1:1). El potencial de pico registrado para el metilparatión y el paratión fue de -0.68 ± 0.05 V medido contra una piscina de mercurio y de -0.70 ± 0.05 empleando como referencia un alambre de plata. El límite de cuantificación encontrado fue de 0.01 ppm (10 $\mu\text{g/L}$). En este trabajo se menciona sólo una señal de reducción del metilparatión, tampoco se menciona la influencia del pH sobre las reacciones electroquímicas, ni se comenta sobre los productos de la electrólisis.

En la década de los setenta, Kheifets *et al.* (1976) determinaron Zn, Cd y metilparatión en agua de río con oscilopolarografía diferencial; el electrolito fue KCl 0.05 M. En cada caso, la relación entre la corriente máxima y la concentración fue lineal. La sensibilidad del método propuesto, aún sin una etapa de preconcentración preliminar, fue superior por uno o dos órdenes de magnitud en comparación con procedimientos de polarografía clásica y oscilopolarografía, mencionados en trabajos anteriores.

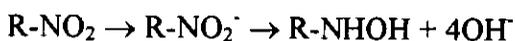
En las investigaciones de Nagniot, Gajan y Kheifets se empleó como método de análisis cuantitativo la oscilopolarografía, pero en relación al comportamiento cualitativo del metilparatión no se comentan aspectos adicionales sobre las señales polarográficas, es decir, no se menciona nada acerca del número de electrones intercambiados en los procesos de reducción, de la reversibilidad de las señales, del mecanismo de reacción y los productos generados, de la influencia del pH en las reacciones electroquímicas.

Smyth y Osteryoung (1978) presentaron el comportamiento polarográfico del paratión y de sus metabolitos mayoritarios (p-nitrofenol y paraoxon), además de otros plaguicidas que contienen nitrógeno, entre ellos el metilparatión. Emplearon como método de análisis la polarografía diferencial de impulsos que presentó una elevada sensibilidad para los plaguicidas estudiados. Además evaluaron el efecto del pH y de diferentes electrolitos soporte sobre las señales polarográficas de los compuestos. Se

calcularon dos valores de pKa para el paratión y sus análogos. Mencionaron que el metilparatión, el paraoxon y el EPN (O-etil-O-p-nitrofenil-fosfonotiato) presentaron un comportamiento similar al del paratión. Los valores de pKa obtenidos de las gráficas del potencial de pico (E_p) = $f(\text{pH})$, se relacionan con el pH al cual el intermediario hidroxilamino, producto de la reducción electroquímica del grupo nitro, ya no se protona más y no se reduce hasta la amina. Hasta este valor de pH (5.2) se observaron dos ondas correspondientes a los siguientes procesos:

- 1) $\text{R-NO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{R-NHOH} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{R-NHOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{R-NHOH}_2^+$
- 2) $\text{R-NHOH}_2^+ + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$

También se observó un cambio de pendiente en la gráfica $E_p = f(\text{pH})$ a valores superiores de pH 9, donde el proceso fue independiente del pH y asociado al mecanismo siguiente:



Las ondas mejor definidas para propósitos analíticos fueron obtenidos para $\text{pH} < 5.2$ (pKa_1) y en el intervalo de pH 9-12. Aunque se observaron pequeñas diferencias en los valores de E_p del paratión, paraoxon, metilparatión y EPN, no se pudieron emplear para el análisis cuantitativo de mezclas de dichos compuestos. Con el método descrito determinaron concentraciones de los plaguicidas de aproximadamente 1×10^{-8} M (y que si corresponde al metilparatión es de 2.6 $\mu\text{g/L}$). Por otra parte se observó que el bromuro de tetrabutilamonio (BTBA) desplazó la reducción del grupo $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NHOH}$ del paratión a valores de potencial más negativos y disminuyó la altura del pico. El BTBA inhibió la reducción del grupo $\text{NHOH}_2^+ \rightarrow \text{NH}_3^+$ indicando que la adsorción tiene un papel importante en el proceso al electrodo. Por tanto no se recomienda la adición de sales de tetralquilamonio para la determinación de estos compuestos.

Aunque no fue un estudio exclusivo del metilparatión, Smyth y Osteryoung aportaron información del comportamiento cualitativo de este compuesto, a diferencia de los presentados anteriormente. No obstante, no se estableció con claridad el número de señales que presenta el metilparatión en el intervalo de pH estudiado. Proponen los procesos al electrodo basados en la información del mecanismo general de reducción de compuestos nitroaromáticos, pero no abundan al respecto. Coincidieron con la hipótesis

de Nagniot respecto al fenómeno de adsorción de este tipo de compuestos. Con relación al proceso al electrodo a pH mayor de 9, mencionaron que es independiente del pH, pero asociaron 4 moléculas de OH⁻ en el balance de la reacción global, y justificaron la independencia del proceso redox con el pH, con la presencia del radical R-NO₂⁻ (que no involucra H⁺ ni OH⁻ pero sí un electrón en el proceso redox), y complementaron la reacción con otra etapa que involucra 3 electrones y las 4 moléculas de OH⁻. No se discutió tampoco acerca de la electroactividad del bromuro, cuando se emplea el BTBA.

En 1989, Reddy y Reddy emplearon polarografía clásica, voltamperometría cíclica y polarografía diferencial de impulsos para la determinación de algunos plaguicidas que contienen el grupo nitro, tales como EPN, clorotión, metilparatión y pentacloronitrobenceno (PCNB) en el intervalo de pH 2 – 12 usando dimetilformamida (DMF) como disolvente. El número de electrones en el proceso al electrodo fue confirmado por coulombimetría. Los plaguicidas fueron determinados a concentraciones menores a 10 µg/L. El metilparatión y el EPN presentaron dos señales en medio ácido correspondientes a la reducción del grupo nitro a hidroxilamina y amina respectivamente; los clorocompuestos no se redujeron a aminas y solamente se observó una señal en medio alcalino. El pH más adecuado para la determinación polarográfica fue de 8. Los límites de determinación en DMF al 40% fueron 0.46, 0.7, 3.9 y 0.62 mM para clorotión, EPN, metilparatión y PCNB, respectivamente. En principio se establece que el estudio se realizó en DMF, pero después se proporcionaron datos en DMF al 40%, que deja dudas al respecto. No se presentó un estudio riguroso del efecto del pH dado que sólo se mencionó de manera general el número de señales en medio ácido y básico, ni se justificó la naturaleza química de los productos. Se concluyó que el pH más adecuado para la determinación fue 8, sin especificar si el metilparatión experimenta hidrólisis en este disolvente. Se dijo también que los plaguicidas se determinaron a concentraciones menores a 10µg/L, pero el límite de detección dado para el metilparatión fue de 1026 µg/L (3.9 mM).

Bourque *et al.* (1989) estudiaron 6 plaguicidas con voltamperometría de redisolución adsortiva al electrodo de gotas de mercurio: fenitrotión, paratión, metilparatión, simetryn, dicaftón y metilazinfos. Los potenciales de acumulación óptimos oscilaron de -150 a -600 mV y los potenciales de redisolución óptimos fueron de -250 a

-1050 mV. Encontraron límites de detección entre 0.5 y 1.5 ppb ($\mu\text{g/L}$) para el paratión y el metilparatión, respectivamente. El método se aplicó al análisis de agua de río, de lagos y pozos. El mérito de este trabajo parece ser la gran sensibilidad del método empleado para el análisis, pero no aporta nada en relación a aspectos cualitativos del comportamiento electroquímico del metilparatión.

Palleschi *et al.* (1992) determinaron insecticidas organofosforados con un biosensor electroquímico de colina. La disminución en la actividad de enzimas colinesterasa debido a la presencia de insecticidas organofosforados (paraoxon, metilparaoxon, paratión y metilparatión) se determinó con un sensor de colina. Este biosensor contenía oxidasa de colina inmovilizada sobre un electrodo de platino. La disminución en la actividad enzimática se correlacionó con la concentración del plaguicida. El límite de detección fue de 1 ppb ($\mu\text{g/L}$) con un tiempo de incubación de 120 minutos y 2 ppb con 30 minutos. El método se aplicó a la determinación de plaguicidas en agua. Los resultados fueron comparables a los obtenidos por extracción líquido-líquido y cromatografía de gases. Al igual que el trabajo anterior no se mencionan en absoluto datos sobre el comportamiento cualitativo electroquímico del metilparatión.

Hernández *et al.* (1993) determinaron metilparatión, orto-, meta- y para-nitrofenol con voltamperometría con un electrodo de pasta de carbono modificado con un relleno cromatográfico C18. El metilparatión y los nitrofenoles se preconcentraron del medio acuoso amortiguado en el electrodo mantenido a circuito abierto. Los valores de pH para acumulación fueron: metilparatión 2, orto-nitrofenol 4, y meta- y para-nitrofenol 6. La voltamperometría se realizó a pH 6 de -0.4 a -1.4 V a una velocidad de barrido de 40 mV/s y con una amplitud de impulso de -50 mV. Las ondas de reducción del meta- y para-nitrofenol y del metilparatión se distinguieron claramente pero la del orto-nitrofenol se traslapó con las del metilparatión y del meta-nitrofenol. Los límites de determinación fueron de 2, 5, 4.3 y 7.9 ng/mL ($\mu\text{g/L}$) para orto-, meta-, para-nitrofenol y para el metilparatión, respectivamente. El método se aplicó al análisis de agua de un lago que colecta desechos agrícolas. De manera similar a los trabajos de Bourque *et al.* (1989) y de Palleschi *et al.* (1992), destacan los bajos límites de detección encontrados, pero no hay un estudio sistemático en relación a aspectos cualitativos del comportamiento electroquímico del metilparatión.

Mulchandani *et al.* (1998), describen la fabricación de un biosensor microbiano potenciométrico que mide los iones hidrógeno liberados durante la hidrólisis catalizada de los plaguicidas estudiados (paraoxon, paratión, metilparatión y diazinón). El estudio se realizó a pH 8.5 y 37°C. No se mencionan límites de detección.

En general, en los trabajos descritos anteriormente (desde Nagniot 1964 hasta Mulchandani *et al.* 1998) se han empleado diversos métodos electroquímicos para el análisis del metilparatión, pero la mayoría de estos estudios se han enfocado al aspecto cuantitativo de la determinación, por lo que la información proporcionada es escasa en relación a las condiciones más adecuadas para su transformación electroquímica. Tampoco se abordó el tema de la naturaleza química de los productos principales de la electrólisis, ya que se establece *a priori*, basados en el modelo general de reducción de compuestos nitroaromáticos, la producción de la amina o la hidroxilamina, independientemente del disolvente empleado y de las condiciones del medio.

A continuación se presentan varios trabajos que abordan el análisis del paratión y otros plaguicidas sin incluir al metilparatión. Esto permitirá tener una visión complementaria en lo referente a estudios electroquímicos de este tipo de plaguicidas.

En el año de 1950 apareció la primera publicación donde se utilizó el método polarográfico clásico para la detección y cuantificación de paratión comercial. Bowen y Edwards (1950) presentaron en este trabajo la reducción polarográfica del paratión en presencia de dos de sus habituales contaminantes: el paranitrofenol y el paraoxon. Se empleó como electrolito soporte KCl 0.05M, ácido acético 0.1 M y gelatina al 0.01% en una mezcla agua-acetona (1:1). Se obtuvo un potencial de media onda de -0.39 V para el paratión contra el electrodo de calomel saturado, de -0.68 V para el paranitrofenol y de -0.47 V para el paraoxon. Se determinó el recobro del paratión de muestras de productos técnicos (polvos) por el método de extracción soxhlet.

Ott y Gunther (1962) estudiaron también con polarografía clásica al paratión en presencia de otro organofosforado, el malatión, siguiendo los métodos de Bowen-Edwards y el de Jura (1955). Se empleó el mismo electrolito soporte que el del trabajo de Bowen-Edwards. El potencial de media onda del paratión permaneció constante a un valor de -0.37 ± 0.02 V contra el electrodo de calomel saturado. Se determinaron simultáneamente el paratión y el malatión hidrolizado, este último hasta ácido fumárico,

de tal forma que el paratión permaneció sin hidrolizarse. Se propuso que la reacción principal es la reducción del grupo nitro del paratión al grupo hidroxilamino, en una etapa simple de 4 electrones. Esta reacción se basó en el comportamiento polarográfico generalizado de compuestos nitroaromáticos y no se determinó experimentalmente.

Escudey *et al.* (1983), estudiaron el comportamiento polarográfico de varios plaguicidas organoclorados y del paratión. La técnica empleada fue la polarografía diferencial de impulsos y se estableció un límite de detección para el paratión de 0.1 ppm. El estudio se realizó en cloruro de litio 0.1 N en dimetilsulfóxido.

Manem *et al.* (1983) utilizaron butirilcolinesterasa inmovilizada sobre hemoglobina incorporada en un electrodo para determinar potenciométricamente algunos plaguicidas entre los que se incluyó al paratión; se encontró que la inhibición de la enzima, indicada por un cambio brusco de pH, estaba directamente relacionada con la concentración del plaguicida. Los límites de detección para los compuestos organofosforados y carbamatos fueron respectivamente 0.1 y 10 µg/L. El método se aplicó al análisis de agua potable.

En la década de los 80's el grupo de investigación de Morales y Richter (1984, 1987 y 1988) publicaron trabajos relacionados con el estudio electroquímico de algunos fármacos (nitrofurantoína, furazolidona y otros) y derivados nitro. Los métodos electroquímicos empleados fueron la polarografía clásica y la voltamperometría cíclica, el disolvente fue una mezcla de piridina-ácido fórmico y el electrolito soporte utilizado cloruro de tetraetilamonio. Aunque se enfocaron al estudio de los fármacos mencionados, se proporcionaron algunos datos del comportamiento electroquímico del paratión y del p-nitrofenol. El paratión se redujo a -0.32 V y el paranitrofenol a -0.50 V. Se estableció que el paranitrofenol se reduce hasta la amina y el paratión hasta hidroxilamina, basándose en el modelo general teórico de reducción del paranitrofenol, pero no se determinó experimentalmente, ni el número de electrones intercambiados ni los productos generados.

Hernández-Méndez *et al.* (1986 y 1990) presentaron resultados de sus estudios con polarografía diferencial de impulsos y amperometría de la hidrólisis de dos plaguicidas organofosforados: el paratión y el paraoxon, en una mezcla de metanol-acetato acuoso. La hidrólisis del paratión se efectuó en presencia de Pd(II) y la del

paraoxon se estudió en sistemas de inyección con flujo (FIA) en medio básico. En el primer método el Pd(II) catalizó la hidrólisis del paratión pero no la del paraoxon. Este método se basó en el hecho de que el paratión puede determinarse midiendo el paranitrofenol formado después de la adición del paladio (II) mientras que el paraoxon puede ser medido directamente por su señal de reducción. En el segundo método se realizó la hidrólisis alcalina del paraoxon y se determinó amperométricamente su producto de hidrólisis, el paranitrofenol. Este método permitió la determinación del paraoxon en presencia del paratión debido a las diferentes velocidades de hidrólisis de los dos plaguicidas en medio alcalino.

Pospisil (1990) realizó un estudio polarográfico de la dependencia del potencial de media onda de ácidos orgánicos (gálico y cafeico) en función del pH en presencia de paratión. El interés de este estudio se generó por el efecto inhibitorio que ciertos plaguicidas pueden tener sobre el consumo del oxígeno en el ser humano.

Puede deducirse que los objetivos de este grupo de investigaciones del paratión son similares a las ya mencionadas en los estudios del metilparatión, es decir, el enfoque principal se dirige hacia la implementación de una metodología de análisis y el establecimiento de condiciones óptimas para la determinación de los plaguicidas, que en la mayoría de los casos involucra una etapa previa de acondicionamiento del electrodo, del medio, o de derivatización del plaguicida. No se aportan datos en relación al número de señales electroactivas, la influencia del pH sobre las mismas, la naturaleza química de los productos de reducción, ni se establece si hay un efecto del disolvente sobre el comportamiento electroquímico de los plaguicidas.

1.2.4 Fotodegradación del metilparatión

El efecto de la luz sobre los plaguicidas es de considerable interés ya que puede ser uno de los mecanismos de degradación bajo condiciones naturales. Este efecto de la luz puede ser simulado y estudiado en condiciones de laboratorio.

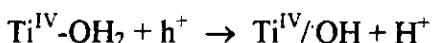
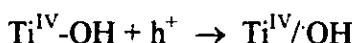
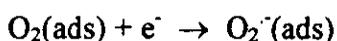
La información disponible sobre estudios de la fotólisis del metilparatión es escasa, lo que no ha permitido establecer con claridad su comportamiento en esta reacción de transformación. Por otra parte, existen trabajos más completos de otros compuestos orgánicos, entre ellos plaguicidas organofosforados de estructura química similar, que pueden servir de base para realizar un estudio fundamental de la fotólisis del metilparatión.

Los trabajos de Metcalf y March (1953); Okada y Uchida (1962), Doi *et al.* (1968) y de Dauterman (1971) indican que el metilparatión puede transformarse a diversos productos, tales como metilparaoxon, el isómero tiono-tiolo y el derivado S-P-nitrofenilo, aunque no se especifican las condiciones en que se favorecen tales procesos.

Recientemente se menciona en la literatura el empleo de dióxido de titanio como catalizador en la fotodegradación de compuestos orgánicos, la que ocurre en medio acuoso debido a la presencia del oxígeno disuelto, necesario para la completa mineralización de las moléculas (De la Guardia *et al.* 1995)

Pra Mauro *et al.* (1995) investigaron la degradación fotocatalítica de varios derivados de anilina presentes en soluciones acuosas que contenían suspensiones de TiO_2 . El proceso condujo a una completa y rápida descomposición de las moléculas tóxicas, promovida por las especies radicales oxidantes formadas en la interfase irradiada agua/semiconductor. La degradación primaria, que siguió una cinética de pseudo primer orden, cambió con los sustituyentes de la anilina y resultó fuertemente dependiente del pH.

Se propone que la acción fotoquímica del TiO_2 consiste en absorber la luz a 390 nm, de acuerdo al siguiente mecanismo:



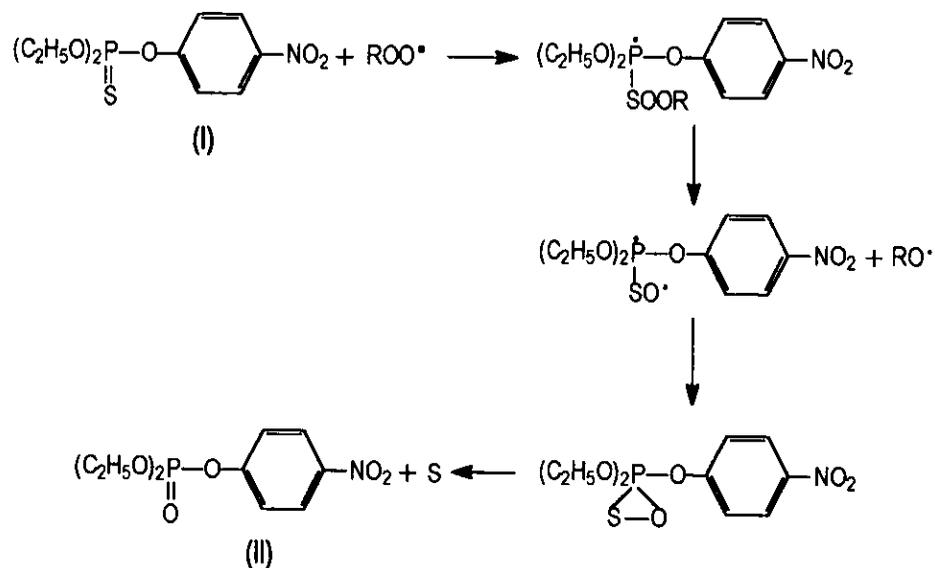
Los radicales $\cdot\text{OH}$ son especies altamente oxidantes, capaces de atacar los sustratos orgánicos. En medio ácido acuoso (pH 3) el radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ se protona formando el radical hidropéroxido HO_2^{\cdot} , que da origen al H_2O_2 . La absorción de la luz UV (λ entre 250 y 300 nm) por el H_2O_2 puede también originar radicales $\cdot\text{OH}$. Los experimentos realizados indicaron que la fotocatalisis sobre las partículas de TiO_2 suspendidas es un método de degradación accesible, adecuado y barato para la destrucción de aminas aromáticas residuales presentes en desechos de laboratorio. Bajo las condiciones encontradas, todos los derivados de anilina fueron degradados en menos de una hora. Demostraron también que la presencia de abundante oxígeno en la celda de reacción es importante, especialmente si se deseaba una oxidación más completa. En este estudio, aún cuando se muestra la utilidad del TiO_2 no es clara la forma en que participa el titanio como catalizador, ni la influencia del pH, ya que se menciona que el proceso depende fuertemente del mismo.

Kesselman *et al.* (1997) estudiaron las velocidades de fotodegradación del 4-clorocatecol catalizadas por TiO_2 a pH 3, 5 y 8. La velocidad de reacción siguió la tendencia $\text{pH } 8 > \text{pH } 5 > \text{pH } 3$. La velocidad de degradación del 4-clorocatecol se describió como una reacción de primer orden con respecto a la concentración del 4-clorocatecol adsorbido. Las constantes de velocidad determinadas experimentalmente fueron 0.004 ± 0.001 , 0.006 ± 0.001 y $0.007 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$ a pH 3, 5 y 8 respectivamente.

Lartiges y Garrigues (1995) estudiaron la cinética de degradación de una mezcla de plaguicidas en agua, entre los cuales se encontraba el metilparatión, para estimar cuales factores eran predominantes en los tres procesos generales propuestos, las degradaciones química (hidrólisis), biológica y fotoquímica. En su trabajo, los autores muestran que la fotodegradación fue la vía más rápida de degradación de los plaguicidas; los tiempos de vida media que encontraron fueron más cortos en agua de río que en agua de mar. Esto puede relacionarse quizás, con la gran cantidad de ácidos húmicos en los ríos, que pueden actuar como fotosensibilizadores. Como los compuestos estaban en un sistema abierto, otros factores como la volatilización y la actividad biológica pudieron participar en la degradación. Otros experimentos realizados en sistemas cerrados

confirmaron, sin embargo, la predominancia de este mecanismo de degradación. Para los insecticidas organofosforados, en general, se observó un comportamiento diferente comparado con carbarilos y triazinas. Fueron más estables que los carbarilos pero menos que las triazinas. El incremento de la temperatura ó pH generalmente produjo una degradación más rápida. No obstante el gran número de datos obtenidos de este estudio, las constantes de reacción encontradas son globales y condicionales, ya que están involucradas otras reacciones simultáneas potenciales, sobre las que no se tiene información precisa y reproducible; además el estudio se realizó con una mezcla de plaguicidas, y por tanto debe suponerse que no hay interacción entre los mismos. En fin, la degradación de los plaguicidas se debió a un conjunto de reacciones, sin poder precisar el aporte específico de cada una de ellas, por ejemplo la constante de velocidad y los productos en la degradación por fotólisis en agua ultrapura.

Buckland y Davidson (1987) estudiaron el efecto de la irradiación con luz ultravioleta sobre soluciones de paratión y clormefos en acetonitrilo (AN), en presencia y ausencia de fotosensibilizadores. Se demostró que en ausencia del fotosensibilizador no se favoreció la desulfuración oxidativa, o sea, la transformación del grupo tiono (P=S) al oxo (P=O), pero sí en su presencia. La irradiación a 350 nm de soluciones oxigenadas de paratión en AN, que contenían sensibilizadores tales como benzoína y compuestos α -dicarbonilos, condujo a la desulfuración oxidativa del fósforo, produciendo paraoxon en alto rendimiento. Se presentaron otras reacciones de degradación también, probablemente por la presencia del grupo 4-nitrofenilo en el paratión. Se ha mostrado que la irradiación tanto del paratión como del paraoxon en la ausencia de fotosensibilizadores produce la descomposición del plaguicida, vía la eliminación del grupo O-arilo. Las reacciones en presencia de los sensibilizadores involucran radicales peroxi, como se muestra en el siguiente esquema:



R es un fragmento del sensibilizador

En ninguna de las reacciones se estableció el destino del azufre eliminado del plaguicida. Se observó que todos los compuestos α -dicarbonilos y la benzoína incrementaron el rendimiento de los productos de la desulfuración oxidativa. Por lo tanto los autores proponen que es posible que estas reacciones involucren el oxígeno singlete, dado que se conoce que la irradiación de estos compuestos en la presencia del oxígeno produce oxígeno singlete. La irradiación de soluciones de paratión que contenían colorantes como la rosa de bengala (un conocido sensibilizador del oxígeno singlete) no produjo cambios en el paratión, sugiriendo que el enlace P=S no es atacado por el oxígeno singlete. Se demostró la capacidad de los radicales peroxi para activar el paratión (por oxidación al paraoxon) dado que tales especies absorben a longitudes de onda > 300 nm. Las investigaciones realizadas en este campo han demostrado que la oxidación fotosensibilizada de los compuestos organofosforados, en la cual se transfiere un átomo de oxígeno, pueden ser consideradas como uno de los modelos para la oxidación biológica. En el trabajo de Buckland y Davidson (1987), aún cuando se da información importante, sólo es evidente la influencia de algunos fotosensibilizadores sobre los

productos de fotólisis; no se estudió la irradiación del plaguicida a otras longitudes de onda, no se menciona la ventaja de trabajar en acetonitrilo (si es que la hay), no se realizaron estudios en condiciones anaerobias que demostraran la importancia del oxígeno en el mecanismo de la fotólisis. No se menciona si el pH es un factor que afecte el proceso de fotólisis; no se evaluó la constante de velocidad de reacción de los diferentes procesos estudiados. En la discusión de los resultados hay contradicciones respecto a la participación del oxígeno singlete en el mecanismo de la reacción.

Schwack *et al.* (1994) estudiaron reacciones modelo de la fotólisis del paratión con 2-propanol y 12-hidroxiestearato de metilo. Cuando se irradió el paratión a $\lambda > 280$ nm, en presencia del 2-propanol, se presentó preferentemente la reducción del grupo nitro. Los intermediarios de la fotorreducción se combinaron posteriormente generando azoxiparatión. Cuando el paratión se irradió en presencia de películas del 12-hidroxiestearato los fotoproductos principales fueron azoparatión, azoxiparatión y 2-hidroxi-azoparatión y cuando se irradió una solución del paratión y 12-hidroxiestearato en ciclohexano se produjo preferentemente el paraoxon. Los resultados mostraron que la vía de fotodegradación más favorecida en un ambiente olefinico fue la formación de azoparatión, con azoxiparatión como producto minoritario. Sin embargo, en 2-propanol, el azoxiparatión fue el producto mayoritario y no se detectó el azoparatión en las soluciones irradiadas. Según los autores, se espera que la naturaleza de los fotoproductos del paratión en las plantas dependa del tipo de los grupos funcionales presentes en el ambiente circundante a la cutícula, tales como lípidos cuticulares y biomoléculas de cera insaturadas e hidroxiladas. Este estudio se enfocó a la fotólisis del paratión en una matriz modelo de la cutícula de las hojas, por lo que no se tomó en consideración la influencia sobre la reacción, de otras variables como el pH, la longitud de onda, las condiciones aerobias o anaerobias.

De los trabajos anteriores se puede establecer que es muy escasa la información referente a la fotólisis del metilparatión. No obstante, las investigaciones presentadas pueden servir de base para establecer los factores que influyen directamente en una reacción de esta naturaleza, como son el disolvente, el pH, las condiciones aerobias o anaerobias, la presencia de catalizadores y la longitud de onda a la que se irradia.

JUSTIFICACIÓN

De la investigación bibliográfica realizada destaca la diversidad de las condiciones experimentales empleadas, lo que dificulta la comparación de las variables de manera sistemática. Entre las diferencias encontradas está el empleo de disolventes no acuosos, mezclas agua-disolvente orgánico, agua pura y agua de diferentes fuentes: potable, de pozo, de río, de mar o de lago. No se aportan elementos para comparar los resultados obtenidos en los diferentes disolventes ni para concluir sobre las ventajas de utilizar uno u otro disolvente. De las reacciones estudiadas (hidrólisis química, reducción electroquímica y fotólisis) se observa el aporte aislado de datos experimentales, como constantes condicionales de velocidad de reacción, parámetros característicos como potenciales de reducción y absorptividades, métodos de cuantificación y productos de reacción.

Se requiere conocer con certidumbre las posibilidades de transformación del metilparatión y las condiciones para realizarla. Esto implica confirmar y/o conocer el tipo de compuestos en que se degrada y las reacciones secundarias que experimenta. También es importante el establecer las condiciones para la cuantificación del plaguicida y de ser posible, evitar la manipulación previa de la muestra.

Un aporte a este conocimiento puede lograrse con el estudio del comportamiento del metilparatión en agua, siguiendo su transformación por medio de tres vías diferentes: hidrólisis química, reducción electroquímica y fotólisis. Estas reacciones son prioritarias por ser las que ocurren en la degradación natural del plaguicida.

Los datos que se generen en este estudio pueden permitir establecer un esquema de la degradación de este plaguicida en agua, teniendo como reacciones prioritarias de transformación las ya mencionadas. Se proponen dos métodos de detección para estas reacciones: la espectrofotometría ultravioleta-visible y la polarografía. Ambos métodos tienen la particularidad de que son relativamente sencillos y económicos en comparación a los métodos cromatográficos usualmente utilizados. Por otra parte, en el caso de muestras acuosas no se requieren los procesos previos de extracción en un disolvente

orgánico o reacciones de derivatización antes de realizar el análisis, lo que representa un ahorro de tiempo y de reactivos. Cabe señalar que ambos métodos resultan fácilmente adaptables para determinaciones *in situ*, por lo que los resultados experimentales serían más representativos de la reacción química estudiada.

PROPUESTA DE TRABAJO

OBJETIVO GENERAL

Estudiar tres tipos de reacciones de transformación del metilparatión (un plaguicida organofosforado) en medio acuoso, para comprender mejor sus caminos de degradación.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Detectar y cuantificar al metilparatión en medio acuoso, con las técnicas analíticas siguientes: voltamperometría (con electrodos sólidos y electrodo de gotas de mercurio) y espectrofotometría ultravioleta-visible, con apoyo de las siguientes técnicas instrumentales: infrarrojo (IR), espectroscopía de masas (EM) y cromatografía de gases (CG).
- 2) Estudiar la reacción de hidrólisis básica del metilparatión en medio acuoso para evaluar los siguientes parámetros: absorptividades molares, límite de detección, constante de velocidad de reacción, orden de reacción y energía de activación efecto del pH y de la temperatura sobre la cinética de la reacción. Métodos de detección: espectrofotometría UV-Vis y polarografía.
- 3) Estudiar la reducción electroquímica del metilparatión en medio acuoso para evaluar los siguientes parámetros: límite de detección, número de señales electroquímicas, potenciales de media onda y de pico, número de electrones intercambiados en cada etapa de reducción, reversibilidad de los sistemas electroquímicos, naturaleza química de los productos de la electrólisis, efecto del pH sobre las curvas I/E del metilparatión. Métodos de análisis: polarografía, voltamperometría y coulombimetría.
- 4) Estudiar la fotólisis del metilparatión en medio acuoso para evaluar los siguientes parámetros: influencia del oxígeno, influencia del pH, influencia de fotosensibilizadores. Métodos de detección: espectrofotometría UV-Vis y polarografía.

METAS

- 1) Proponer metodologías de detección y cuantificación del plaguicida metilparatión en muestras acuosas, empleando los métodos analíticos de polarografía y espectrofotometría ultravioleta-visible.
- 2) Proponer esquemas de degradación del plaguicida metilparatión en medio acuoso, basados en las reacciones de hidrólisis química, reducción electroquímica y degradación fotoquímica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó metilparatión suministrado por la compañía Monsanto con pureza superior al 95 %. Los demás reactivos químicos fueron de grado analítico y se utilizaron sin posterior purificación, excepto el paranitrofenol que se sometió a recristalización (pureza superior al 99 %).

Como sistema amortiguador se usó una mezcla de ácidos ortofosfórico, acético y bórico, cada uno en concentración 0.04 M, ajustando la solución con NaOH al pH deseado.

Se utilizó gas nitrógeno marca LINDE de alta pureza (99.99%) para eliminar el oxígeno de las soluciones estudiadas con polarografía y en el estudio de las reacciones fotoquímicas bajo atmósfera de nitrógeno.

1) Hidrólisis básica del metilparatión

Se emplearon soluciones patrón 1×10^{-2} M de metilparatión y de paranitrofenol en acetona. A partir de estas soluciones se prepararon alícuotas para obtener los espectros de absorción en el intervalo de concentraciones 1 a 10×10^{-5} M para el metilparatión y 1 a 10×10^{-6} M para el paranitrofenol, cada una de ellas en medio acuoso amortiguado y ajustadas al pH de trabajo requerido. En el estudio polarográfico el intervalo de concentraciones para el metilparatión fue de 5×10^{-8} M a 2×10^{-4} M; para el paranitrofenol 1×10^{-6} M a 1×10^{-4} M. Se empleó KNO_3 0.1 M, como electrolito soporte.

La cinética de degradación se siguió por:

- a) Espectroscopía de excitación electrónica con un espectrofotómetro UV-Vis HP modelo 8452 A con arreglo de diodos, utilizando como reactor celdas de cuarzo de un centímetro de paso óptico.
- b) Polarografía diferencial de impulsos con un polarógrafo Metrohm modelo 693 VA Processor, utilizando un sistema de tres electrodos (electrodo de gotas de mercurio, electrodo de $\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ$ y electrodo de platino).

La cinética de la hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 se realizó a diferentes temperaturas (0, 25, 30, 40 y 50°C) utilizando un baño de temperatura constante marca Felisa modelo FE-377.

Las mediciones de pH se realizaron con un potenciómetro marca Corning modelo pH/ion analyzer 350 con electrodo combinado de vidrio.

2) Reducción electroquímica del metilparatión

Los equipos empleados para este estudio fueron:

a) Un polarógrafo Metrohm modelo 693 VA Processor , utilizando un sistema de tres electrodos: electrodo de gotas de mercurio (EGM), electrodo de $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$ (EAg) y electrodo de platino(EP). Con este equipo se emplearon las siguientes técnicas: polarografía de muestreo (PM), polarografía diferencial de impulsos (PDI), voltamperometría de barrido lineal (VBL) con electrodo giratorio de disco de oro (EGDAu) y de carbono (EGDC) y voltamperometría cíclica (VC) con electrodo de gota colgante de mercurio (EGCM) y electrodo de disco de carbono (EDC) .

b) Un potenciostato Tacussel modelo PRG5, registrador modelo 3036 X-Y, YEW, voltímetro Tacussel modelo SGN y una celda electroquímica con sistema de tres electrodos: EGM, electrodo de calomel saturado (ECS) y EP. Con este equipo se emplearon las siguientes técnicas: PM, VBL con EGDpt y culombimetría a potencial impuesto constante (CPIC), junto con el equipo descrito en el inciso c.

c) Un integrador Tacussel tipo IG5 (para la CPIC) y celda culombimétrica con compartimiento separado para el electrodo auxiliar (malla de platino).

El procedimiento experimental para obtener los polarogramas fue el siguiente: después de burbujear la solución estudiada con nitrógeno gaseoso durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto, se registraron los voltamperogramas correspondientes; en el caso de PDI la amplitud de impulso fue de -50 mV; la velocidad de barrido utilizada para PM y PDI fue de 4-6 mV/s. En el caso de VC, la velocidad de barrido osciló entre 0.5 y 100 V/s.

3) Fotodegradación del metilparatión

Se emplearon soluciones patrón 0.01 M de metilparatión en acetona. Todos los experimentos se realizaron en medio de LiClO_4 0.1M.

Los equipos y accesorios empleados fueron:

Lámpara ultravioleta marca Black-ray modelo UVG-11, 4 watts, $\lambda = 254$ nm.

Lámpara ultravioleta marca Mineralight modelo UVGL-58, multibanda: $\lambda = 254$ y 366 nm.

Los mismos equipos mencionados en 1 y 2.

Para el estudio de las reacciones 2 y 3 se diseñaron los siguientes sistemas:

Montaje experimental para la electrólisis (figura 1)

Se empleó una celda coulombimétrica con compartimiento separado para el electrodo auxiliar de platino, lo que garantizó que los productos de la electrólisis de interés generados en el pozo de mercurio (cátodo), no se mezclaran con los obtenidos en el ánodo de platino. Durante la electrólisis se mantuvieron constantes la agitación mecánica de la solución y el potencial impuesto en la misma. Durante todo el experimento se mantuvo la celda bajo una atmósfera de nitrógeno.

Montaje experimental para la fotodegradación (figura 2)

Se construyó una cámara de irradiación provista en la parte superior de una lámpara UV, con paredes inactínicas para eliminar la luz parásita, la reflexión y la difracción de la luz emitida y optimizar el procesos de absorción de la luz ultravioleta.

La irradiación de las soluciones en presencia de oxígeno atmosférico se realizó después de equilibrar la solución estudiada con aire atmosférico.

La fotólisis en ausencia de oxígeno se hizo irradiando la solución bajo atmósfera de nitrógeno después de burbujear gas nitrógeno en la solución.

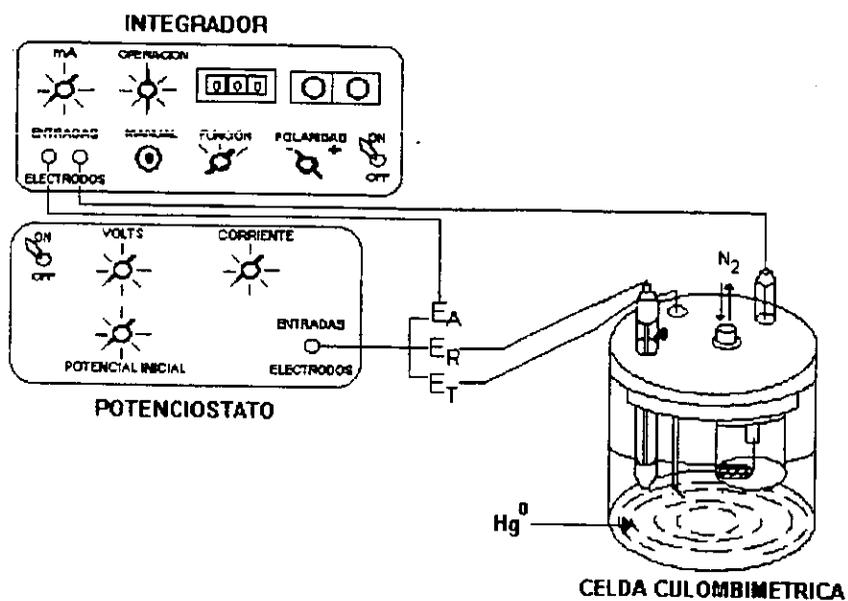


Fig. 1.- Montaje empleado para la coulometría del metilparatión a potencial impuesto

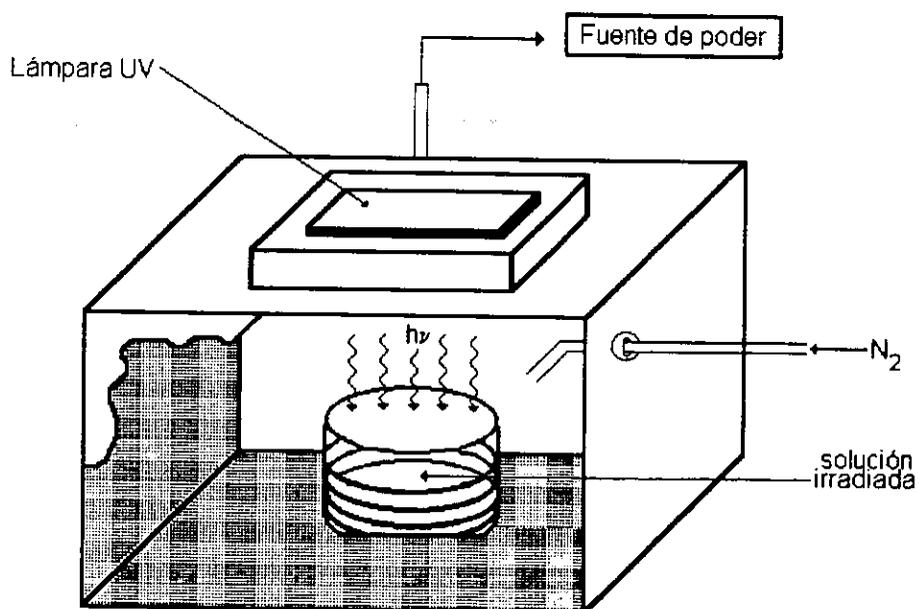


Fig. 2.- Montaje empleado para la fotólisis del metilparatión

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO II HIDRÓLISIS QUÍMICA DEL METILPARATIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la cinética de la hidrólisis del metilparatión, en medio acuoso alcalino, bajo condiciones controladas de laboratorio (concentración del plaguicida, pH, temperatura y especies químicas presentes en la solución). La hidrólisis del metilparatión se estudió por espectrofotometría ultravioleta visible y por polarografía diferencial de impulsos. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir de los valores experimentales de absorbancia y de intensidad de corriente del metilparatión y del paranitrofenolato producido.

II.1 Estudio espectrofotométrico del metilparatión y del paranitrofenol

Antes del estudio cinético se realizó una caracterización del metilparatión y del paranitrofenol con espectrofotometría ultravioleta visible.

II.1.1 Efecto del pH sobre los espectros de absorción del metilparatión y del paranitrofenol

Se registraron los espectros de absorción de soluciones de metilparatión y paranitrofenol de concentración conocida, en medio acuoso amortiguado a diferentes valores de pH. Independientemente del pH las soluciones de metilparatión se observaron incoloras y translúcidas. El máximo de absorción del metilparatión permaneció en 276 nm a todos los valores de pH estudiados con un valor de absortividad molar (ϵ) de $1.04 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

En la Figura II.1 se muestra cómo se modificó el espectro de absorción del paranitrofenol con el pH. La solución de paranitrofenol a pH ácido se observó incolora y presentó una señal con absorbancia máxima a 320 nm, asignada a la forma protonada del compuesto. A pH neutro se detectaron dos bandas con máximos de absorción a 400 y 320 nm, asignadas a las formas no protonada y protonada del paranitrofenol, respectivamente.

A pH básico sólo apareció la banda a 400 nm, correspondiente al paranitrofenolato. El conjunto de espectros presentó un punto isobéptico a 346 nm, que confirmó la existencia del equilibrio ácido-base del paranitrofenol. Se calcularon los valores de ϵ para las formas ácida y básica del paranitrofenol. Se encontró un valor de ϵ ($\lambda = 320 \text{ nm}$) para el paranitrofenol no disociado de $9.4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ y de ϵ ($\lambda = 400 \text{ nm}$) igual a $1.81 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ para el paranitrofenolato (paranitrofenol disociado).

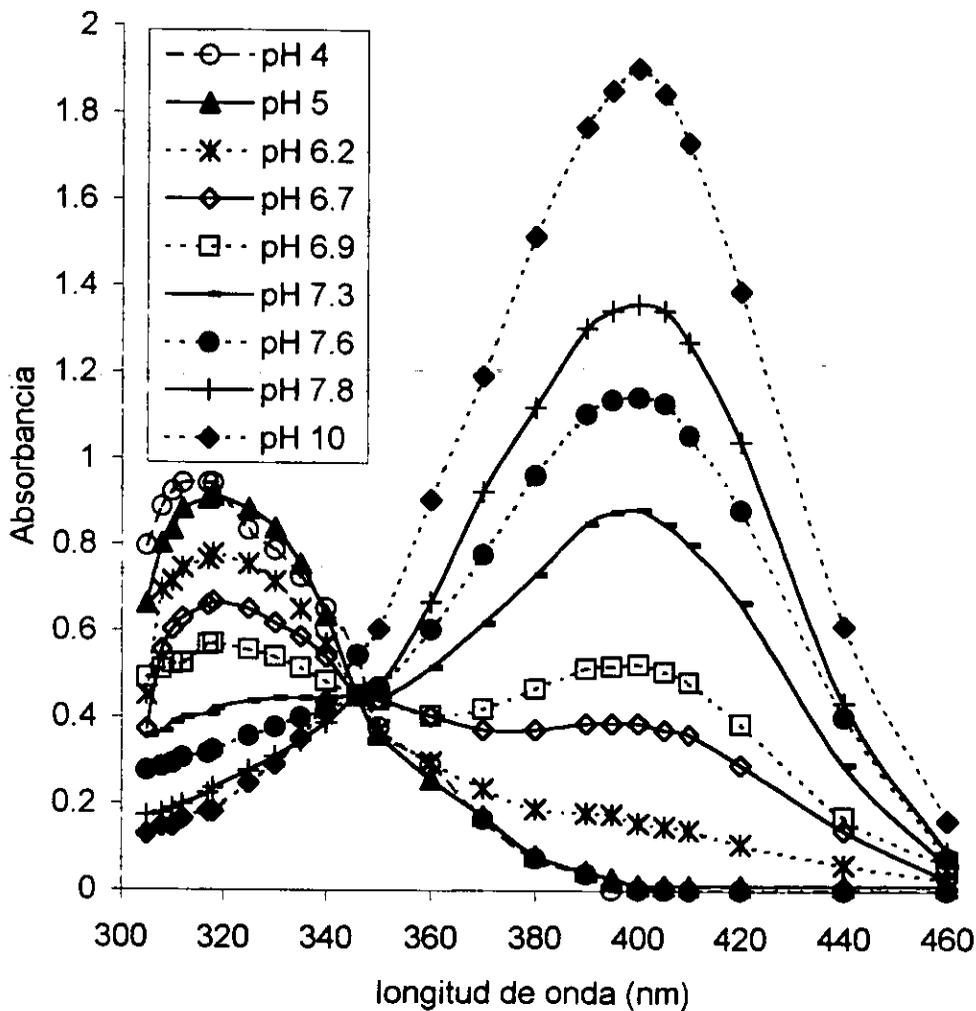


Figura II.1 Espectros de absorción del paranitrofenol (PNF) a diferentes valores de pH en medio acuoso amortiguado. $[\text{PNF}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

En el Cuadro II.1 se presentan valores de absorptividad molar para el metilparatión y para el parnitrofenol encontrados por otros autores, comparados con los obtenidos en este trabajo.

Cuadro II.1
Valores de absorptividad molar (ϵ) para el metilparatión
y el parnitrofenol en agua y otros disolventes

Compuesto	Disolvente	ϵ , mol ⁻¹ Lcm ⁻¹ (λ)	Referencia
Metilparatión	Etanol al 94%	9426 (280 nm)	Hjelt y Mukula 1958
	Agua	9430 (276.5 nm)	Spitzer <i>et al.</i> 1993
	Agua	10442 (276 nm) 780 (400 nm)	Encontrado en este trabajo 1999
Paranitrofenol	Etanol al 94%	4210 (280 nm)	Hjelt y Mukula 1958
	Agua (paranitrofenol no-disociado)	9980 (317 nm)	Spitzer <i>et al.</i> 1993
	Agua (paranitrofenol disociado)	17980 (400 nm)	Spitzer <i>et al.</i> 1993
	Agua (NaOH 0.11 N)	18000 (405 nm)	Ketelaar y Hellingman 1951
	Agua/etanol (1:1) (NaOH 0.11 N)	20370 (405 nm)	Ketelaar y Hellingman 1951
	Solución amortiguadora 1:9 (pH 9.35)*	17000 (405 nm)	Ketelaar y Hellingman 1951
	Solución amortiguadora 1:1 (pH 10.3)*	20200 (405 nm)	Ketelaar y Hellingman 1951
	Solución amortiguadora 9:1 (pH 11.3)*	21100 (405 nm)	Ketelaar y Hellingman 1951
	Agua (paranitrofenol no disociado)	9400 (320 nm)	Encontrado en este trabajo 1999
	Agua (paranitrofenol disociado)	18130 (400 nm) 1500 (276 nm)	Encontrado en este trabajo 1999

* Solución amortiguadora de dimetilamina-HCl en alcohol isopropílico-benceno

Hay similitud en los valores numéricos encontrados en este trabajo con los mencionados por otros autores, y no se observa un efecto importante en el valor de ϵ del paranitrofenol disociado cuando se trabaja en medio hidroalcohólico o acuoso, e inclusive en la mezcla de alcohol isopropílico-benceno, aunque las propiedades ácido-base y de polaridad de los disolventes difiere entre sí.

La elección del pH óptimo para la determinación espectrofotométrica simultánea del metilparatión y el paranitrofenol se hizo de acuerdo a los criterios establecidos en la literatura: cuando dos sustancias tienen espectros de absorción suficientemente diferentes y no existen presentes en la solución otros compuestos que pudieran interferir, es posible hacer una determinación espectrofotométrica simultánea. Se obtienen los espectros de cada componente puro y se eligen dos longitudes de onda cuya diferencia en absorptividades molares es máxima. En nuestro estudio se observó lo siguiente: a pH ácido, aunque es despreciable la hidrólisis del metilparatión el paranitrofenolato presenta una absorbancia casi de cero a 400 nm y además la absorbancia del paranitrofenol ácido es importante e interfiere con la zona de absorción del metilparatión. En estas condiciones no sería posible distinguir con claridad la absorción de cada uno de los compuestos de interés, por lo que a este valor de pH no es adecuado realizar el estudio espectrofotométrico simultáneo. A pH básico se presenta una buena separación de los picos de absorción del metilparatión y del paranitrofenolato, y la absorción del paranitrofenol ácido es cercana a cero, pero el metilparatión experimenta una degradación parcial por hidrólisis básica, lo que produce un error en la medición. Finalmente, a pH cercano a la neutralidad (7.6) existe un equilibrio entre las dos formas ácido-base del paranitrofenol, con una relación de concentraciones cercana a 3:1 a favor de la forma básica del paranitrofenol. Se estimó esta proporción considerando el valor de pKa determinado experimentalmente que fue de 7.25. Al analizar los espectros de absorción individuales del metilparatión y del paranitrofenolato a este pH, se observa que se pueden emplear las bandas de absorción del metilparatión a 276 nm y la del paranitrofenolato a 400 nm, dado que se cumple con la condición establecida anteriormente y el metilparatión es estable durante varias horas en relación a su degradación por hidrólisis.

II.1.2 Intervalo de linealidad absorbancia-concentración para los compuestos estudiados

Se prepararon soluciones patrón 1×10^{-3} M de metilparatión y paranitrofenol en acetona. Se empleó acetona como disolvente debido a que el metilparatión no es soluble en agua a altas concentraciones (su solubilidad máxima en agua es de 2.3×10^{-4} mol/L [60 ppm]). El paranitrofenol es mucho más soluble en agua que el metilparatión (0.12 mol/L [16900 ppm]), pero para estandarizar las condiciones experimentales también se disolvió en acetona. A partir de las soluciones patrón se realizaron diluciones a diferentes concentraciones de los compuestos en soluciones acuosas amortiguadas a pH 7.6. Después de efectuar las mediciones de absorbancia para cada una de las soluciones de metilparatión a 276 nm, se obtuvo la curva de calibración correspondiente (figura II.2).

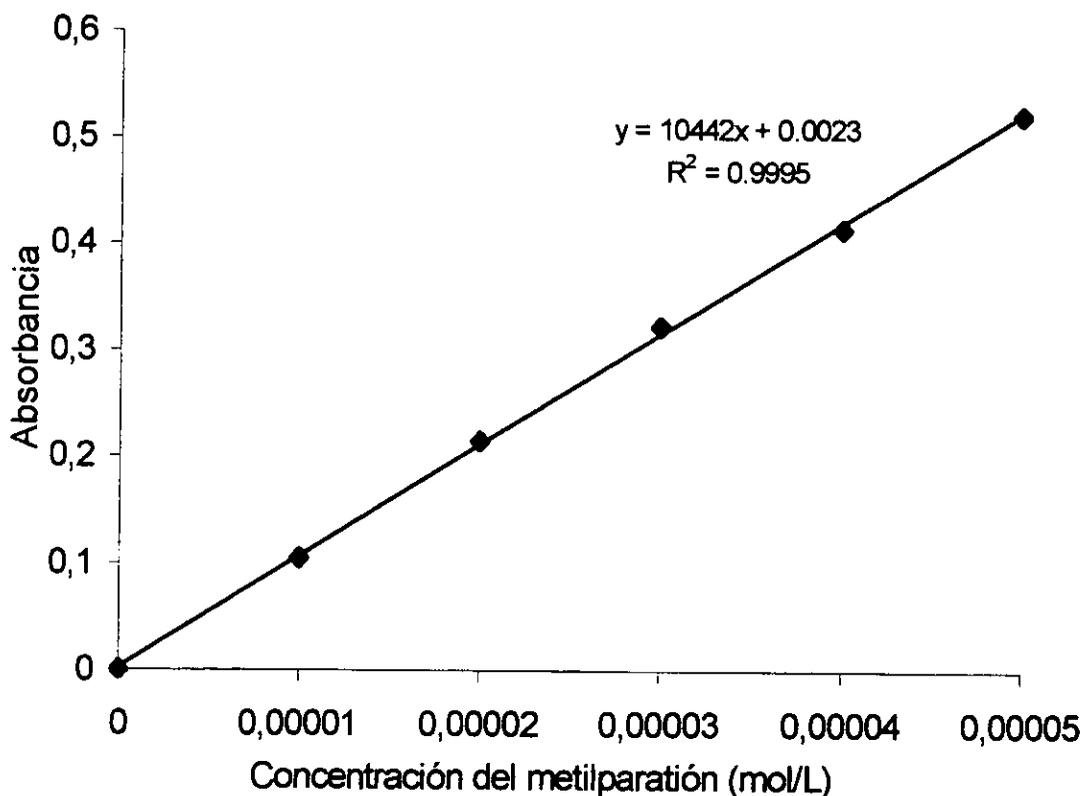


Figura II.2 Curva de calibración para el metilparatión a pH 7.6. Absorbancia medida a 276 nm

El valor promedio del límite de detección fue de $(1.33 \pm 0.08) \times 10^{-6}$ M (350 ± 21 $\mu\text{g/L}$) y se calculó con los criterios de diferentes autores:

Miller y Miller (1988): $3s_B/m$

MacDougall y Crummett (1980): $3s_B/(m - t_{\alpha} s_m)$

Long y Winefordner (1983): $3[s_B^2 + s_i^2 + (i/m)^2 \cdot s_m^2]^{1/2}/m$

Se realizó para el parnitrofenol un estudio similar al descrito para el metilparatión. En la Figura II.3 se presenta la curva de calibración obtenida en medio acuoso. En este caso la absorbancia se midió a 400 nm.

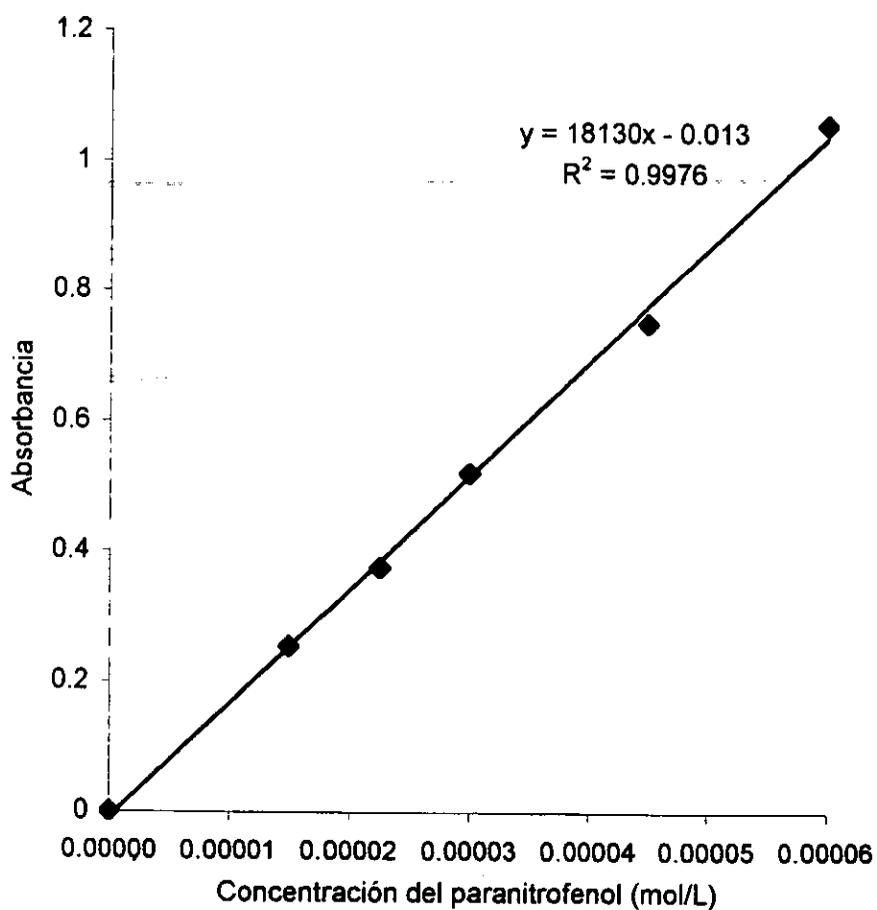


Figura II.3 Curva de calibración para el parnitrofenol a pH 7.6. Absorbancia medida a 400 nm

El límite de detección encontrado para el paranitrofenol, de acuerdo con los autores mencionados anteriormente fue de $(5.73 \pm 0.15) \times 10^{-7}$ M (80 ± 2 $\mu\text{g/L}$).

Ley de absorbancias aditivas

Otro requisito para poder aplicar las ecuaciones de la determinación espectrofotométrica simultánea es que se cumpla la ley de aditividad de las absorbancias. Las absorbancias medidas en los espectros de los compuestos individuales fue muy similar a las absorbancias de la mezclas de los compuestos a cada valor de longitud de onda seleccionado. La diferencia de absorbancias promedio encontrada entre esos datos fue de 0.008 unidades de absorbancia.

II.1.3 Determinación espectrofotométrica simultánea de metilparatión y paranitrofenol

En las secciones anteriores se han analizado las condiciones para poder realizar la determinación espectrofotométrica simultánea de metilparatión y paranitrofenol. La factibilidad de esta determinación se estableció en base a los resultados de los espectros de absorción de los compuestos puros y de la mezcla, del intervalo de linealidad absorbancia-concentración para ambos compuestos y de la ley de aditividad.

El análisis matemático en el que se basa esta determinación espectrofotométrica simultánea se muestra a continuación. A las longitudes de onda elegidas ($\lambda_1 = 276$ nm y $\lambda_2 = 400$ nm) pueden escribirse las relaciones siguientes:

$$(A_{MP})_{276} = (\epsilon_{MP})_{276} l C_{MP} \quad (A_{PNF})_{276} = (\epsilon_{PNF})_{276} l C_{PNF}$$

$$(A_{MP})_{400} = (\epsilon_{MP})_{400} l C_{MP} \quad (A_{PNF})_{400} = (\epsilon_{PNF})_{400} l C_{PNF}$$

Donde:

$(A_{MP})_{276}$ es la absorbancia del metilparatión medida a 276 nm.

$(A_{MP})_{400}$ es la absorbancia del metilparatión medida a 400 nm.

$(A_{PNF})_{276}$ es la absorbancia del paranitrofenolato medida a 276 nm.

$(A_{PNF})_{400}$ es la absorbancia del paranitrofenolato medida a 400 nm.

$(\epsilon_{MP})_{276}$ es la absortividad molar del metilparatión a 276 nm.

$(\epsilon_{MP})_{400}$ es la absortividad molar del metilparatión a 400 nm.

$(\epsilon_{PNF})_{276}$ es la absortividad molar del paranitrofenolato a 276 nm.

$(\epsilon_{PNF})_{400}$ es la absortividad molar del paranitrofenolato a 400 nm.

l es la longitud de paso óptico (diámetro de la celda espectrofotométrica); en las condiciones experimentales del estudio, $l = 1$ cm.

C_{MP} es la concentración molar del metilparatión.

C_{PNF} es la concentración molar del paranitrofenol.

Cuando el metilparatión (MP) y el paranitrofenol (PNF) están presentes en una misma solución, con concentraciones C_{MP} y C_{PNF} y la ley de aditividad de las absorbancias se aplica a la muestra, puede escribirse:

$$A_{T(\lambda_1)} = A_{T(276)} = (\epsilon_{MP})_{276} l C_{MP} + (\epsilon_{PNF})_{276} l C_{PNF} \quad \text{(I)}$$

$$A_{T(\lambda_2)} = A_{T(400)} = (\epsilon_{MP})_{400} l C_{MP} + (\epsilon_{PNF})_{400} l C_{PNF} \quad \text{(II)}$$

Donde A_T es la absorbancia total medida a λ_1 ó λ_2 .

Se calcularon las absorptividades molares (ϵ) del metilparatión y del paranitrofenol a partir de los datos de absorbancia y concentración de sus soluciones individuales respectivas:

$$(\epsilon_{MP})_{276} = 1.04 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$(\epsilon_{PNF})_{276} = 9.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$(\epsilon_{MP})_{400} = 7.8 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$(\epsilon_{PNF})_{400} = 1.81 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

De esta forma, sólo quedan como incógnitas C_{MP} y C_{PNF} , las concentraciones del metilparatión y del paranitrofenol en la mezcla. Se aplicó el método espectrofotométrico implementado al análisis de una mezcla de metilparatión y paranitrofenol en agua, para evaluar su utilidad. Para tal fin, se preparó una solución que contenía una mezcla de metilparatión y paranitrofenol, cada uno con una concentración de 1.00×10^{-5} M, en medio acuoso amortiguado a pH 7.6. A esta solución se le registró su espectro ultravioleta-visible y en éste último se midieron las absorbancias totales $A_{T(276)}$ y $A_{T(400)}$. Se sustituyeron los valores de A_T y ϵ en las ecuaciones (I) y (II) y se calcularon los valores de C_{MP} y C_{PNF} . Para el metilparatión se encontró una concentración de 1.05×10^{-5} M en comparación con el valor experimental de 1.00×10^{-5} M. Para el paranitrofenol se encontró una concentración de 6.7×10^{-6} M, que corresponde solamente a la forma básica. Recurriendo a la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se calculó la concentración de la forma ácida que fue de 3.0×10^{-6} M. Así que, la concentración total encontrada de paranitrofenol en la mezcla fue de $9.7 \times$

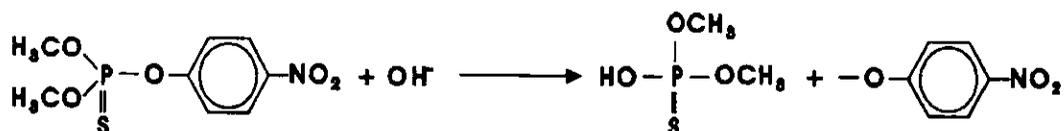
10^{-6} M, en comparación con la concentración real total de paranitrofenol, 1.00×10^{-5} M. El método se implementó con la idea de aplicarlo al estudio directo de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso, en que sólo se involucran como especies químicas que absorben el metilparatión y el paranitrofenol, por lo que no se consideraron aspectos adicionales usualmente empleados en la validación de un método de análisis, entre ellos la presencia de agentes interferentes, pero es factible realizar esto, basados en los resultados de este trabajo.

Los métodos de análisis basados en las técnicas espectrofotométricas, aplicados al análisis del metilparatión (o paratión), proponen reiteradamente una detección indirecta del plaguicida. Las reacciones usualmente empleadas son la hidrólisis básica (Ketelaar y Hellingman 1951, O'keeffe y Averell 1951, Hjelt y Mukula 1958, Spitzer *et al.* 1993) o la formación de derivados azo coloridos (Sastry y Vijaya 1986 y 1987, Raju y Gupta 1989, Shivhare *et al.* 1990). Adicional a esta reacción de derivatización, en la mayoría de estas determinaciones se emplean procedimientos de extracción previos a la medición analítica. En nuestro trabajo el método de análisis propuesto se enfoca principalmente a muestras acuosas que contengan la mezcla del plaguicida y del paranitrofenol, o sólo uno de los componentes. Además, es factible emplearlo como método de seguimiento *in situ* de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso, cuando esta reacción se presente de forma natural o aplicado como un método de transformación (desactivación) del plaguicida, aunque en este caso es más confiable la determinación del paranitrofenol sólo, ya que la obtención de la curva de calibración del metilparatión a pH 12 conlleva errores inherentes a su hidrólisis. Una alternativa para minimizar el error mencionado es inhibir la reacción de hidrólisis, ajustando la solución a pH 7.6 y posteriormente realizar el análisis. El método polarográfico presenta similares ventajas a las descritas, y se muestra en una sección posterior de este trabajo.

II.2 Estudio espectrofotométrico de la hidrólisis química del metilparatión en medio acuoso básico

II.2.1 Cinética de la hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 y 30°C

La reacción de hidrólisis básica del metilparatión puede representarse como:



Esta reacción se estudió a diferentes valores de pH (8-12) y a varias temperaturas (0-50°C), se encontró que las condiciones óptimas para seguir la cinética en un intervalo de tiempo de 3 horas, fueron pH 12 y 30°C.

La solución de trabajo se puso en equilibrio térmico en un baño de temperatura constante a 30°C y se registraron los espectros de absorción en el intervalo de longitud de onda 250-500 nm, en función del tiempo. En la Figura II.4 se muestra el resultado de la cinética en estas condiciones y se puede ver que la hidrólisis del metilparatión en medio básico es espontánea, ya que al momento de registrar el espectro inicial se detectó la banda de absorción a 400 nm correspondiente al paranitrofenolato, que aumentó de intensidad en función del tiempo. En los espectros de absorción registrados se observó la presencia de un punto isobéptico a 320 nm, entre las bandas de absorción asignadas al metilparatión y paranitrofenolato, lo que confirmó que estas dos especies participan en el equilibrio de hidrólisis y la constante de reacción que se evaluó corresponde a la transformación química del metilparatión al paranitrofenolato.

La cinética se siguió durante 180 minutos; después de este tiempo la concentración de cada compuesto no varió apreciablemente, como se muestra en la Figura II.5.

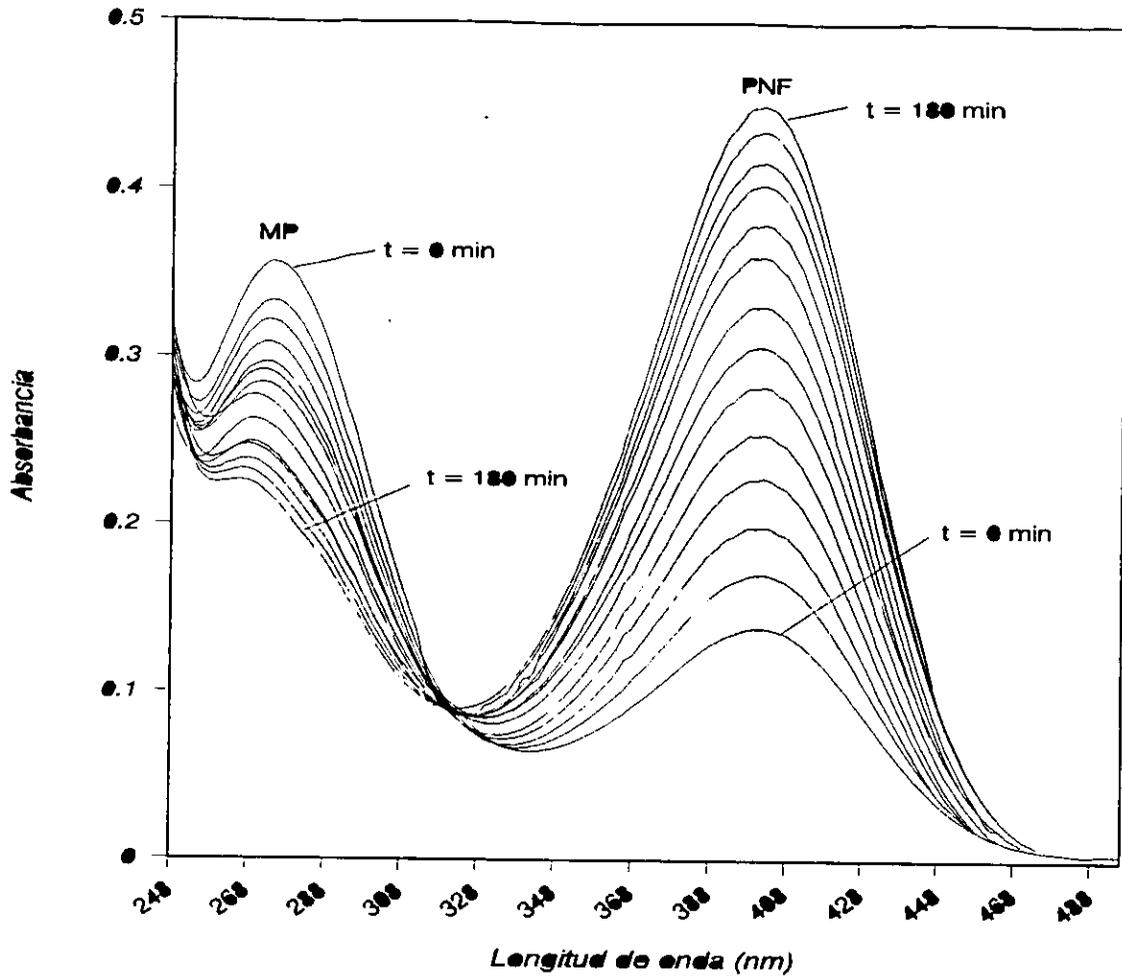


Figura II.4 Espectros de absorción del metilparatión (MP) y del paratión (PNF) registrados en el transcurso de la cinética de la hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 4×10^{-5} M. Se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico

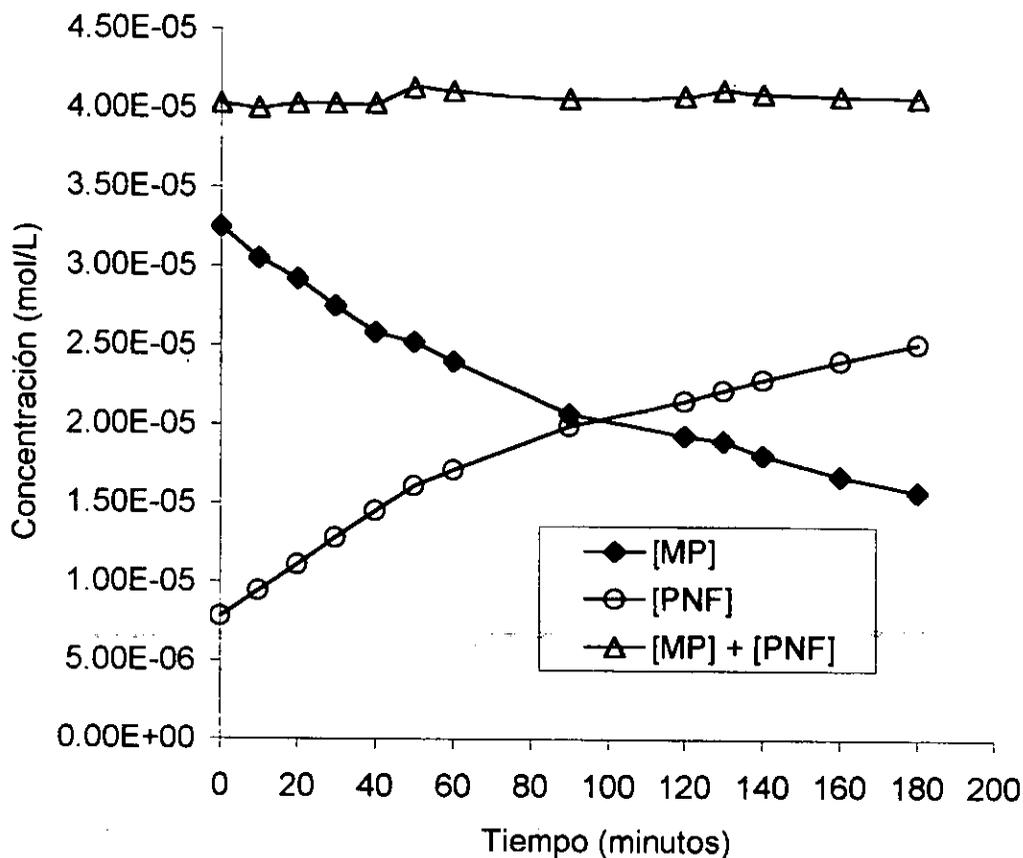


Figura II.5 Curvas del cambio de concentración del metilparatión (MP) y del paranitrofenolato (PNF) en función del tiempo a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 4×10^{-5} M. Se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico

La concentración total del reactivo y del producto mantuvo una tendencia constante durante el intervalo de tiempo que se siguió el proceso de hidrólisis, indicando que no hubo pérdidas apreciables del reactivo (metilparatión) o del producto (paranitrofenolato). La concentración se calculó con la ecuación de Lambert-Beer y es equivalente al número de moles de la substancia, ya que el volumen es constante y el mismo para el metilparatión y el paranitrofenolato. Dado que a pH 12 absorbe el paranitrofenolato a 276 nm, máximo de absorción del metilparatión, en el cálculo de concentración del metilparatión se consideró un factor de corrección de absorbancia, basado en la ley de aditividad de las absorbancias.

Los resultados experimentales de la cinética fueron tratados con el método integral, usando los modelos matemáticos de primer (figura II.6), segundo (figura II.8) y tercer órdenes (figura II.9). Para los tres modelos se espera una relación lineal ya que la ecuación general, $f(\text{concentración}) = kt$, en este caso es la ecuación de una línea recta. En el estudio realizado la concentración del paranitrofenolato fue directamente proporcional a su valor de absorbancia, por lo que, para el modelo de primer orden se calculó k con la función de absorbancia, obteniéndose un valor similar al de la función de concentración (figura II.7). Por esta razón, para los cálculos posteriores de k se empleó directamente la función de absorbancia.

En el Cuadro II.2 se presentan los valores numéricos de concentración calculados a partir de la Figura II.4, empleados posteriormente para estimar el valor de la constante de velocidad para la hidrólisis del metilparatión.

Cuadro II.2

Cinética de la hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C, seguida por espectrofotometría

$$f(\text{concentración})1 = \ln ([\text{PNF}]_t / [\text{PNF}]_0)$$

$$f(\text{concentración})2 = ([\text{PNF}]_t - [\text{PNF}]_0) / ([\text{PNF}]_t + [\text{PNF}]_0)$$

$$f(\text{concentración})3 = ([\text{PNF}]_t^2 - [\text{PNF}]_0^2) / 2 ([\text{PNF}]_t^2 + [\text{PNF}]_0^2)$$

Tiempo (min)	[PNF] mol/L x 10 ⁵	f(concentración)1	f(concentración)2	f(concentración)3
0	0.77	0	0	0
10	0.94	0.194536	22865	2.70 x 10 ⁹
20	1.10	0.352786	38470	4.25 x 10 ⁹
30	1.27	0.496493	50611	5.27 x 10 ⁹
40	1.44	0.622119	60090	5.95 x 10 ⁹

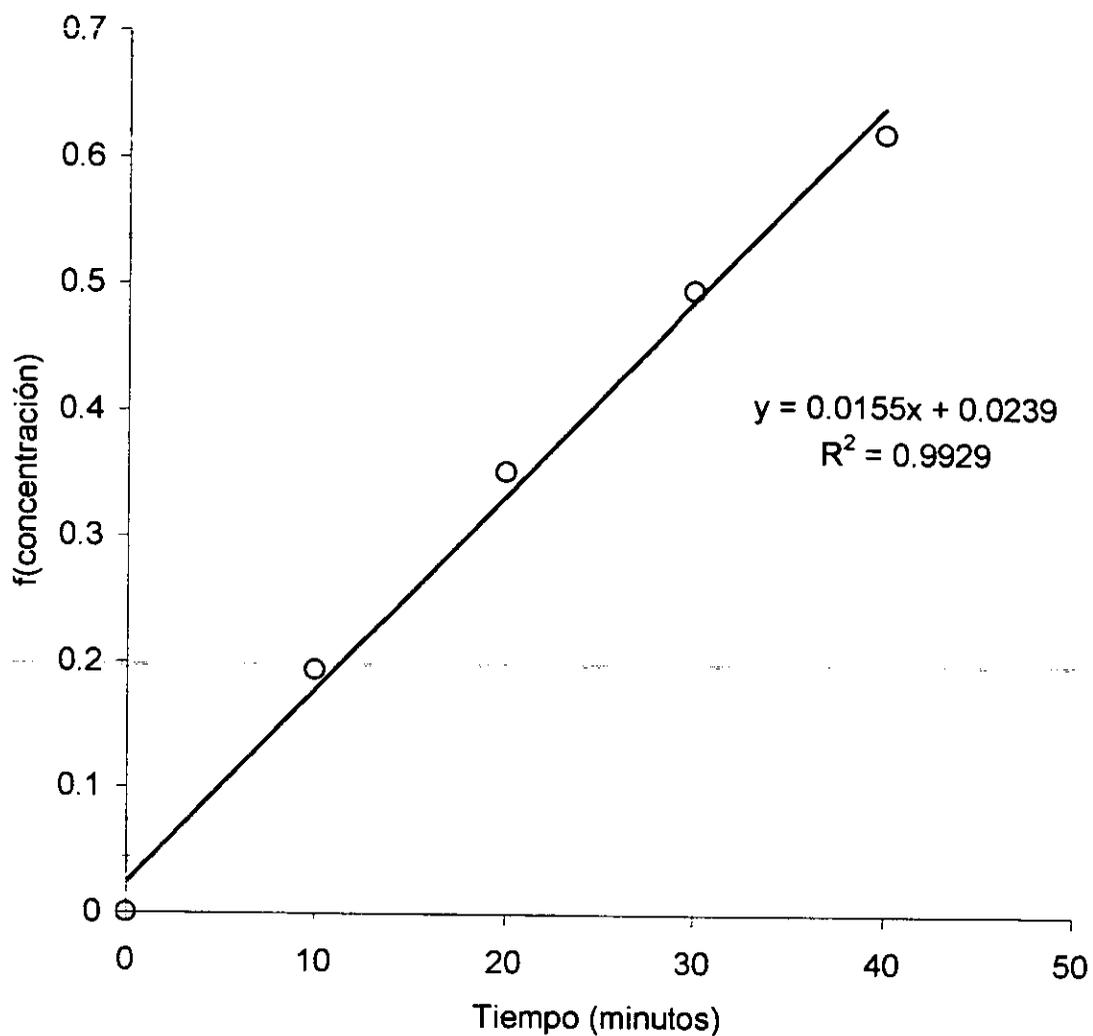


Figura II.6 Modelo matemático de primer orden del método integral $[f(\text{concentración}) = kt]$, aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C.

$f(\text{concentración}) = \ln ([\text{PNF}]_t / [\text{PNF}]_0)$ para el paranitrofenol

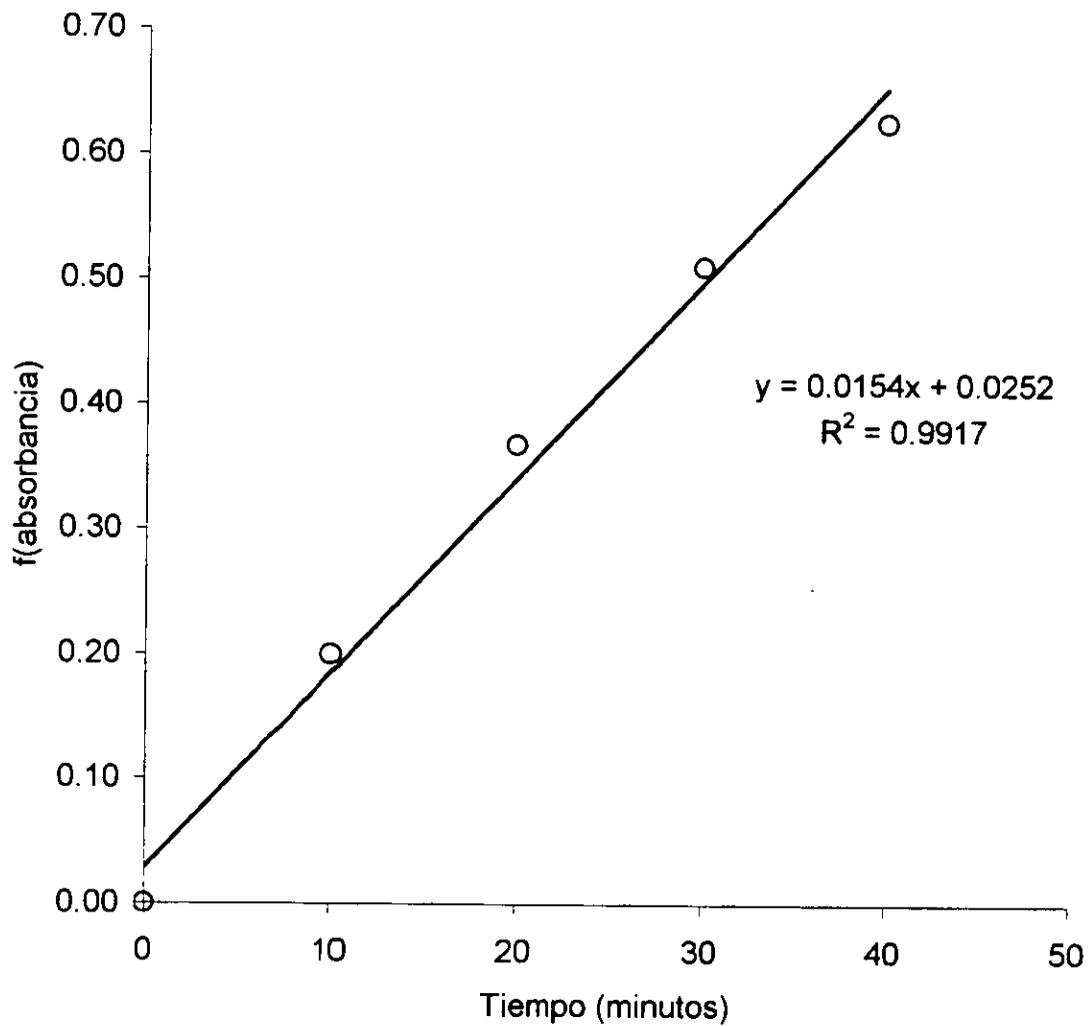


Figura II.7 Modelo matemático de primer orden del método integral [$f(\text{absorbancia}) = kt$], aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C.

$f(\text{absorbancia}) = \ln ([A_{\text{PNF}}]_t / [A_{\text{PNF}}]_0)$ para el paranitrofenol

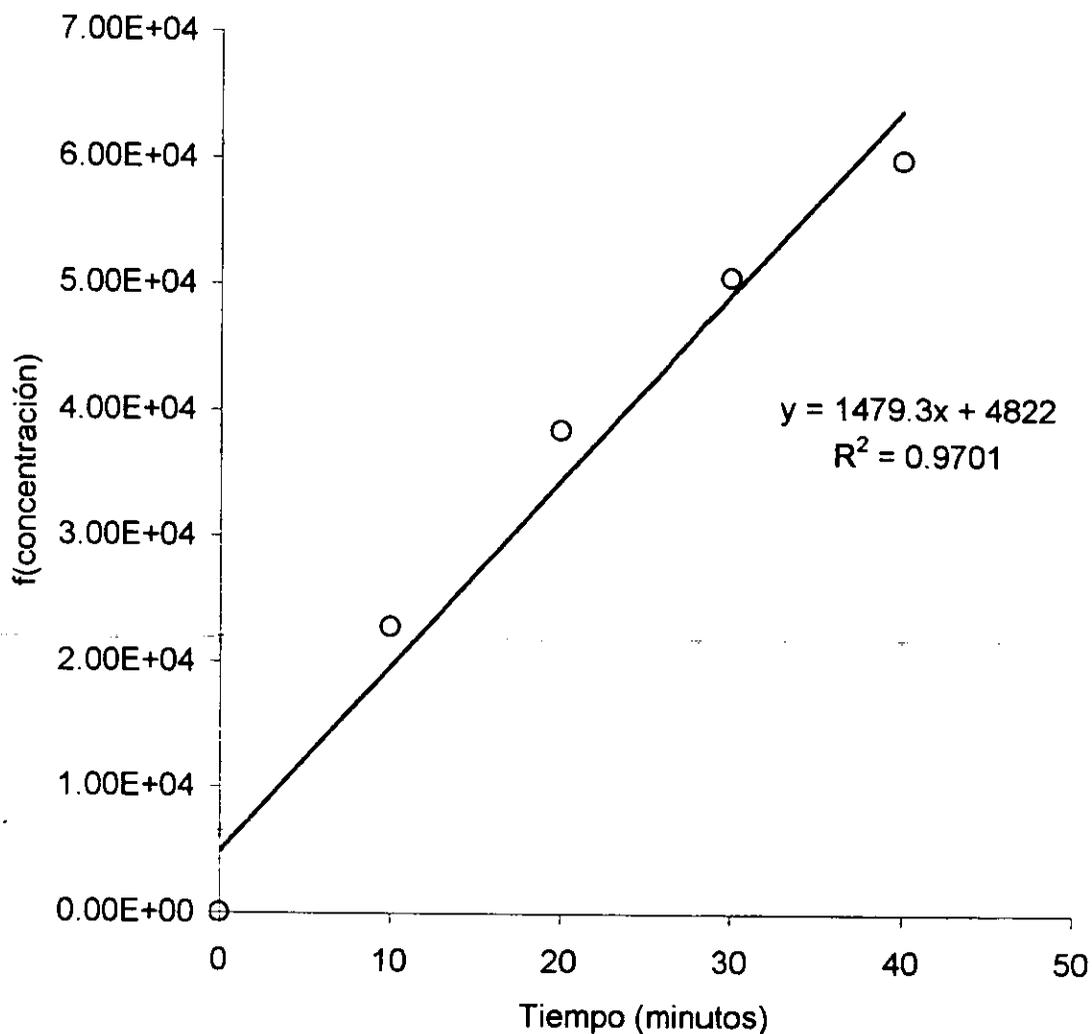


Figura II.8 Modelo matemático de segundo orden del método integral $f(\text{concentración}) = kt$, aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C.

$f(\text{concentración}) = \frac{([PNF]_t - [PNF]_0)}{([PNF]_t [PNF]_0)}$ para el paranitrofenol

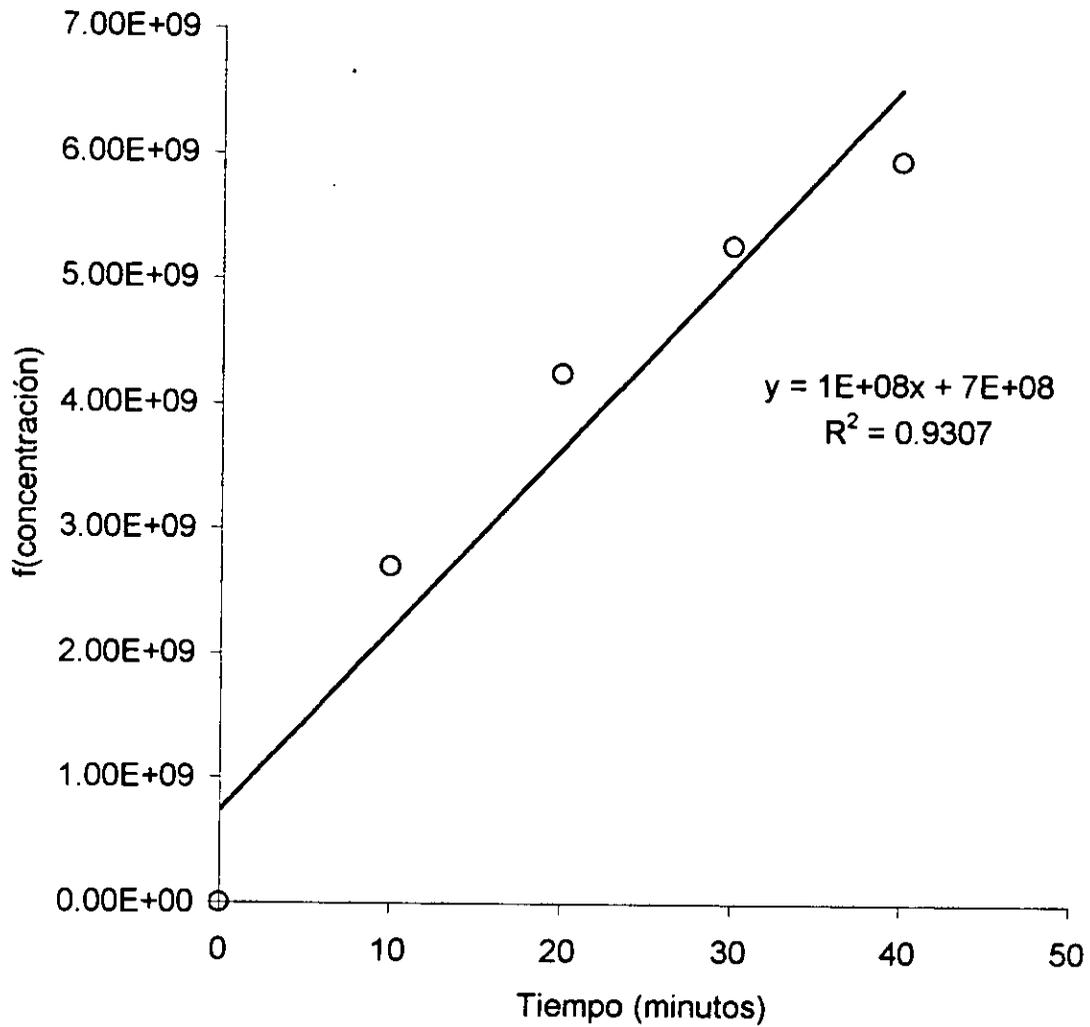


Figura II.9 Modelo matemático de tercer orden del método integral [$f(\text{concentración}) = kt$], aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C.

$f(\text{concentración}) = ([\text{PNF}]_k^2 - [\text{PNF}]_0^2) / 2 ([\text{PNF}]_k^2 + [\text{PNF}]_0^2)$ para el paranitrofenol

El modelo matemático que se propone para reacciones de primer orden es el siguiente:



En este estudio las especies químicas que participan son las siguientes:



Donde:

MP = metilparatión

DMT = dimetiltiofosfato

PNF = paranitrofenolato

OH⁻ = ion hidroxilo

La concentración de OH⁻ se mantuvo en exceso y el dimetiltiofosfato no absorbe en la región espectral estudiada, por lo tanto se puede simplificar la ecuación anterior:



En este caso se puede considerar que la velocidad de reacción depende únicamente del paranitrofenolato que se produce a partir del metilparatión:

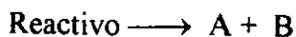
$$d[\text{PNF}]/dt = k [\text{PNF}]$$

La relación integrada que se obtiene es:

$$\ln ([\text{PNF}]_t / [\text{PNF}]_0) = kt$$

La ecuación anterior representa una recta, por lo que si los datos experimentales se ajustan al modelo matemático de primer orden, al trazar una gráfica de las funciones logarítmicas de concentración ante t, se debe obtener una recta cuyo valor de la pendiente permite calcular la constante de velocidad k.

Los resultados de esta experiencia se trataron también por el método de integración para un modelo matemático de segundo orden como sigue:



$$d [\text{PNF}] / dt = k [\text{PNF}][\text{DMT}] \quad (5)$$

$$\text{Si} \quad [\text{PNF}] = [\text{DMT}]$$

Entonces la ecuación (5) queda de la siguiente manera:

$$d [\text{PNF}] / dt = k [\text{PNF}]^2$$

$$d [\text{PNF}] / [\text{PNF}]^2 = k dt$$

$$\int_{[\text{PNF}]_0}^{[\text{PNF}]_t} d [\text{PNF}] / [\text{PNF}]^2 = k \int_0^t dt$$

$$1/[\text{PNF}]_0 - 1/[\text{PNF}]_t = kt$$

$$([\text{PNF}]_t - [\text{PNF}]_0) / ([\text{PNF}]_t [\text{PNF}]_0) = kt \quad (6)$$

Al trazar una gráfica de la función de concentración para el paranitrofenol ante t, se obtiene la Figura II.8.

Los resultados tratados por el método de integración para el modelo matemático de tercer orden se hizo de acuerdo a:



$$d [\text{PNF}] / dt = k [\text{PNF}][\text{DMT}]^2$$

$$\text{Si} \quad [\text{PNF}] = [\text{DMT}]$$

$$d [\text{PNF}] / dt = k [\text{PNF}]^3$$

$$d [\text{PNF}] / [\text{PNF}]^3 = k dt$$

$$\int_{[\text{PNF}]_0}^{[\text{PNF}]_t} d [\text{PNF}] / [\text{PNF}]^3 = k \int_0^t dt$$

$$([\text{PNF}]_t^2 - [\text{PNF}]_0^2) / 2 ([\text{PNF}]_t [\text{PNF}]_0^2) = kt \quad (8)$$

Trazando $([\text{PNF}]_t^2 - [\text{PNF}]_0^2) / 2 ([\text{PNF}]_t [\text{PNF}]_0^2)$ ante t , se obtiene la gráfica que se ve en la Figura II.9.

Se obtuvieron coeficientes de correlación lineal (r^2) de 0.9926, 0.9701 y 0.9307 para los modelos de primer, segundo y tercer órdenes, respectivamente; y se empleó como prueba de significación para r la prueba t de dos colas con $n-2$ grados de libertad, encontrándose que existe una correlación significativa con un 99% de confianza para el modelo matemático de primer orden y que no existe una correlación significativa, con los mismos criterios, para los modelos matemáticos de segundo y de tercer órdenes; por tanto se puede deducir que la reacción es de primer orden. No obstante, en la hidrólisis del metilparatión se involucra otra especie (ion hidroxilo) la cual está en exceso, por lo que la cinética del plaguicida obedece a una reacción de pseudoprimer orden, y la constante de velocidad de reacción calculada es una constante condicional (depende de la concentración de iones hidroxilo en exceso); el valor encontrado fue de 0.0155 min^{-1} ($2.58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Este valor es del mismo orden de magnitud que los encontrados por Badawy y El-Dib (1984) que dedujeron una k de hidrólisis de $5.75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a pH 11 (25°C), considerando la reacción de pseudoprimer orden, Spitzer *et al.* (1993) que mencionaron un valor de $3.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para la hidrólisis del metilparatión a pH 11.7 (25°C) y Kamiya y Nakamura (1984) que calcularon la k de hidrólisis del metilparatión a pH 13 (25°C) encontrando un valor de $5.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Smyth y Osteryoung (1978) encontraron un valor de k de 0.01125 s^{-1} a un pH aproximado de 13 (NaOH 0.1M) y a 25°C , pero no dan detalles de la forma en que se obtuvo dicho valor de k , por lo que es difícil establecer si hay un factor específico que explique un valor tan grande en comparación a los mencionados anteriormente. En general, es interesante el hecho de que aún en un intervalo estrecho de pH básico (11-13) se observen diferencias en los valores de k y que se manifieste todavía el efecto del pH, ya que la velocidad de hidrólisis se incrementa con la concentración de iones OH^- . En el Cuadro II.3 se resumen los valores de k comentados.

Cuadro II.3
Valores de la constante de velocidad de hidrólisis (k) del
metilparatión en medio acuoso básico, según varios autores

k(s⁻¹)	Modelo de la reacción	Medio	Referencia
1.125 x 10⁻²⁴	Segundo orden	Agua, pH 14 (NaOH 1 M) 25°C	Smyth y Osteryoung (1978)
5.83 x 10⁻⁴	Primer orden	Agua, pH 13 (NaOH 0.1 M) 25°C	Kamiya y Nakamura (1994)
2.58 x 10⁻⁴	Pseudoprimer orden	Agua, pH 12 (Amortiguador Britton-Robinson), 30°C	Encontrado en este trabajo (1999)
3.17 x 10⁻⁴	No especificado	Agua, pH 11.7 (NaOH) 30°C	Spitzer <i>et al.</i> (1993)
5.75 x 10⁻⁵	Pseudoprimer orden	Agua, pH 11 (NaOH) 30°C	Badawy y El-Dib (1984)

* Se proporcionan unidades de k para una reacción de primer orden, no para una de segundo orden (que debería incluir la concentración).

II.2.2 Influencia del pH sobre la cinética de la hidrólisis básica del metilparatión

Se realizó la hidrólisis básica del metilparatión a tres diferentes valores de pH (8, 10 y 12). En la Figura II.10 se muestran las cinéticas del metilparatión a pH 8, 10 y 12, realizadas a 50°C; se presentan los resultados a esta temperatura, ya que en las cinéticas hechas a 30°C, sólo se observaron cambios representativos a pH 12. Es evidente el efecto que tiene la concentración del ion hidroxilo sobre la velocidad de degradación del metilparatión, partiendo de una misma concentración de plaguicida. A valores de pH inferiores a 12 no se observó la transformación inmediata del metilparatión a paranitrofenolato. De hecho, en el intervalo de tiempo que se presenta no hay transformación del metilparatión a pH 8, ya que se observó disminución de la absorbancia del metilparatión después de transcurridas 24 horas. Las constantes de velocidad de reacción (k) fueron de 0, 8.17 x 10⁻⁵ s⁻¹ y de 4.69 x 10⁻⁴ s⁻¹ a pH 8, 10 y 12 respectivamente. En ambos casos donde fue posible evaluar numéricamente la k, la

hidrólisis siguió el modelo matemático correspondiente a una reacción de pseudoprimer orden.

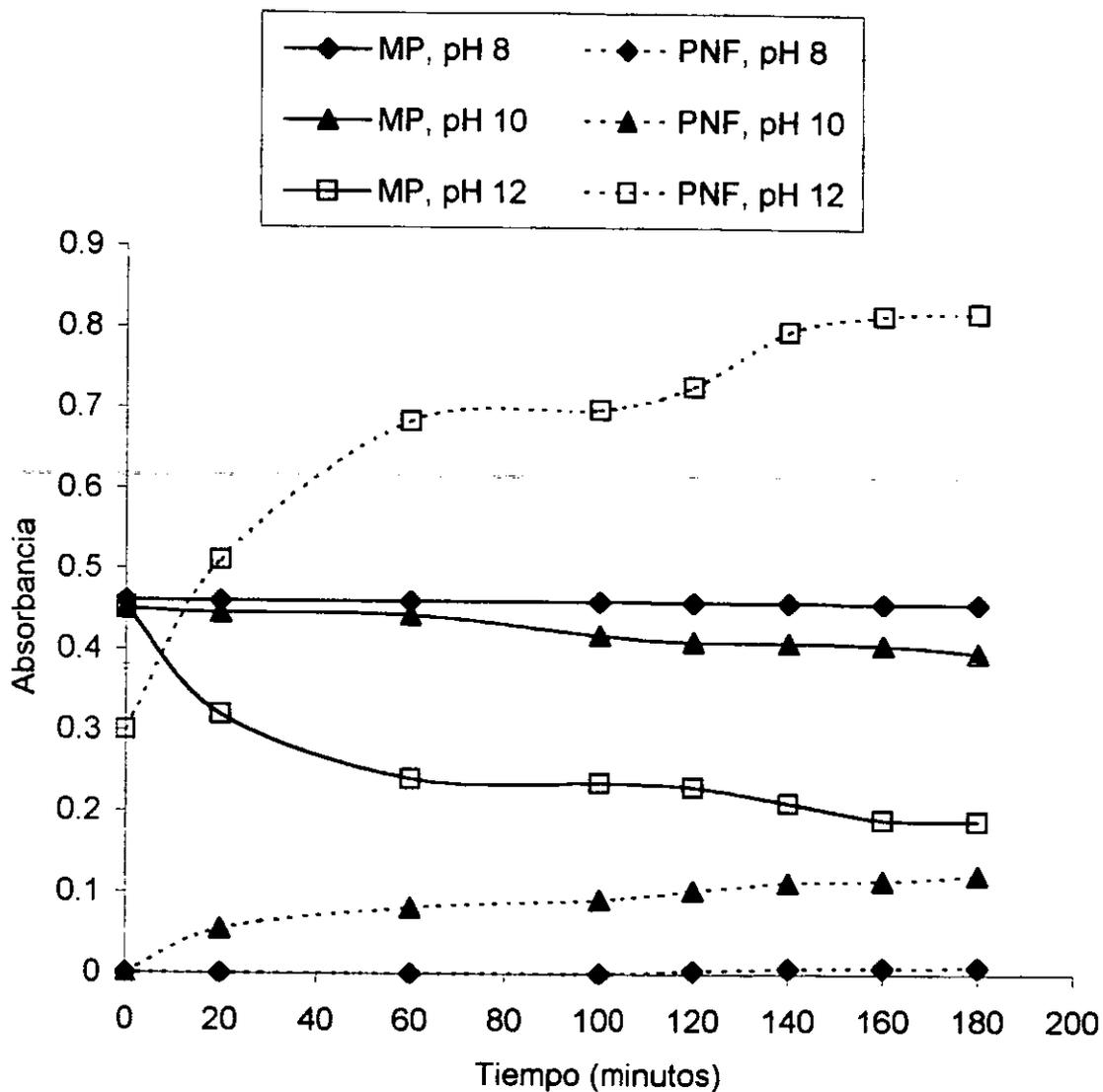


Figura II.10 Influencia del pH sobre la cinética de la hidrólisis del metilparatió (MP) a 50°C. $[MP] = 4 \times 10^{-5} M$

Badawy y El-Dib (1984) evaluaron también el efecto del pH sobre la hidrólisis del metilparatión, pero en un intervalo de pH cercano a la neutralidad, estos autores hallaron una influencia directa del pH sobre la velocidad de hidrólisis del metilparatión en agua dulce, oscilando los valores de k entre 5.2×10^{-8} y $5.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, valores más pequeños que los encontrados en este trabajo. No se evaluó k en agua destilada, por lo que no es posible inferir el efecto de la composición química del agua dulce sobre el valor de k en el intervalo de pH seleccionado. Ruzicka *et al.* (1967), encontraron una k de hidrólisis del metilparatión de $2.29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en una mezcla de agua (pH 6)/etanol (1:4) a 70°C , valor mayor que los mencionados por Badawy y El-Dib pero menores a los hallados en este trabajo. Por otra parte, Lartiges y Garrigues estimaron constantes de degradación global (k_g) del metilparatión en agua ultrapura a pH 6.1 y 22°C . Estos valores de k_g representan el efecto de la degradación del plaguicida en condiciones naturales, e incluyen reacciones de hidrólisis, fotólisis, acción microbiana, evaporación y otras reacciones no especificadas. Los valores encontrados por Lartiges y Garrigues para k_g fueron de $3.38 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ a 6°C y de $1.74 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 22°C . Es difícil establecer una discusión en torno al efecto prioritario de alguna variable experimental sobre los valores de k estimados, ya que las condiciones en que se llevaron a cabo los estudios difieren mucho entre sí. En el Cuadro II.4 se presentan los valores de k mencionados en el párrafo anterior junto con los encontrados en este trabajo para tener una perspectiva general de la influencia del pH sobre la velocidad de hidrólisis del metilparatión en medio acuoso.

En términos generales se observa la fuerte influencia del pH sobre la degradación del metilparatión, ya que en los estudios realizados a pH neutro o ligeramente ácido, aún cuando hay involucrados procesos de otra naturaleza (fotólisis y acción microbiana, por ejemplo) y la participación de la hidrólisis puede considerarse despreciable, los valores de la constante global de transformación es pequeña en comparación a los valores de k encontrados a valores de pH superiores donde predomina la hidrólisis básica en medio acuoso.

Cuadro II.4
Influencia del pH sobre la constante de velocidad de hidrólisis (k)
del metilparatión en medio acuoso, según varios autores

k (s ⁻¹)	pH	Medio	Referencia
5.2 x 10 ⁻⁸	5*	Agua dulce, 25°C	Badawy y El-Dib (1984)
2.3 x 10 ⁻⁵	6*	Agua/etanol (1:4), 70°C	Ruzicka <i>et al.</i> (1967)
1.7 x 10 ⁻⁷	6.1*	Agua ultrapura, 22°C	Lartiges y Garrigues (1995)
5.9 x 10 ⁻⁸	7*	Agua dulce, 25°C	Badawy y El-Dib (1984)
5.1 x 10 ⁻⁷	8.5*	Agua dulce, 25°C	Badawy y El-Dib (1984)
8.2 x 10 ⁻⁵	10	Agua (amortiguador Britton-Robinson), 50°C	Encontrado en este trabajo (1999)
1.3 x 10 ⁻⁴	12	Agua (amortiguador Britton-Robinson), 25°C	Encontrado en este trabajo (1999)
4.7 x 10 ⁻⁴	12	Agua (amortiguador Britton-Robinson), 50°C	Encontrado en este trabajo (1999)

* Los valores de k están condicionados a factores adicionales al pH, tales como reacciones de competencia con la hidrólisis: fotólisis, acción microbiana y otras.

II.2.3 Cinética a diferentes temperaturas

La hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 se realizó a diferentes temperaturas. En todos los casos, la cinética de la reacción se siguió midiendo los valores de absorbancia del metilparatión y del paranitrofenol (figura II.11). En el Cuadro II.5 se proporcionan los valores obtenidos de la constante de velocidad k a las temperaturas estudiadas. La constante de velocidad fue calculada con los datos del paranitrofenol utilizando el mismo modelo matemático empleado a 30°C (sección II.2.1).

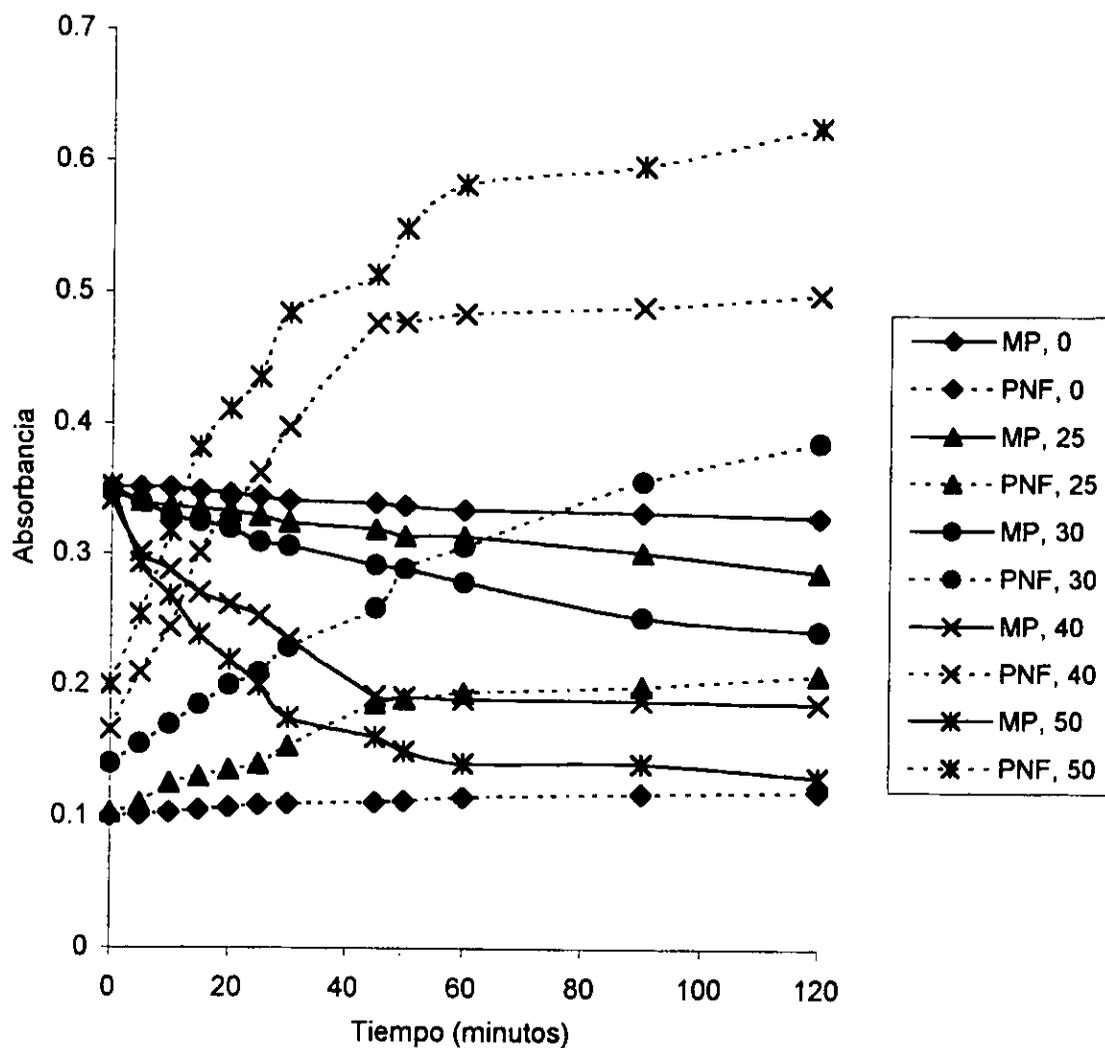


Figura II.11 Influencia de la temperatura sobre la cinética de hidrólisis del metilparatión (MP) a pH 12, en medio acuoso. $[MP] = 4 \times 10^{-5}$ mol/L

Cuadro II.5
Valores de la constante de velocidad de reacción (k) para
la hidrólisis del metilparatión a varias temperaturas

T °C	T °K	1/T (°K ⁻¹) x 10 ³	k (s ⁻¹) x 10 ⁴	ln k
0	273	3.66	0.402	-10.123
25	298	3.35	1.298	-8.950
30	303	3.30	2.580	-8.263
40	313	3.19	4.658	-7.672
50	323	3.09	4.690	-7.665

Con los datos presentados en el Cuadro II.5 y la ecuación de Arrhenius se calculó la energía de activación, E_a , de la reacción de hidrólisis del metilparatión :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

aplicando logaritmos a la ecuación (5) se tiene:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

donde T es la temperatura absoluta, A es el factor de frecuencia y R es la constante de los gases ideales.

Al trazar la gráfica de ln k en función de 1/T se obtuvo una línea recta cuya pendiente (m) fue $-4296 = -E_a/R$, de donde $E_a = -mR$; con el valor de $R = 1.987$ calorías $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ el valor calculado para E_a fue de $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. En estudios similares previos Badawy y El-Dib (1984), Spitzer *et al.* (1993) y Lartiges y Garrigues (1995) encontraron valores de E_a de 9.9, 13.9 y 7 kcal/mol para el metilparatión, aunque sólo en el caso de Spitzer *et al.* es válida la comparación, ya que en los otros estudios existen factores adicionales que afectan la degradación del plaguicida, además de que el valor de E_a no se calculó a pH 12.

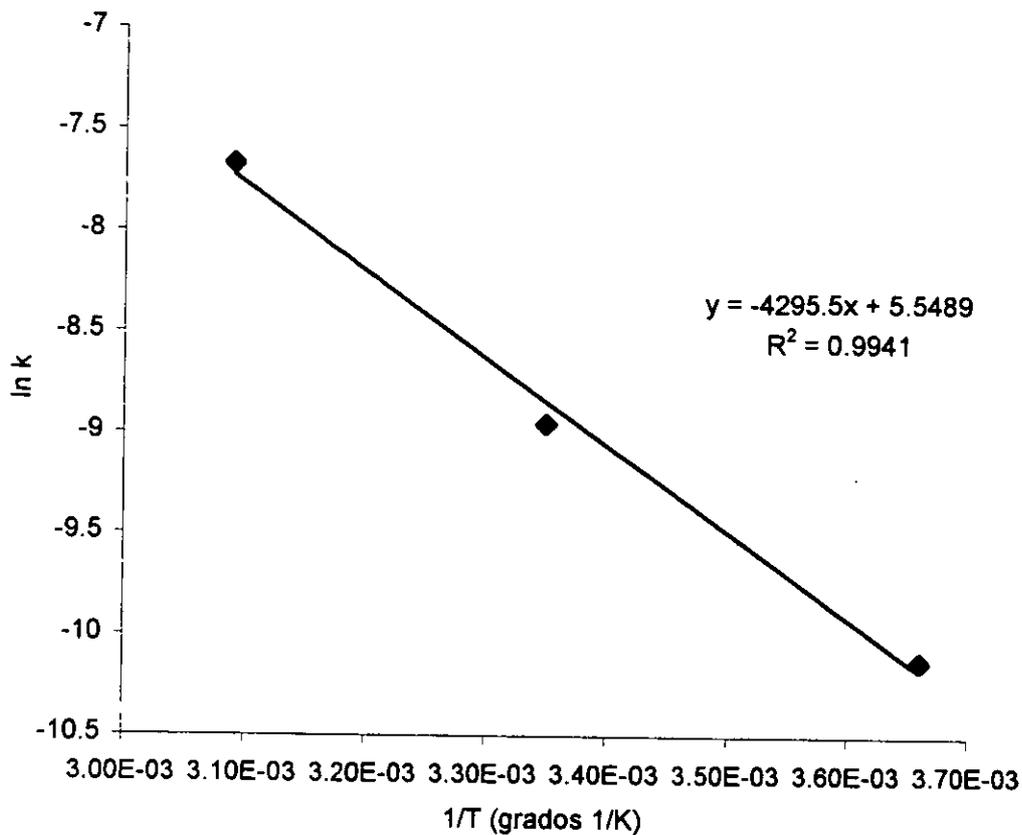


Figura II.12 Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso a pH 12

La correlación encontrada considerando todos los datos experimentales fue baja ($r^2 \cong 0.95$), aún cuando se emplean datos logarítmicos, lo que demuestra la dificultad de evaluar este tipo de parámetros con exactitud. Para tener una estimación más exacta de E_a se consideraron solamente los datos que mejor se ajustaron a la ecuación de la línea recta (a 0, 25 y 50 °C). Por otro lado, los valores de k presentaron un cambio menor entre 40 y 50°C, pero esto no significa que la velocidad de la hidrólisis sea independiente de la temperatura, ya que para asegurarlo se requieren más datos experimentales.

II.3 Estudio polarográfico de la hidrólisis del metilparatión

Se estudió la cinética de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso amortiguado a pH 12 y 30°C, empleando varias concentraciones iniciales del metilparatión, en un intervalo comprendido entre 5×10^{-7} M y 2×10^{-4} M. La concentración mínima corresponde a 130 ppb y se ubicó por debajo de los niveles permitidos para plaguicidas organofosforados en agua, por organizaciones internacionales de salud y ecología (200 ppb) y la concentración máxima en los niveles de solubilidad máxima del metilparatión en agua (60 ppm). En la Figura II.13 se presentan algunos de los polarogramas registrados en el transcurso de la hidrólisis y en la Figura II.14 una ampliación que corresponde a la zona (-800 a -1600 mV) del polarograma en que aparece la señal de reducción del paranitrofenol, ya que la señal es muy pequeña en comparación a la observada para el metilparatión. Además del pico polarográfico bien definido que se observa a -0.95 V, durante las primeras horas de la hidrólisis se detectó una señal adicional cercana a la barrera catódica, que no fue evidente ya al avanzar la hidrólisis, por esta razón se seleccionó la señal que aparece a -0.95 V para evaluar la constante de hidrólisis. En la Figura II.15 se muestra la evolución de la concentración del paranitrofenol en función del tiempo, para una concentración inicial de metilparatión de 4×10^{-5} M.

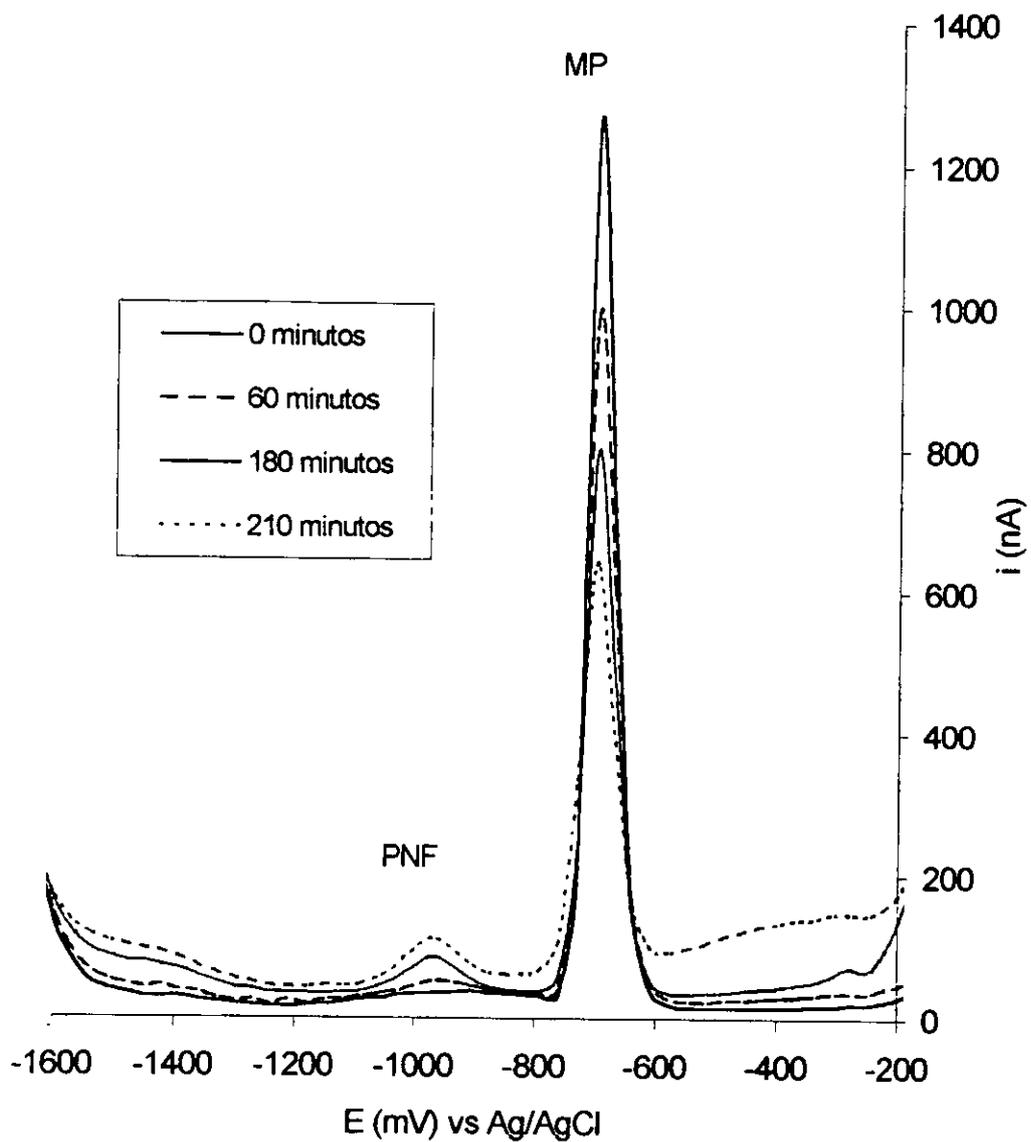


Figura II.13 Polarogramas del metilparatión (MP) y del paranitrofenolato (PNF) a pH 12 y 30°C registrados durante la hidrólisis del primer compuesto. La concentración inicial del metilparatión fue de 4×10^{-5} mol/L.

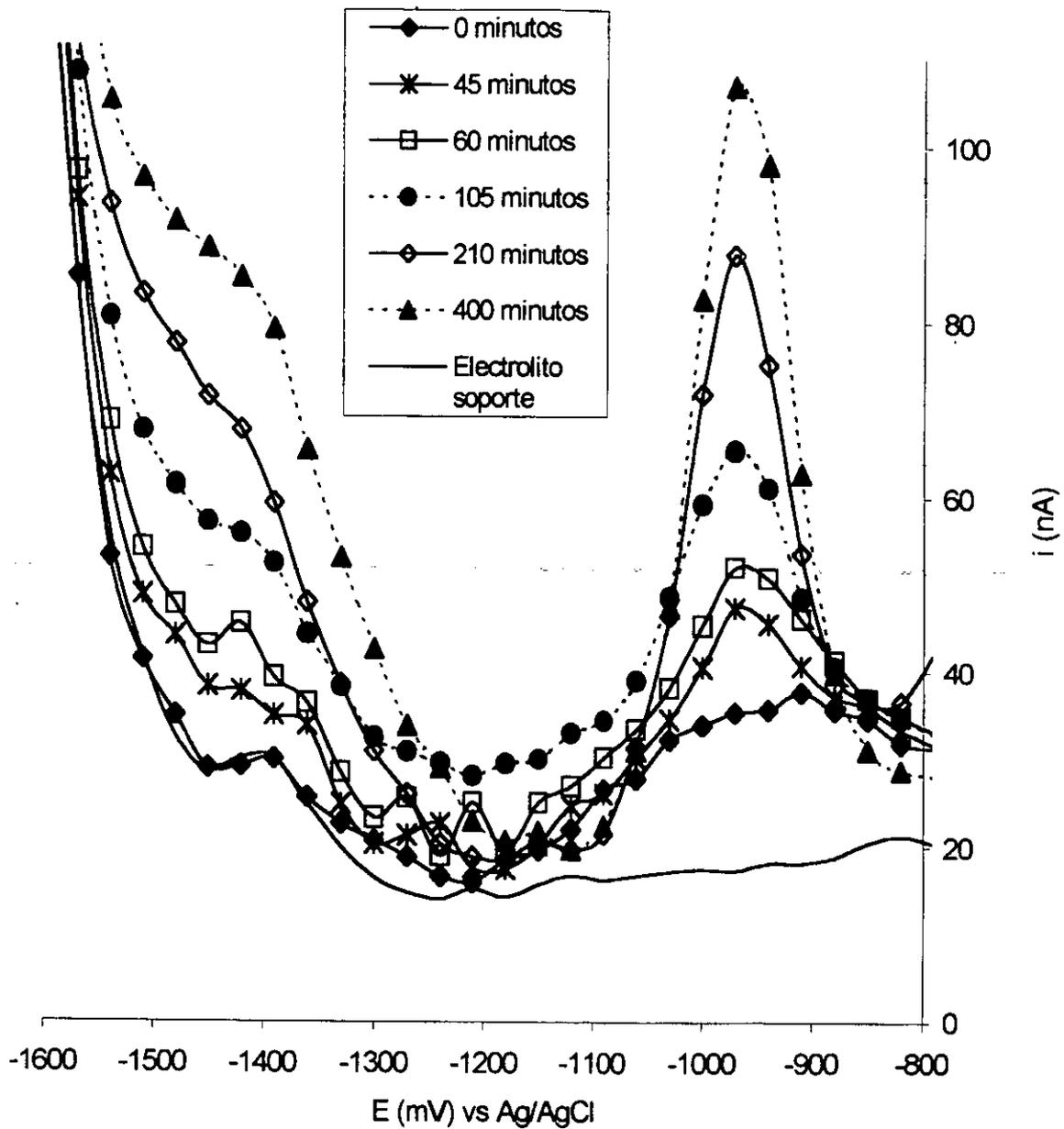


Figura II.14 Polarogramas del parnitrofenolato registrados durante la hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 4×10^{-5} mol/L

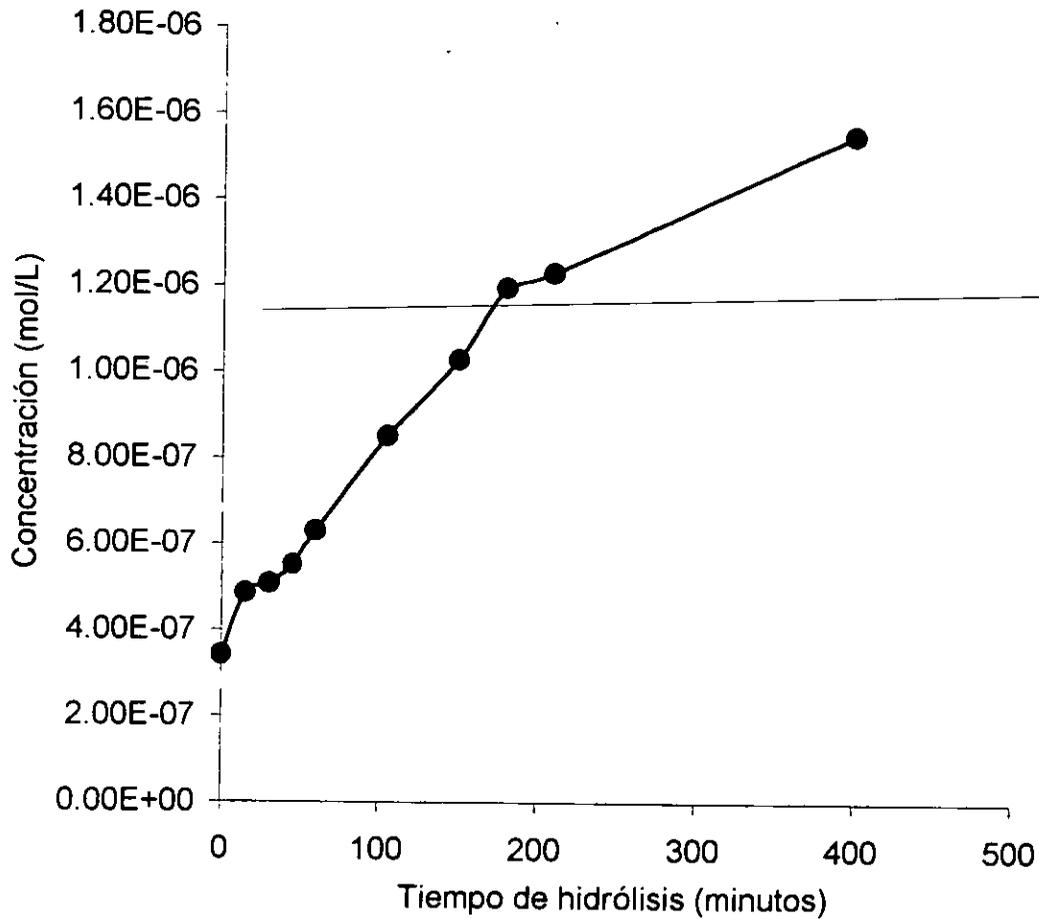
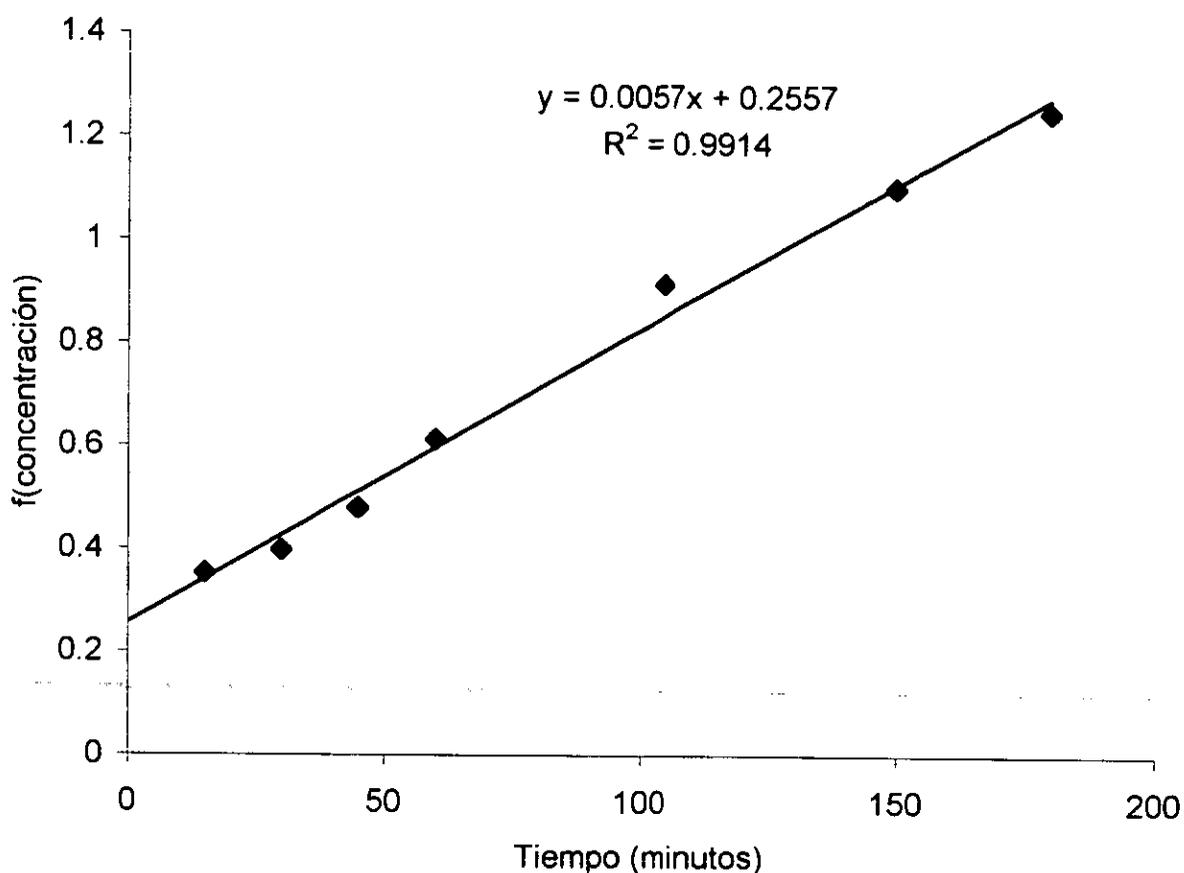


Figura II.15 Curva del cambio de concentración del paranitrofenolato (PNF) en función del tiempo a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 4×10^{-5} mol/L

A partir de los datos de la Figura II.15 se obtuvo la gráfica de la Figura II.16, aplicando el modelo integral de primer orden para calcular la constante de velocidad, que fue de $9.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



**Figura II.16 Modelo matemático de primer orden del método integral ($f[\text{PNF}] = kt$), aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C.
 $f(\text{concentración}) = \ln ([\text{PNF}]_t / [\text{PNF}]_0)$ para el paranitrofenol.**

Inicialmente se pensó que el método polarográfico resultaría adecuado para seguir las especies involucradas en el transcurso de la reacción de hidrólisis, el metilparatión y el paranitrofenolato, ya que ambas son electroactivas en las condiciones experimentales del estudio. Sin embargo, se presentaron algunas dificultades no previstas, que se comentan a continuación. El metilparatión se detectó a todas las concentraciones estudiadas, pero el paranitrofenolato sólo cuando la concentración inicial del metilparatión fue mayor a 5×10^{-6} M, esto último debido a que la sensibilidad del método polarográfico para el paranitrofenolato fue menor en un factor de 5 en comparación para el paranitrofenol no disociado determinado a pH 3, lo que no permitió medirlo desde el inicio del experimento; sin embargo, a pesar de que presentó corrientes de pico pequeñas en comparación a las del metilparatión, fue posible cuantificarlo. Para el metilparatión no

se observó una relación lineal entre la concentración y la corriente de pico a pH 12, por lo que no fue posible evaluar la variación de su concentración en el transcurso de la hidrólisis; es posible que la velocidad con que transcurre la hidrólisis afecte de manera importante la relación (intensidad de corriente) / (concentración), ya que a valores de pH donde la hidrólisis es despreciable (por ejemplo pH 3) se encontró una linealidad entre ambas variables en un intervalo amplio de concentración (ver sección III.2).

De manera similar a la descrita en la sección III.1 se calcularon las constantes de velocidad a partir de la variación de concentración del paranitrofenol en el transcurso de la hidrólisis, a diferentes concentraciones iniciales del metilparatión; los resultados se presentan en el Cuadro II.6

Cuadro II.6

Valores de la constante de velocidad de reacción de hidrólisis (k) del metilparatión a 30°C, a diferentes concentraciones iniciales del plaguicida. Los valores de k se calcularon con la variación de concentración del paranitrofenol en el transcurso de la hidrólisis.

[MP] inicial mol/L	K (s ⁻¹) x 10 ⁴
1x 10 ⁻³	1.49
4x10 ⁻³	0.95
1x10 ⁻⁴	1.56
2x10 ⁻⁴	1.30

Los valores de k calculados por polarografía promediaron 1.33 x 10⁻⁴ s⁻¹ y fueron del mismo orden que los obtenidos por espectrofotometría ultravioleta-visible, aunque en todos los casos fueron menores.

De acuerdo con los resultados obtenidos con ambos métodos de análisis, el método espectrofotométrico resultó más útil para estudiar la hidrólisis del metilparatión, por su simplicidad, rapidez y respuesta de las especies estudiadas. Fue posible determinar las concentraciones del reactivo (metilparatión) y del producto (paranitrofenol) sin dificultad, ya que ambos presentaron una correlación lineal entre su concentración y su absorbancia, situación no factible con el método polarográfico. Se demostró la conversión completa del metilparatión al paranitrofenolato en el intervalo de tiempo estudiado, lo

que no fue posible con el método polarográfico, donde aparentemente se produce una cantidad mucho menor de paranitrofenol, en comparación a lo que se transforma de metilparatión. Aún cuando el límite de detección encontrado para el metilparatión con el método polarográfico es menor al del espectrofotométrico, no representa realmente una ventaja para los propósitos del experimento en cuestión. Es posible, sin embargo, plantear alternativas para las desventajas comentadas del método polarográfico; aunque se pierde en simplicidad, es factible inhibir la reacción de hidrólisis, ajustar a pH 3 y realizar la determinación polarográfica en estas condiciones, donde es factible la cuantificación tanto del paranitrofenol como del metilparatión.

En los trabajos bibliográficos discutidos anteriormente, la constante de velocidad de hidrólisis se calculó a partir de mediciones cromatográficas, con todas las desventajas que esto representa, como el hecho de transferir la muestra a un disolvente volátil, y el tiempo que se emplea en el análisis; por ejemplo, durante las determinaciones cromatográficas realizadas (y discutidas en la sección III.8) en este trabajo, el metilparatión presentó un tiempo de retención de 18 minutos. En el caso de la polarografía y de la espectrofotometría ultravioleta-visible, las mediciones se realizaron directamente en la celda polarográfica o espectrofotométrica ya que no se requirió ni de transferencia a otro disolvente ni a otro compartimento para la medición. De esta forma, los dos métodos presentan ventajas sobre los métodos cromatográficos desde el punto de vista práctico, para el estudio de esta reacción en medio acuoso.

II.4 Conclusiones

1. Se calcularon las constantes de velocidad de reacción (k) para la hidrólisis básica del metilparatión en medio acuoso amortiguado, que corresponden exclusivamente a la transformación de metilparatión a parnitrofenolato, dado que no hay reacciones colaterales presentes. Los valores de k oscilaron entre 8.2×10^{-5} y $4.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dependiendo del pH y de la temperatura.
2. El método integral permitió demostrar que la reacción es de pseudoprimer orden en las condiciones experimentales del estudio.
3. Se establecieron las condiciones para determinar simultáneamente al metilparatión y al parnitrofenol en medio acuoso por espectrofotometría ultravioleta-visible y por polarografía diferencial de impulsos.
4. Se encontró un límite de detección para el metilparatión de $(1.33 \pm 0.08) \times 10^{-6} \text{ M}$ ($350 \pm 21 \text{ } \mu\text{g/L}$) y para el parnitrofenol de $(5.73 \pm 0.15) \times 10^{-7} \text{ M}$ ($80 \pm 2 \text{ } \mu\text{g/L}$) con el método espectrofotométrico.
5. Los métodos de análisis mencionados permiten seguir la evolución de la reacción de hidrólisis del metilparatión *in situ*.
6. La velocidad de la hidrólisis básica del metilparatión en medio acuoso depende del pH y de la temperatura. A $\text{pH} < 10$ (30°C) la velocidad de hidrólisis es muy pequeña, al igual que a 0°C ($\text{pH} 12$). La energía de activación (E_a) de la hidrólisis del metilparatión a $\text{pH} 12$, en el intervalo de temperatura $0\text{-}50^\circ\text{C}$ fue de 8.5 kcal/mol .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III

REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL METILPARATIÓN

En este capítulo se aborda el estudio de la reducción electroquímica del metilparatión en medio acuoso, por diferentes métodos electroquímicos: polarografía de muestreo (PM), polarografía diferencial de impulsos (PDI), voltamperometría cíclica (VC) y coulombimetría a potencial impuesto constante (CPIC). El estudio se realizó tanto en medio acuoso amortiguado como en no amortiguado en el intervalo de pH 1-13, lo que permitió conocer la influencia del pH en los equilibrios redox del metilparatión.

III.1 Estudio voltamperométrico del metilparatión

III.1.1 Estudio polarográfico del metilparatión

El metilparatión exhibió uno o dos procesos de reducción electroquímica con EGM dependiendo del pH del medio (figura III.1). En medio muy ácido ($\text{pH} < 1.8$) se detectó una onda (PM) o pico (PDI) bien definidos, intercambiándose seis electrones en la reducción del grupo nitroaromático (confirmado por el estudio coulombimétrico, que se presenta en la sección III.5). En el intervalo de pH entre 1.8 y 6, se observaron dos procesos de reducción, la primera señal de reducción bien definida y la segunda mal definida, con intercambio de cuatro y dos electrones, respectivamente. A $\text{pH} > 6$ se observó una onda catódica con cuatro electrones involucrados en la reducción del plaguicida. A $\text{pH} > 8$ ocurre la reacción de hidrólisis del metilparatión (Manzanilla *et al.* 1997) que puede afectar los valores de la intensidad de la corriente de difusión, dependiendo a la vez, del tiempo y del pH, por lo que no se recomienda estudiar al metilparatión en otras reacciones a $\text{pH} > 8$, ya que se tendría la competencia de la reacción de hidrólisis.

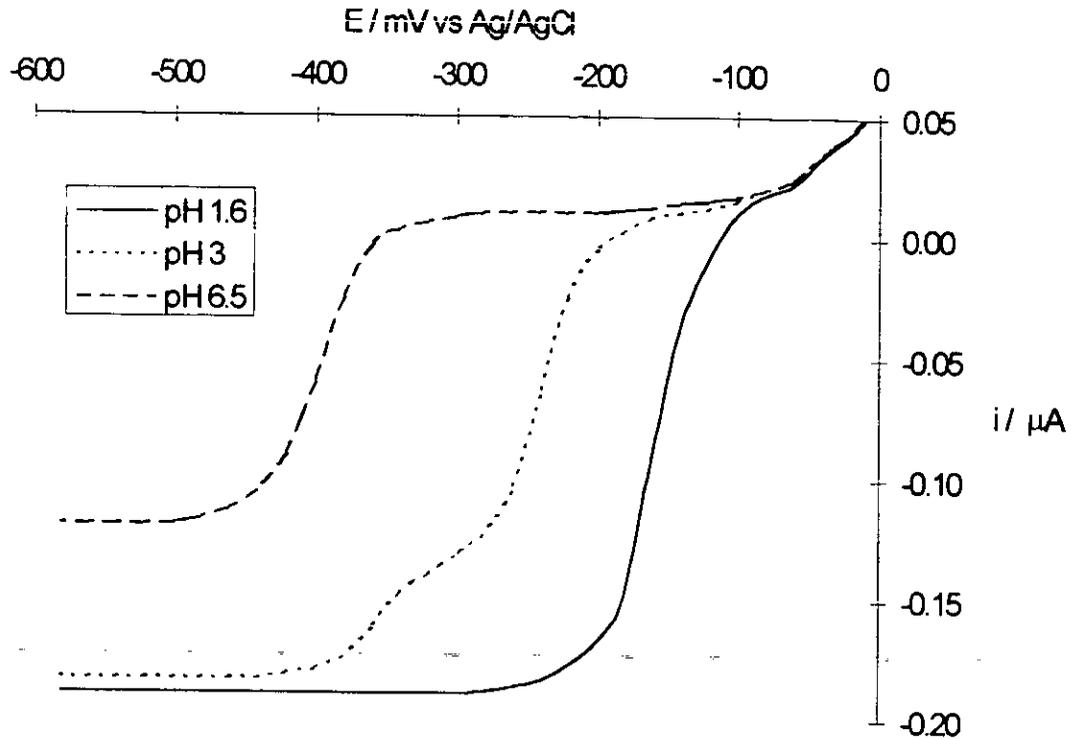


Figura III.1 Polarogramas representativos del metilparatión en medio acuoso amortiguado. Soluciones de metilparatión 5×10^{-5} M. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

Por otra parte, se realizó el estudio de linealidad entre la intensidad de corriente de pico (i_p) de la señal principal y la concentración del metilparatión. Se obtuvo una relación lineal en todo el intervalo de concentración estudiado (1×10^{-8} hasta 2×10^{-4} mol/L) empleando polarografía diferencial de impulsos (PDI) en medio acuoso amortiguado a pH 3. El límite de detección, calculado de acuerdo con los criterios de MacDougall y Crummett (1980), Long y Winefordner (1983) y Miller y Miller (1988) se muestra en el Cuadro III.1.

Cuadro III.1

Límite de detección (solución amortiguadora Britton-Robinson, pH 3, T = 25°C, ΔE = 50 mV) para el metilparatión. S_B , S_m y S_i son las desviaciones estándares del blanco, de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, i es la ordenada al origen, m es la pendiente, y t_{α} el valor de distribución de la t de student ($\alpha = 0.05$).

Técnica polarográfica	Pendiente (m) nA M ⁻¹	Ordenada al origen (i) nA	r	S_B nA
PDI	$(2.37 \pm 0.03) \times 10^7$	0.08 ± 0.04	0.9965	0.1749

LÍMITE DE DETECCIÓN		10 ⁸ (Mol/L)
a	b	c
2.21	2.31	2.27

$$a = 3S_B / m$$

$$b = 3S_B / (m - t_{\alpha} \cdot S_m)$$

$$c = 3[S_B^2 + S_i^2 + (i/m)^2 \cdot S_m^2]^{1/2}/m$$

Los valores del límite de detección calculados con los diferentes criterios fueron similares entre sí y se estimó un valor promedio de $(2.26 \pm 0.41) \times 10^{-8}$ M (5.4 ± 1.1 μg/L). Este valor fue menor que los niveles aceptados para el tratamiento de plaguicidas en el ambiente, aproximadamente 200 μg/L (Lacorte *et al.* 1995) y se considera un buen límite de detección comparado con los estudios de Nagniot (1964), Gajan (1969), Smyth y Osteryoung (1978), Bourque *et al.* (1989) y Hernández *et al.* (1993), que obtuvieron límites de detección para el metilparatión de 130, 10, 2.6, 1.5 y 7.9 μg/L, respectivamente; en todos estos estudios se emplearon métodos electroquímicos que usualmente involucraron etapas previas de acondicionamiento de la superficie del electrodo (electrodos modificados) o determinaciones indirectas del plaguicida (productos de hidrólisis). También se realizó un estudio similar en medio básico (pH 12), pero no se encontró un comportamiento lineal entre las variables, por lo que no es factible realizar el estudio cuantitativo del metilparatión

en medio fuertemente alcalino debido a este hecho, que se asocia a la reacción de hidrólisis que experimenta el plaguicida.

III.1.2 Voltamperometría de barrido lineal con electrodos sólidos

También se realizó el estudio con electrodos de disco de carbono vítreo, oro y platino. Se presentaron problemas de adsorción en la superficie del electrodo, que lograron minimizarse después de trazar varios voltamperogramas en la misma solución de electrolito soporte, en sentido anódico y catódico. El metilparatió presentó una onda de reducción en el intervalo de pH estudiado. En la Figura III.2 se presentan los voltamperogramas típicos del metilparatió obtenidos con electrodos sólidos. Los voltamperogramas con los electrodos de oro y de carbono se obtuvieron en condiciones similares (pH 3), pero el área de los electrodos fue diferente (0.0707 cm^2 para el de oro y 0.0314 cm^2 para el de carbono), esto explica la corriente de difusión mayor para la curva I/E obtenida con el electrodo de oro. El metilparatió no presentó electroactividad con el electrodo de platino a pH 3, debido al limitado dominio de electroactividad en la región catódica, donde se presenta la reducción del protón. Se observó, por tanto, una mayor sobretensión catódica del protón sobre los electrodos de carbono y oro que en platino. Cuando se ajustó el pH a 7, sí se visualizó la onda de reducción del metilparatió con electrodo de platino, que presentó una corriente de difusión menor que en las de los otros electrodos sólidos ya mencionados, lo que puede atribuirse a la diferencia en el número de electrones involucrados en el proceso redox, ya que, es poco probable que los demás parámetros involucrados en la ecuación de Levich se modifiquen solamente por el material del electrodo.

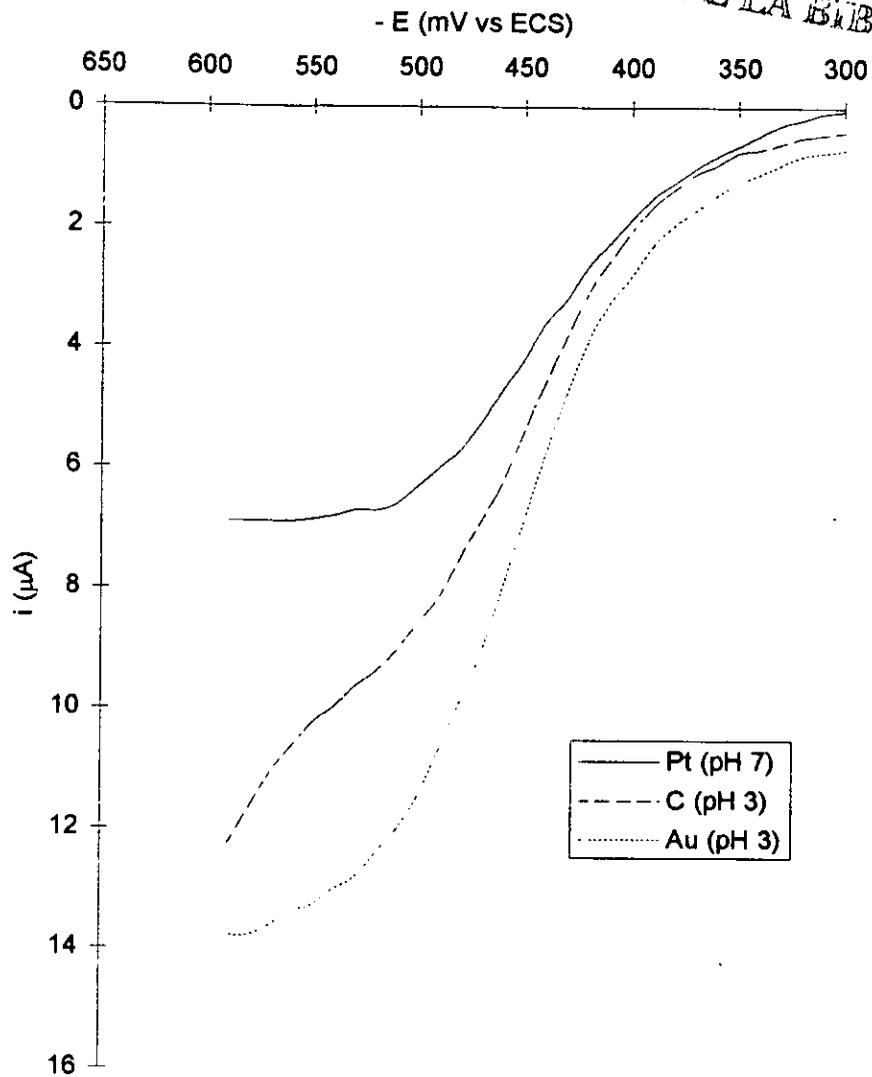


Figura III.2 Voltamperogramas representativos del metilparati3n en medio acuoso amortiguado. Soluciones de metilparati3n 5×10^{-5} M. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: Au (pH 3), C (pH 3), Pt (pH 7); electrodo de referencia: $Ag^{\circ}/AgCl$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

III.1.3 Limitación de la corriente por la difusión

Se conoce que los compuestos que contienen el grupo P=S, como es el caso del metilparatión, presentan el fenómeno de adsorción asociado al proceso electroquímico (Nagniot 1964). En los polarogramas obtenidos con polarografía diferencial de impulsos (PDI) y voltamperometría cíclica (VC), la intensidad de la corriente de pico fue mayor en comparación con la intensidad de la corriente de difusión y cuando se realizó un segundo barrido (VC) la intensidad de la corriente de pico decreció notablemente. Sin embargo, los estudios de variación de i_d con $h^{1/2}$ (con EGM, a pH 1.6) y $\omega^{1/2}$ (con electrodos de Au, Pt y carbono vítreo, a pH 7, 3 y 3, respectivamente) (figuras III.3 y III.4) presentaron un comportamiento lineal, que indica un proceso controlado por la difusión (Bard y Faulkner 1980, Bond 1980). En efecto, la ecuación de Ilkovic:

$$i_d = 606.9nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

muestra que la corriente limitada por la difusión (i_d) es proporcional a $m^{2/3}t^{1/6}$, que a su vez es proporcional a $h^{1/2}$. Esta dependencia es característica de procesos que son limitados por la velocidad de difusión al electrodo de gotas de mercurio, y se usa como un criterio de diagnóstico para distinguir este caso de otras clases de limitación de la corriente. Cuando en vez del EGM se emplean electrodos sólidos, la corriente límite es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro del electrodo, $\omega^{1/2}$, involucrados en la ecuación de Levich:

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}$$

$$j = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C\omega^{1/2}$$

$$j/C = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}$$

Se observó (figura III.3) que independientemente de la presencia de un surfactante (tritón x-100), usualmente empleado para suprimir máximos polarográficos, atribuibles a procesos diferentes al control por difusión, no se modificó el comportamiento de la onda polarográfica del metilparatión a pH 1.6. Por otro lado, el estudio con los electrodos sólidos correlación entre (j/C) y $\omega^{1/2}$ (figura III.4) es menor que la encontrada para i_d y $h^{1/2}$. También es evidente que aún cuando se emplea una variable normalizada (j/C) , que incluye permite establecer, que hasta un pH de 7 hay una tendencia al control por difusión, aunque la corriente de difusión, el área del electrodo y la concentración del metilparatión, se observan diferencias importantes entre los electrodos empleados, que pueden deberse

principalmente al número de electrones involucrados en el proceso redox, así como el pH al que se realizó la medición.

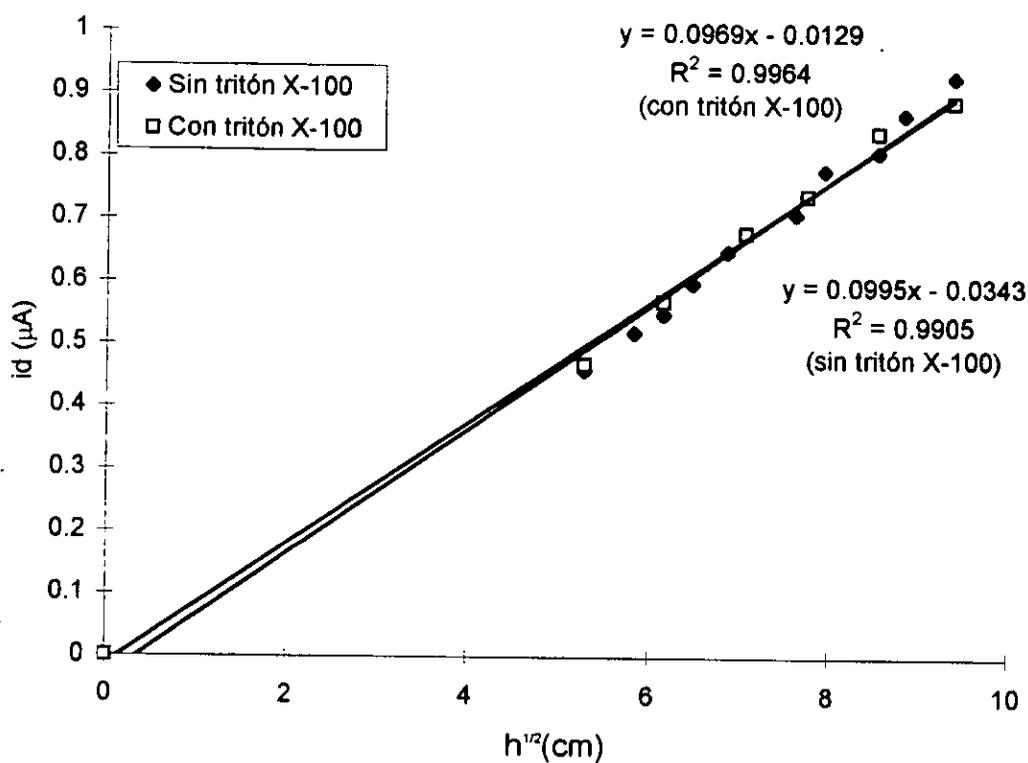


Figura III.3 Variación de la corriente límite de difusión (i_d) de la onda polarográfica del metilparatión en función de $h^{1/2}$, en medio acuoso amortiguado (pH 1.6). Solución de metilparatión 5×10^{-5} M. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: ECS; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

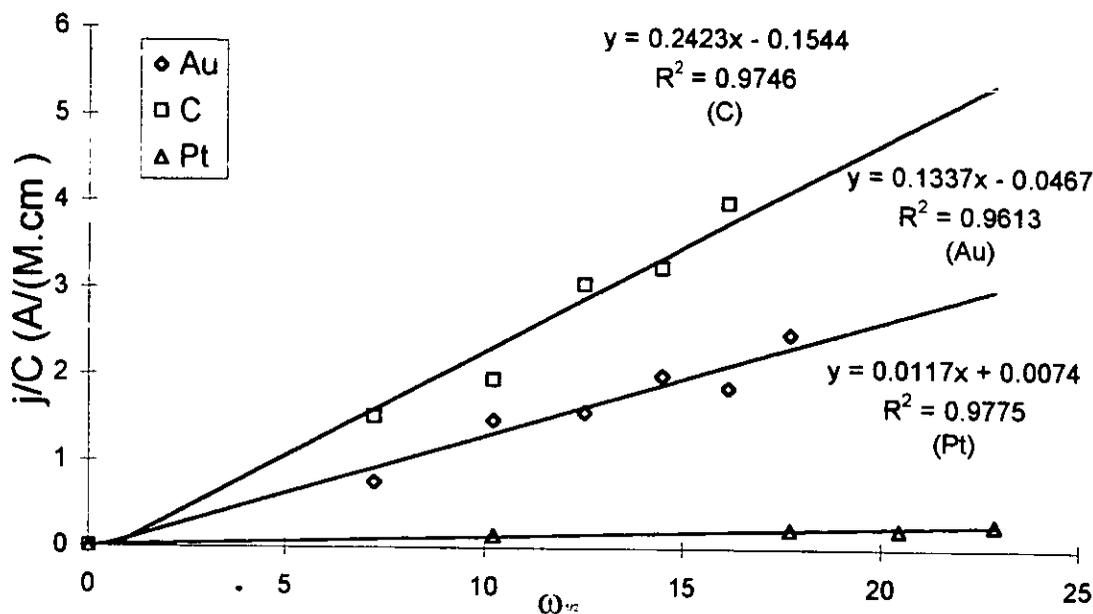


Figura III.4 Variación de la función j/C de la onda voltamperométrica del metilparatió en función de $\omega^{1/2}$ en medio acuoso amortiguado. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: Au (pH 3), C (pH 3), Pt (pH 7); electrodo de referencia: Ag^0/AgCl ; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

III.2. Influencia del pH sobre el potencial de reducción del metilparatió en soluciones amortiguadas y no amortiguadas

Se empleó una solución amortiguadora Britton-Robinson para controlar el pH, que se varió con la adición de ácido ortofosfórico o hidróxido de sodio. Se obtuvieron polarogramas con PCD y PDI en el intervalo de pH 1-13 y se mantuvo constante la concentración del metilparatió (5×10^{-6} M). La relación entre las concentraciones amortiguador/metilparatió fue de 10^3 , lo que garantizó la acción amortiguadora (Müller 1940). De hecho se puede admitir que la reacción al electrodo (sea de reducción del oxidante que consume iones H^+ o de la oxidación del reductor, que los produce), no ocasiona más que una variación despreciable de pH local (en la superficie del electrodo) en los límites de corriente accesible. Se observaron cuatro zonas de predominio para la primera señal de reducción, que se presentan en el diagrama E-pH (figura III.5). En las tres

primeras zonas el potencial de reducción del metilparati6n depende del pH y a pH > 10.8 es independiente del mismo. Para la segunda se1al el comportamiento es distinto, ya que presenta dos zonas definidas y a partir de pH 6, desaparece abruptamente, indicando que el producto de la primera reducci6n ya no es posible seguirlo reduciendo.

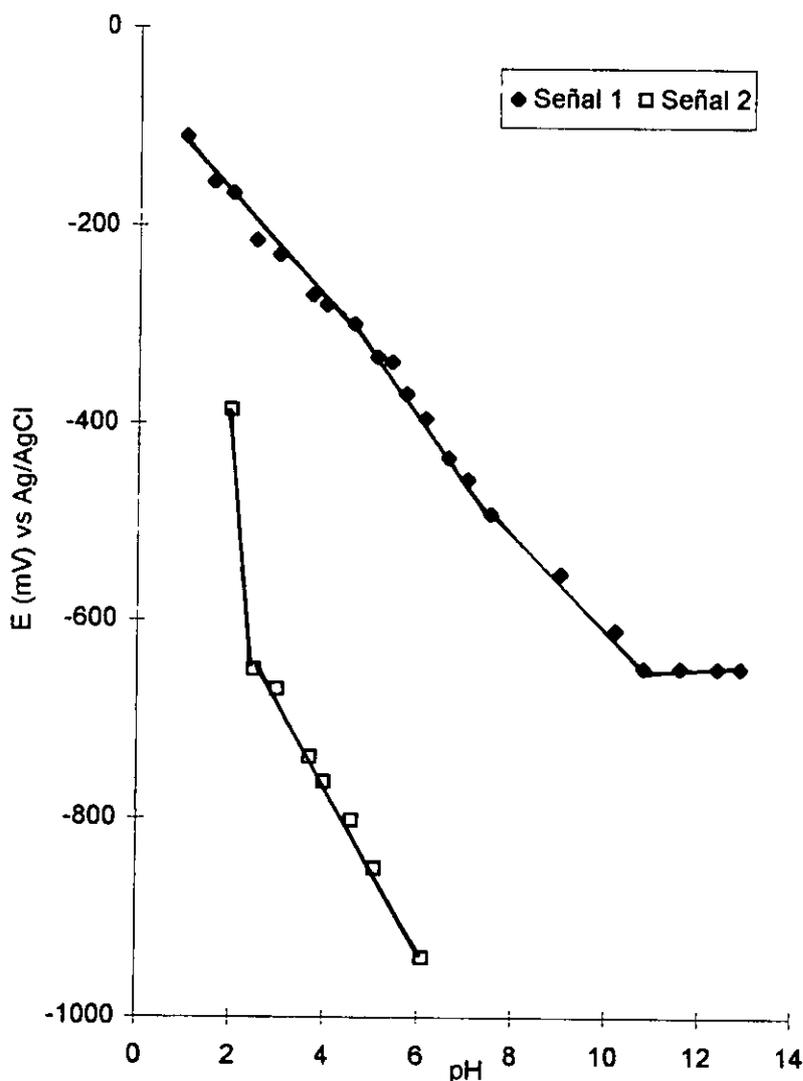


Figura III.5 Efecto del pH sobre los potenciales de reducci6n del metilparati6n en medio acuoso amortiguado. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: Ag⁰/AgCl; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

Por otra parte, se empleó una solución no amortiguada, KNO_3 0.1 M y KCl 0.1 M, y se varió el pH con HCl ó NaOH dependiendo del pH seleccionado. El comportamiento redox del metilparatió fue diferente en comparación con el medio amortiguado. Se observaron tres zonas de predominio para la primera señal de reducción en presencia de KNO_3 ó KCl , este comportamiento se presenta en el diagrama E-pH (figura III.6).

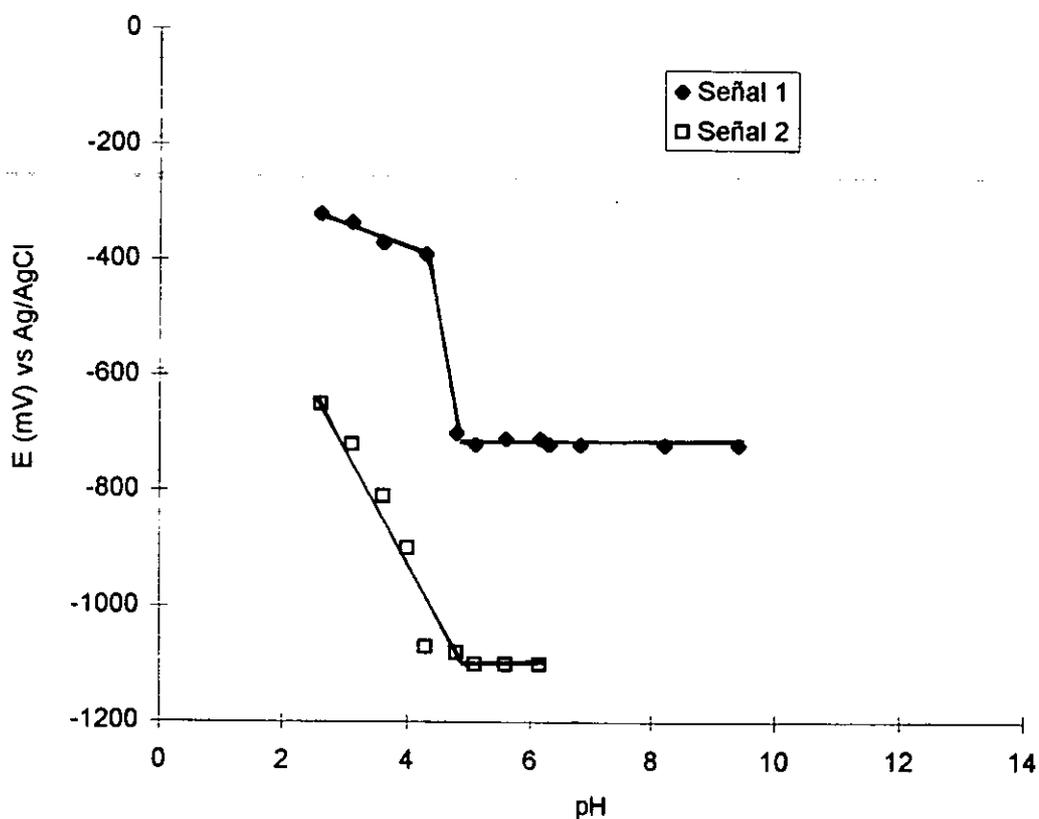


Figura III.6 Efecto del pH sobre los potenciales de reducción del metilparatió en medio acuoso no amortiguado. Electrolito soporte: KNO_3 0.1 M y cantidades variables de NaOH y HCl . Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

La primera y la tercera zonas son similares a las observadas en medio amortiguado, pero la segunda zona (intervalo de pH entre 4 y 10) es diferente. Es probable que en zonas extremas (ácida y alcalina) el ácido o base fuerte actúa en forma equivalente al del amortiguador doble. En la segunda zona la situación es diferente debido a que el agua no actúa como sistema amortiguador y por lo tanto las especies ácido-base no son las mismas que en medio amortiguado. Una especie intermedia se estabiliza en medio amortiguado pero no en el no amortiguado, donde el proceso electroquímico genera el producto final de reducción, sin cambios subsecuentes en el diagrama E-pH. Las ecuaciones que describen las variaciones de E en función del pH fueron deducidas del análisis estadístico de las zonas lineales de los diagramas E-pH y se proporcionan en los cuadros III.2 y III.3, para la primera y la segunda onda de reducción, respectivamente.

Cuadro III.2

A. Ecuaciones de E_p (mV) para la reducción principal del metilparatió a diferentes valores de pH, en medio acuoso amortiguado. El primer término de la ecuación es la intersección de la línea con el eje de potencial y el segundo es la pendiente de la línea. La sustitución del valor de pH apropiado dará el valor de E_p correspondiente a dicho pH.

Intervalo de pH	Ecuación
1 – 5.1	$E_p = -68 - 52 \text{ pH}$
5.1 – 7.5	$E_p = 26 - 69 \text{ pH}$
7.5 – 10.8	$E_p = -139 - 47 \text{ pH}$
10.8 – 13	$E_p = -645$

B. Ecuaciones de E_p (mV) para la reducción principal del metilparatió a diferentes valores de pH, en medio acuoso no amortiguado.

Intervalo de pH	Ecuación
1 – 4.4	$E_p = -124 - 48 \text{ pH}$
4.8 – 13	$E_p = -681$

Cuadro III.3

A. Ecuaciones de E_p (mV) para la segunda onda de reducción del metilparati6n a diferentes valores de pH, en medio acuoso amortiguado. El primer t6rmino de la ecuaci6n es la intersecci6n de la l6nea con el eje de potencial y el segundo es la pendiente de la l6nea. La sustituci6n del valor de pH apropiado dar6 el valor de E_p correspondiente a dicho pH.

Intervalo de pH	Ecuaci6n
2.5 – 6.1	$E_p = -434 - 82 \text{ pH}$

B. Ecuaciones de E_p (mV) para la segunda onda de reducci6n del metilparati6n a diferentes valores de pH, en medio acuoso no amortiguado.

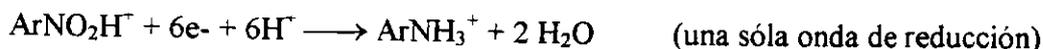
Intervalo de pH	Ecuaci6n
1 – 4.4	$E_p = -116 - 198 \text{ pH}$
4.4 – 6.1	$E_p = -1090$

Se observ6 un desplazamiento de los E_p a valores m6s negativos de potencial en medio no amortiguado con respecto a lo obtenido en medio amortiguado.

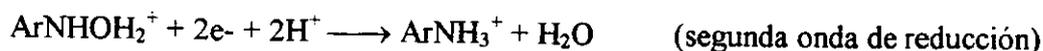
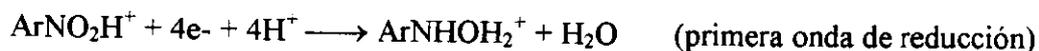
Para una forma definida del oxidante (en este caso el grupo nitro del metilparati6n) y una forma definida del reductor (se pueden establecer los derivados hidroxilamino y amino, como se demuestra en p6rrafos posteriores), existe una variaci6n lineal, de pendiente igual a $-m/n \text{ pH}$ veces el coeficiente de Nernst ($= -0.058 \text{ V/unidad de pH, a } 20^\circ\text{C}$) (Tr6millon 1993). Pero cuando cualquiera de las especies (oxidante o reductor), incluso las dos, se someten a cambios de forma 6cido-base, en ciertos dominios de pH, se traducen en una modificaci6n del n6mero de iones H^+ que intervienen en el sistema redox, y tambi6n en cambios de la pendiente E/pH . En este trabajo se intent6 determinar el comportamiento 6cido-base del metilparati6n con valoraciones potenciom6tricas con hidr6xido de sodio sin que se obtuvieran resultados reproducibles que permitieran apoyar el estudio polarogr6fico, pero se puso en evidencia que no es simple la interpretaci6n de los sistemas redox dependientes del pH. De una manera general se propone la siguiente serie de reacciones, en todo el intervalo de pH estudiado (el n6mero de electrones propuesto se determin6 experimentalmente por coulombimetr6a a potencial impuesto). Las zonas de predominancia

que se dan corresponden a los cambios de pendiente obtenidos experimentalmente para las ondas de reducción del metilparati6n (ver figura III.5).

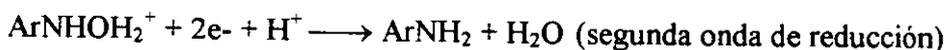
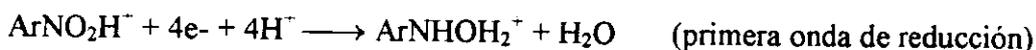
0 < pH < 1.6



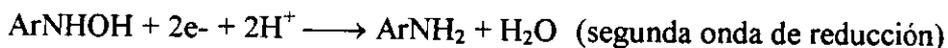
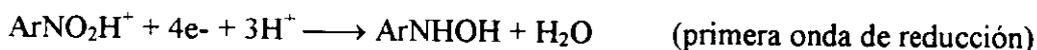
1.6 < pH < 2.5



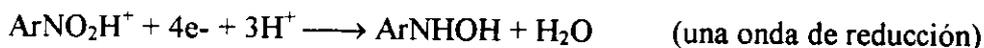
2.5 < pH < 5.1



5.1 < pH < 6.1



6.1 < pH < 6.8



6.8 < pH < 10.8



pH > 10.8



En la 6ltima zona de pH (pH > 10.8), de acuerdo a lo que se observa en la Figura III.5, la reducci6n del metilparati6n corresponde a un proceso global que involucra cuatro electrones y que es independiente del pH. La asignaci6n del producto de la reducci6n no fue posible hacerla bas6ndose solamente en el modelo general de electroreducci6n de

compuestos aromáticos, lo que si fue factible para $\text{pH} < 10.8$. La discusión en torno a la posible naturaleza química de dicho producto se presenta en una sección posterior (ver sección III.8), donde se enfatiza en la permanencia del anillo aromático y la posibilidad de una reacción intramolecular que permita explicar la independencia del proceso con el pH.

El número de protones (p) involucrados en la reacción al electrodo está dado por

$$\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH} = - 59 p / \alpha n$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga para el proceso de reducción del metilparatió. El valor de αn para este proceso fue calculado de la ecuación:

$$E = E_{1/2} - (59/\alpha n) \log [i/(i_d - i)]$$

Los valores de αn y p correspondientes a la reacción electroquímica fueron calculados a diferentes valores de pH, en medio acuoso amortiguado y no amortiguado y se presentan en los cuadros III.4 y III.5, para la primera y segunda señal de reducción, respectivamente.

Cuadro III.4

A. Valores calculados de αn y p para la onda de reducción principal del metilparatió en medio acuoso amortiguado.

Intervalo de pH	(59/ αn) (p)	59/ αn	p	αn
1 - 5.1	52	45	1.16	1.33
5.1 - 6.8	69	53	1.3	1.13
6.8 - 10.8	47	49	0.96	1.22
10.8 - 13	0	39	0	1.54

B. Valores calculados de αn y p para la onda de reducción principal del metilparatió en medio acuoso no amortiguado.

Intervalo de pH	(59/ αn) (p)	59/ αn	p	αn
1 - 4.4	48	36	1.33	1.67
4.4 - 4.8	*	60	*	1
4.8 - 13	0	48	0	1.25

* No se calcularon estos valores, ya que en esta zona la variación de E fue muy brusca.

Cuadro III.5

A. Valores calculados de αn y p para la segunda onda de reducción del metilparati6n en medio acuoso amortiguado.

Intervalo de pH	$(59/\alpha n) (p)$	$59/\alpha n$	p	αn
2.5 - 6.1	82	89	0.92	0.66

B. Valores calculados de αn y p para la segunda onda de reducción del metilparati6n en medio acuoso no amortiguado.

Intervalo de pH	$(59/\alpha n) (p)$	$59/\alpha n$	p	αn
1 - 4.4	159	125	1.27	0.48
4.4 - 6.1	0	104	0	0.56

El valor de p tiene dos interpretaciones distintas en la literatura: en una de ellas, que es la m1s difundida, se considera que p es el cociente del n1mero de protones entre el n1mero de electrones involucrados en un proceso redox (cuando el n1mero de protones y de electrones es igual, el cociente que se obtiene es uno). La otra interpretaci6n es que p es el n1mero de protones intercambiados en la etapa predominante del proceso redox, o sea en la etapa m1s lenta, que es la que controla la velocidad del proceso redox global. Los valores de p encontrados en este trabajo fueron todos cercanos a la unidad, oscilando su valor entre 0.9 y 1.3, lo que seg1n la primera interpretaci6n indicaría que el n1mero de protones y electrones involucrados en los procesos redox en las regiones de pH estudiadas es igual, lo que coincide con la mayoría de la serie de reacciones presentada con anterioridad. La segunda interpretaci6n es m1s compleja, ya que involucra especies inestables, que funcionan como intermediarios entre los reactivos y los productos. En este estudio no se abord6 este tema por lo que se consider6 solamente en la discusi6n posterior de los esquemas de reducci6n del metilparati6n (secci6n III.8).

El estudio demostr6 que el pH es un factor importante que modifica las propiedades redox del metilparati6n, que 6ste presenta un proceso electroquímico complejo y que existen diferencias significativas si el medio est1 amortiguado o no, en zonas cercanas a pH neutro. El comportamiento redox cualitativo del metilparati6n aparentemente no se modifica por la presencia de las diferentes sales empleadas, como nitratos, cloruros, fosfatos, acetatos y boratos.

III.3 Voltamperometría cíclica del metilparatión

Este estudio se realizó en medio amortiguado y no amortiguado. A pH muy ácido el voltamperograma cíclico del metilparatión con HMDE presentó un pico catódico estrecho irreversible y la amina producida no fue electroactiva en este medio. Este comportamiento coincidió con los resultados de los estudios descritos en las otras secciones de este capítulo. En el intervalo de pH entre 1.8 y 6, se observaron un pico catódico (pico A) y uno anódico (pico B) en el primer barrido y después del segundo barrido se detectó un pico catódico adicional (pico C) a potencial mayor que el pico A y éste último decreció notablemente (como ejemplo, se muestra un voltamperograma en la figura III.7). Los picos B y C presentaron intensidades de corriente similares ($i_{pc}/i_{pa} \approx 0.85$) y potenciales de pico con una diferencia de 30 mV, que se consideró corresponden a una pendiente de $60\text{mV}/2$ electrones, por lo tanto se asignaron al sistema cuasirreversible RNHOH/RNO. Este comportamiento fue congruente con los resultados del estudio coulombimétrico, donde se demostró que el intermediario hidroxilamino es un anfolito redox que se reduce al derivado amino y se oxida al derivado nitroso. El estudio coulombimétrico mostró que se intercambian dos electrones en ambos procesos, basados en la cantidad de electricidad consumida por mol de sustancia electrolizada.

A $\text{pH} > 6$ los voltamperogramas cíclicos del metilparatión fueron similares a los ya descritos, pero los potenciales de pico se desplazaron con el pH. En la Figura III.8 se presentan voltamperogramas cíclicos del metilparatión registrados a diferentes valores de pH.

También se obtuvieron voltamperogramas cíclicos del metilparatión con electrodo sólido de carbono vítreo, en medio acuoso amortiguado, a diferentes valores de pH. El comportamiento redox observado para el metilparatión fue similar al descrito para HMDE; sin embargo el valor de ΔE observado para el sistema RNHOH/RNO fue mayor, lo que significa que este sistema presentó una mayor sobretensión en el electrodo de carbono. Así, se mostró la congruencia en el comportamiento redox electroquímico del metilparatión, basados en métodos de difusión convectiva y pura, además se estableció que el mecanismo de reducción electroquímica del metilparatión en agua involucra pocas especies estables, que derivan en un mecanismo sencillo.

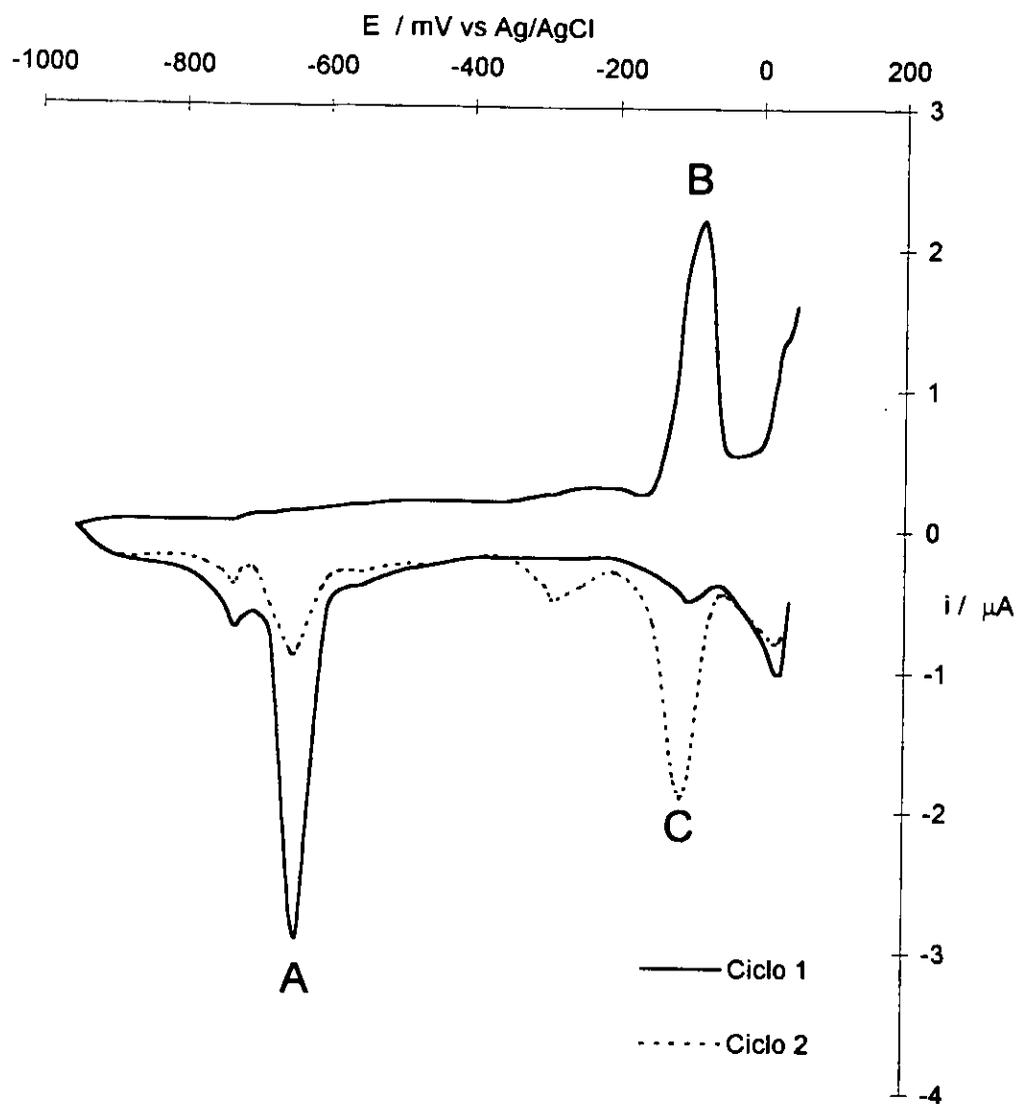


Figura III.7 Voltamperogramas cíclicos del metilparatión a pH 3.5, en medio acuoso amortiguado. Electrolito soporte: amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: HMDE; electrodo de referencia: $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 20 V/s.

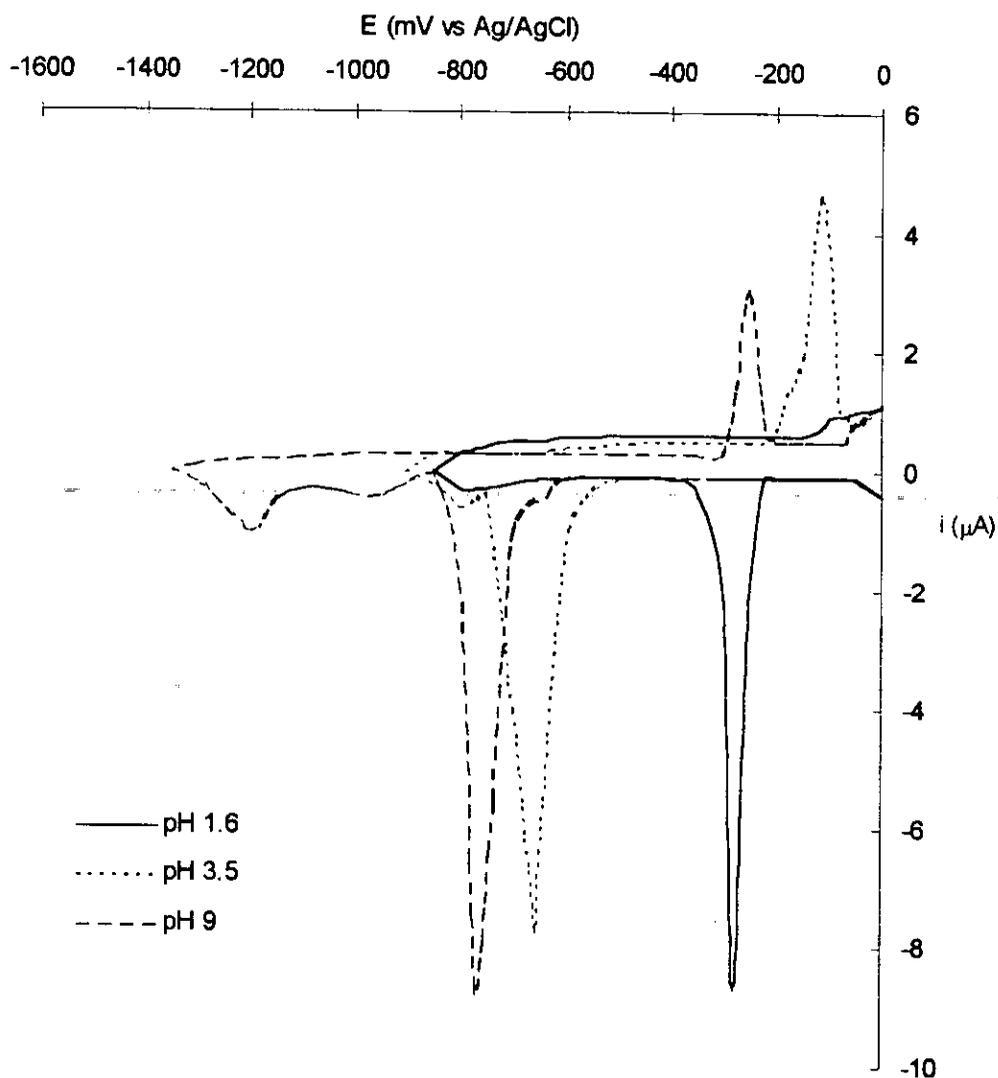


Figura III.8 Voltamperogramas cíclicos del metilparatión a diferentes valores de pH en medio acuoso amortiguado. Electrolito soporte: amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: HMDE; electrodo de referencia: $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgCl}$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 20 V/s.

III.4 Estudio coulombimétrico a potencial impuesto constante

El estudio coulombimétrico se realizó en medio amortiguado en las zonas de predominio de pH mencionadas anteriormente y en medio no amortiguado a pH 7. Se emplearon soluciones de plaguicida 5×10^{-5} M porque a concentraciones mayores (60 ppm, 1×10^{-4} M) precipita (US EPA 1989), esto último se verificó experimentalmente. En medio amortiguado a $\text{pH} < 1.8$, el estudio de las curvas coulombimétricas (μmoles de metilparatión electrolizado en función del número de los coulombios consumidos) (figura III.9) a potencial impuesto constante de -500 mV indicó que se intercambiaron seis (5.9 ± 0.4) electrones en el proceso redox, correspondiendo a la electroreducción del grupo nitro del metilparatión al derivado amino en una etapa simple.

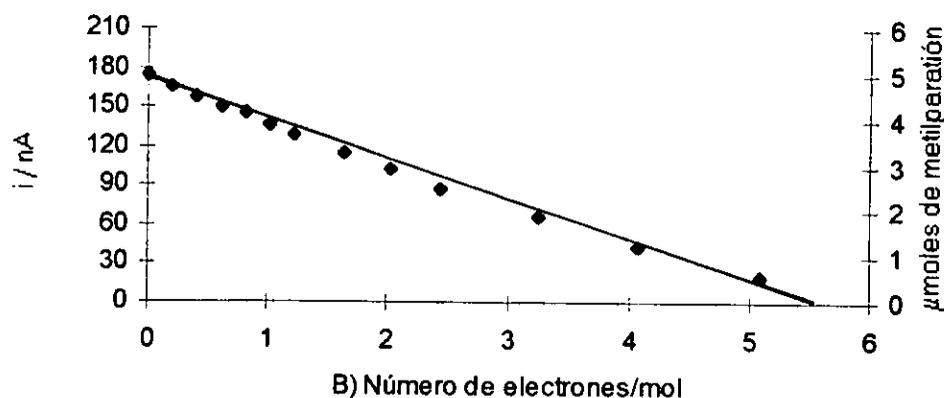
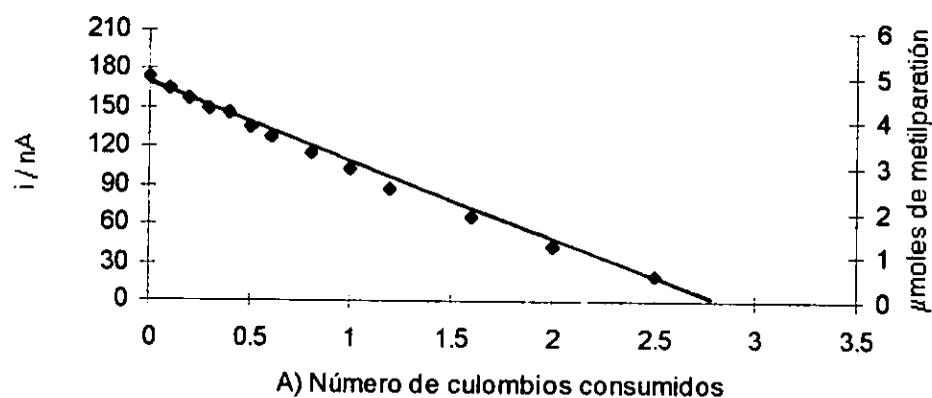
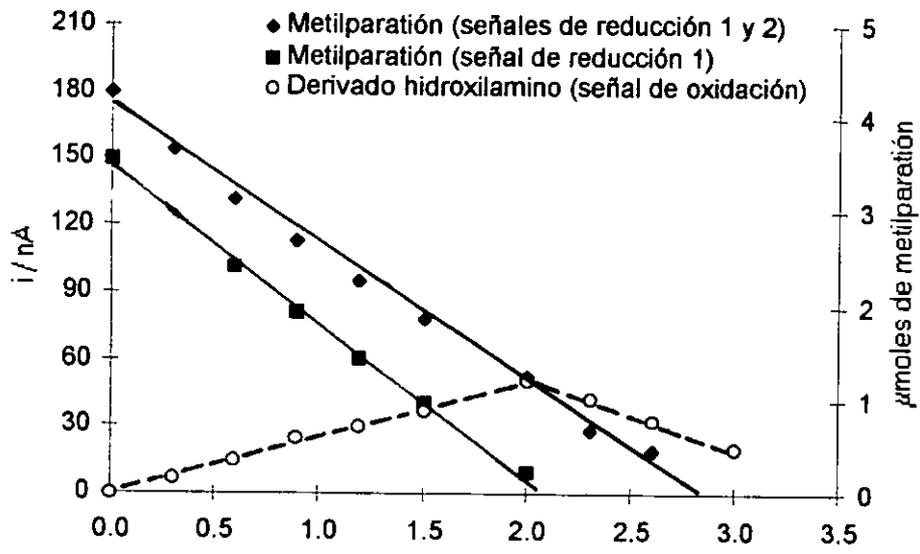


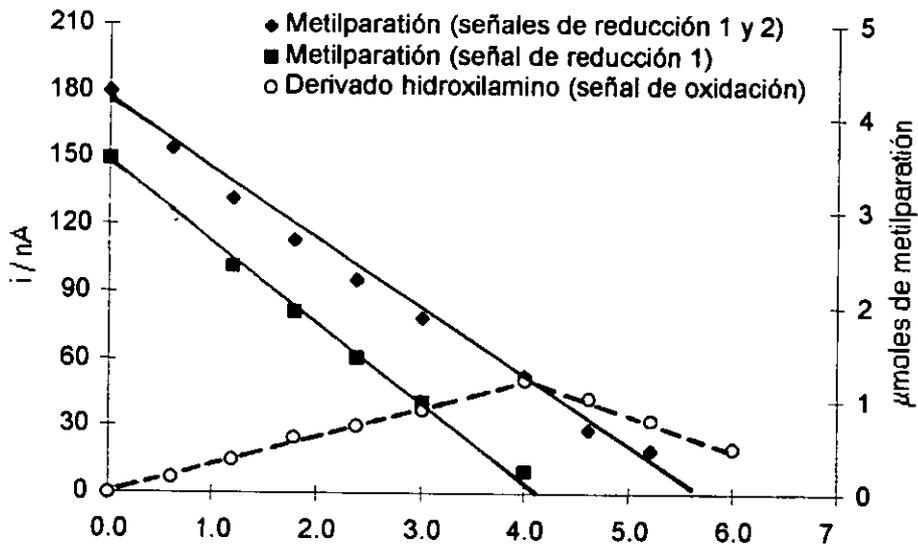
Figura III.9 Estudio coulombimétrico a pH 1.6. A) Variación de la intensidad de corriente límite con la cantidad de electricidad (número de coulombios) consumida en el proceso de electrólisis. B) Se indica el número de electrones intercambiados por mol de metilparatión. Buffer Britton-Robinson 0.04 M; E impuesto = -500 mV.

En el intervalo de pH entre 1.8 y 6 se observaron dos etapas y el estudio de las curvas coulombimétricas (figura III.10) a potencial impuesto de -1200 mV indicó que la primera etapa involucró cuatro (3.9 ± 0.3) electrones y la segunda dos (2 ± 0.3), asociadas a la reducción electroquímica del grupo nitro del metilparatió en dos etapas consecutivas, primero al derivado hidroxilamino y luego a la amina. Es posible que el derivado hidroxilamino se produzca a pH más ácido pero rápidamente se protona y no es posible detectarlo por polarografía clásica; en medio menos ácido la etapa de protonación es lenta y es posible detectarlo. En esta región de pH se observó la aparición de una onda anódica y su intensidad de corriente se incrementó dependiendo de la producción del derivado hidroxilamino; por tanto se atribuyó la onda anódica a la oxidación de la hidroxilamina producida. Esta señal de oxidación se definió mejor a valores de pH mayores. La relación de corrientes de difusión para la reducción/oxidación del derivado hidroxilamino disminuyó a pH más básico, que se interpretó como una mayor producción de la hidroxilamina. Esta situación se observa en las figuras III.10 y III.11.

A $\text{pH} > 6$, se consumieron 3.9×10^5 coulombios/mol del metilparatió (figura III.11), lo que indicó que se involucraron cuatro (4.1 ± 0.4) electrones en la etapa de reducción simple. En este intervalo de pH, no se favorece la protonación del intermediario hidroxilamino y no se produce el derivado amina. Se observó también la onda anódica, que corroboró que depende del derivado hidroxilamino generado.



A) Número de culombios consumidos



B) Número de electrones/mol

Figura III.10 Estudio coulombimétrico a pH 4. A) Variación de la intensidad de corriente límite con la cantidad de electricidad (número de culombios) consumida en el proceso de electrólisis. B) Se indica el número de electrones intercambiados por mol de metilparatión. Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M; E impuesto = -1200 mV.

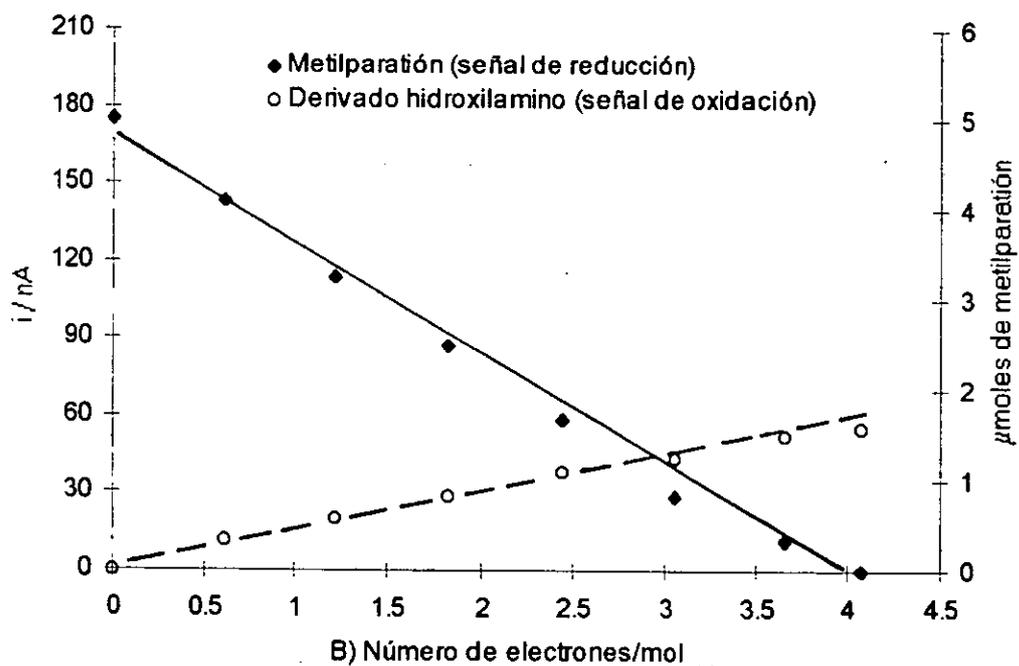
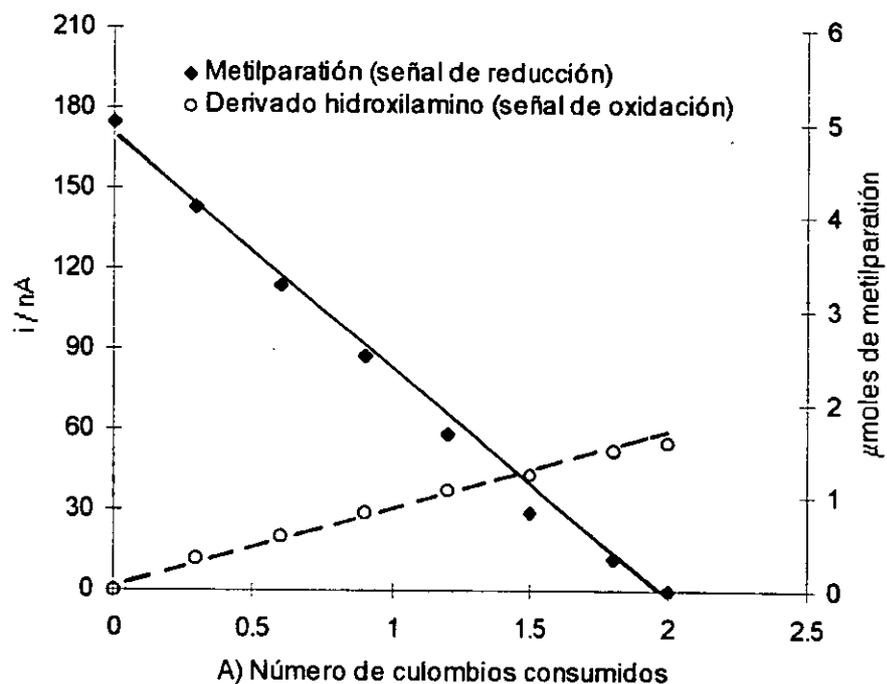


Figura III.11 Estudio coulombimétrico a pH 8. A) Variación de la intensidad de corriente límite con la cantidad de electricidad (número de culombios) consumida en el proceso de electrólisis. B) Se indica el número de electrones intercambiados por mol de metilparatión. Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M; E impuesto = -1200 mV.

El comportamiento electroquímico del metilparatión coincidió con el modelo general de reducción que se observa para compuestos nitroaromáticos (Bard 1976, Smyth y Osteryoung 1978, Kissinger y Heineman 1983, Rubinstein 1985, Laviron y Roullier 1990, Laviron *et al.* 1994, Karakus y Zuman 1995). Todos los autores mencionados anteriormente, proponen la reducción en dos etapas en medio ácido de los compuestos nitroaromáticos y una sólo onda de reducción a pH menos ácido, pero no se menciona la aparición de una sólo onda de reducción a pH muy ácido, que involucre 6 electrones. Para el caso específico del nitrobenceno en medio ácido, Trémillon (1993) menciona la aparición de dos ondas, y en medio más ácido, establece un rearrreglo de la fenilhidroxilamina en para-aminofenol. También es conocido que al paranitrofenol sólo se le asocia con una onda de reducción que involucra 6 electrones en todo el intervalo de pH, salvo en un medio muy alcalino, cuando se estabiliza un intermediario radical. Estos ejemplos se presentan para realzar el hecho, de que aún cuando se han estudiado muchísimos compuestos que quedan comprendidos en la categoría de nitrocompuestos, presentan, sí, un comportamiento general común, pero siempre hay diferencias establecidas por los sustituyentes de la molécula, que no siempre son del todo previsible.

El estudio coulombimétrico en medio no amortiguado se realizó en KNO_3 0.1 M a pH 7 y los resultados mostraron que se intercambiaron cuatro (4 ± 0.3) electrones en la etapa de reducción simple y se observó un pH final de 11, lo que indicó que el compuesto generado consumió protones del medio acuoso en su reducción.

El estudio electroquímico similar realizado en otro compuesto nitroaromático, el paranitrofenol, en las mismas condiciones experimentales, mostró un comportamiento diferente al del metilparatión (*ver anexo B*). El sustituyente dimetiltiofosfato presente en el plaguicida modificó notablemente las propiedades redox del grupo nitroaromático.

III.5 Análisis espectroscópico de los productos de la electrólisis del metilparatión

Los productos de la electrólisis se analizaron con espectrofotometría ultravioleta-visible, infrarrojo y espectroscopia de masas (previa separación con cromatografía de gases). Inicialmente se realizó la extracción directa de la solución acuosa con cloroformo, en proporción 10:1, pero no hubo una extracción cuantitativa de los productos de electrólisis, la que se logró después de ajustar a pH 6.5 la solución electrolizada y de extraer 10 mL de solución acuosa con dos porciones de 1 mL de cloroformo, cada una. Los valores de pKa de la anilina (grupo Ar-NH₂) y del p-aminofenol (grupo ArOH) son de 4.62 y 8.16, respectivamente, por lo que a pH 6.5 se asegura que tanto los grupos ArNH₂ como ArOH se encuentran sin carga (asumiendo un comportamiento ácido-base similar de los productos de la electrólisis) y son especies potencialmente extraíbles con el cloroformo, además de que se evita la hidrólisis de los productos que presumiblemente conservan la estructura del éster organofosforado. Así mismo, al extraer con dos porciones se aseguró una extracción mínima del 75% de los productos; cuando se incrementó el número de extracciones ($n > 2$) no se observó un aumento considerable en la cantidad de compuesto extraído, por lo que se decidió emplear dos extracciones consecutivas.

Los espectros IR y UV de los productos generados a pH 1.6 y pH 4 que involucran la reducción con 6 electrones, fueron similares, por lo que se concluyó que correspondían al mismo compuesto químico, que se denominó Producto 1. De manera análoga se estableció que los espectros UV e IR de los productos obtenidos a pH 8 y pH 4 que involucran la reducción con cuatro electrones, correspondían al mismo compuesto químico, que se nombró Producto 2.

-Espectros UV A partir del extracto directo se registraron los espectros ultravioleta-visible. En la Figura III.12 se muestran los espectros de absorción de los productos de la macroelectrólisis del metilparatión y se emplea como referencia el espectro de absorción del p-aminofenol (PAF) en cloroformo, sometido a un proceso de extracción similar al de los productos de la electrólisis. Se observó un banda de absorción con un máximo de absorción a 245 nm, común a todos los productos de la electrólisis pero no al p-aminofenol. Se notó también una banda de absorción común con un máximo de absorción a 287 nm, que fue más intensa en el PAF y en el Producto 2.

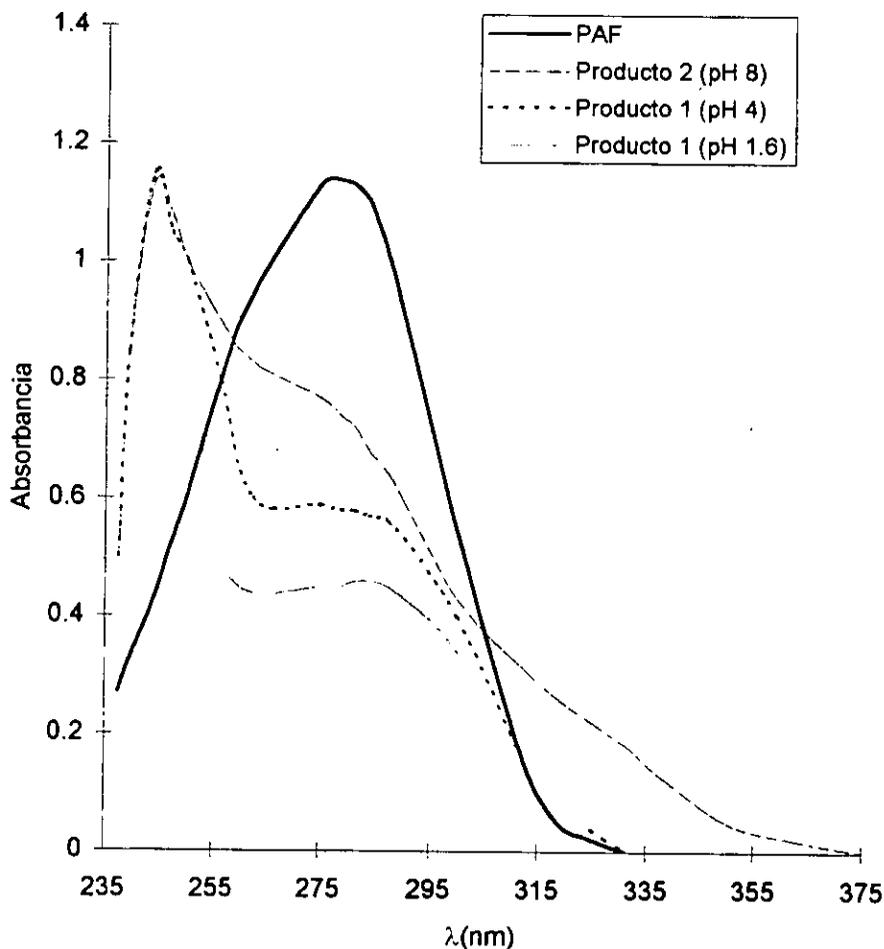


Figura III.12 Espectros en la región ultravioleta de los productos recientemente generados por electrólisis del metilparatión (extracción con cloroformo a pH 6.5). Como referencia se muestra el espectro UV del para-aminofenol (PAF).

En el Producto 1 dicha absorción fue menor. El Producto 2 presentó además una banda de absorción con un máximo de absorción a 317 nm que no se detectó en el Producto 1. Los productos 1 y 2 fueron inestables en condiciones atmosféricas normales (de luz, presión y temperatura). En las figuras III.13 y III.14 se muestra la evolución de los espectros en la región ultravioleta de los productos 1 y 2, en función del tiempo.

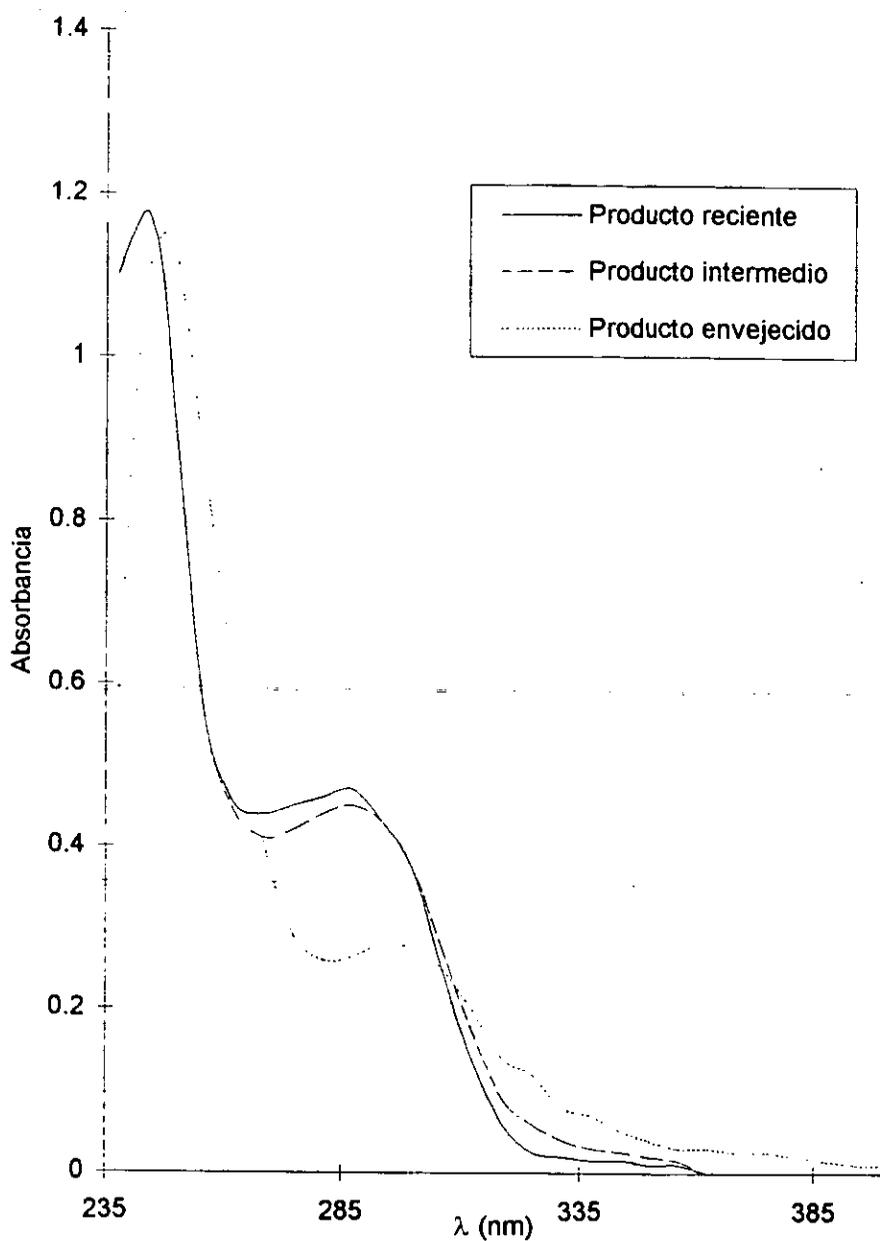


Figura III.13 Evolución de los espectros en la región ultravioleta del Producto 1.

En los espectros UV del Producto 1 se observó que la banda con máximo de absorción a 287 nm disminuyó notablemente con el tiempo y que la banda con máximo de absorción a 245 nm permaneció sin cambio apreciable, lo que se interpretó como la

transformación del compuesto a productos de oxidación (debido a que permaneció en contacto con el aire atmosférico).

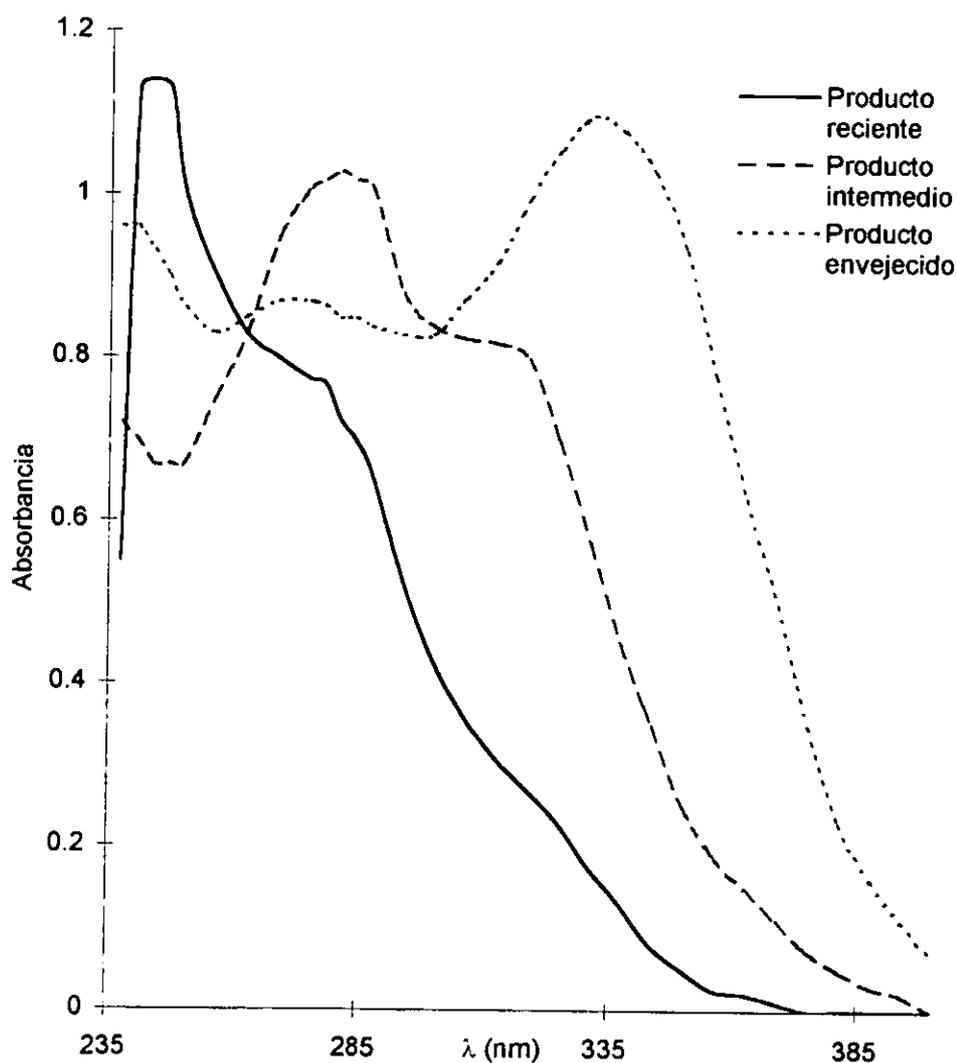


Figura III.14 Evolución de los espectros en la región ultravioleta del Producto 2

En el Producto 2, se observó un incremento en la absorbancia a 350 nm, y una disminución a 247 nm, por lo que es probable que el compuesto de transformación obtenido no sea el mismo que para el Producto 1.

- *Espectros IR* A partir del mismo extracto se obtuvieron los espectros en la región del infrarrojo, en cloroformo y en película sobre una placa de KBr, después de concentrar la muestra por aplicación repetida de la solución. Se compararon los espectros IR de los productos de las electrólisis con los del metilparatión, p-aminofenol y p-nitrofenol. En el espectro IR del Producto 1 (figura III.15), se observó la desaparición de las bandas de transmitancia asociadas al derivado nitro (estiramiento asimétrico C-NO₂ 1570-1500 cm⁻¹; estiramiento simétrico C-NO₂ 1370-1300 cm⁻¹), lo que se interpretó como una transformación de este grupo funcional durante la electrólisis. Por otra parte, se observó con nitidez la permanencia de la banda a 1034 cm⁻¹ asociada al enlace P-O-Ar, lo que indicó que el producto electrolizado permaneció como éster. Se estableció que el Producto 1 generado a pH 1.6 (E imp = - 0.5 V) y pH 4 (E imp = - 1.2 V) correspondió al derivado amino del metilparatión, ya que el patrón de bandas del espectro IR del producto entre 4000 y 3000 cm⁻¹ coincidió con el descrito en la literatura para aminas primarias (Colthup *et al.* 1975, Sorrel 1983).

El espectro del Producto 2 (figura III.16) que se obtuvo a pH 8 (E imp = - 1.2 V) y pH 4 (E imp = -0.6 V) fue parcialmente similar al del Producto 1, pero difirió de él en la región de 4000-3000 cm⁻¹, donde apareció una banda ancha a 3274 cm⁻¹ que se asoció al grupo OH del derivado RNH-OH. En el espectro IR del Producto 1 apareció una banda bien definida a 1622 cm⁻¹, que se asignó a la deformación de NH₂ y que es característica de las aminas primarias. El Producto 2 no presentó dicha banda, lo que confirmó que no es una amina primaria.

- *Espectros de masas* El mismo extracto se inyectó en un cromatógrafo de gases, acoplado a un detector másico. Se detectó solamente la presencia del metilparatión, corroborado por su tiempo de retención (18 minutos) y su espectro de masas. La intensidad del pico cromatográfico permitió calcular el porcentaje de metilparatión electrolizado, que correspondió a más del 90%, que coincidió satisfactoriamente con los criterios aplicados en el análisis coulombimétrico. Se inyectó dicho extracto directamente a un espectrómetro de masas (sin previa separación) y se observó el pico asociado al metilparatión y varios productos de intensidad menor, con tiempos de retención inferiores y superiores al del metilparatión. Se seleccionaron los espectros de masas de dos de los productos

mayoritarios, además del metilparatión. Uno de los compuestos se identificó como azoximetilparatión, su patrón de fragmentación coincidió con los picos principales identificados en el espectro de masas del producto de referencia (figura III.17). El espectro de masas del otro compuesto no fue posible asociarlo a un compuesto específico.

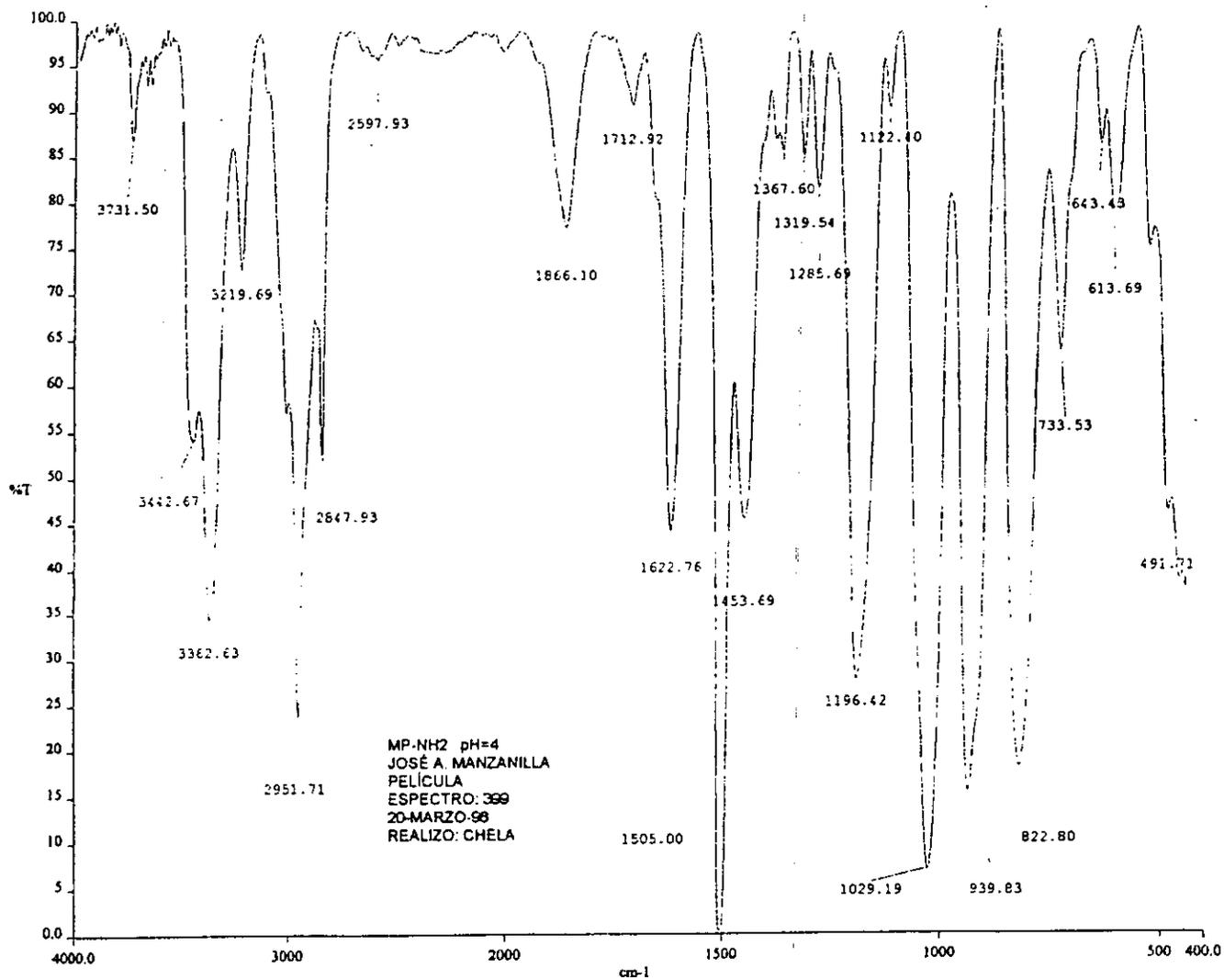


Figura III.15 *Espectro en el infrarrojo del derivado amino del metilparatión*

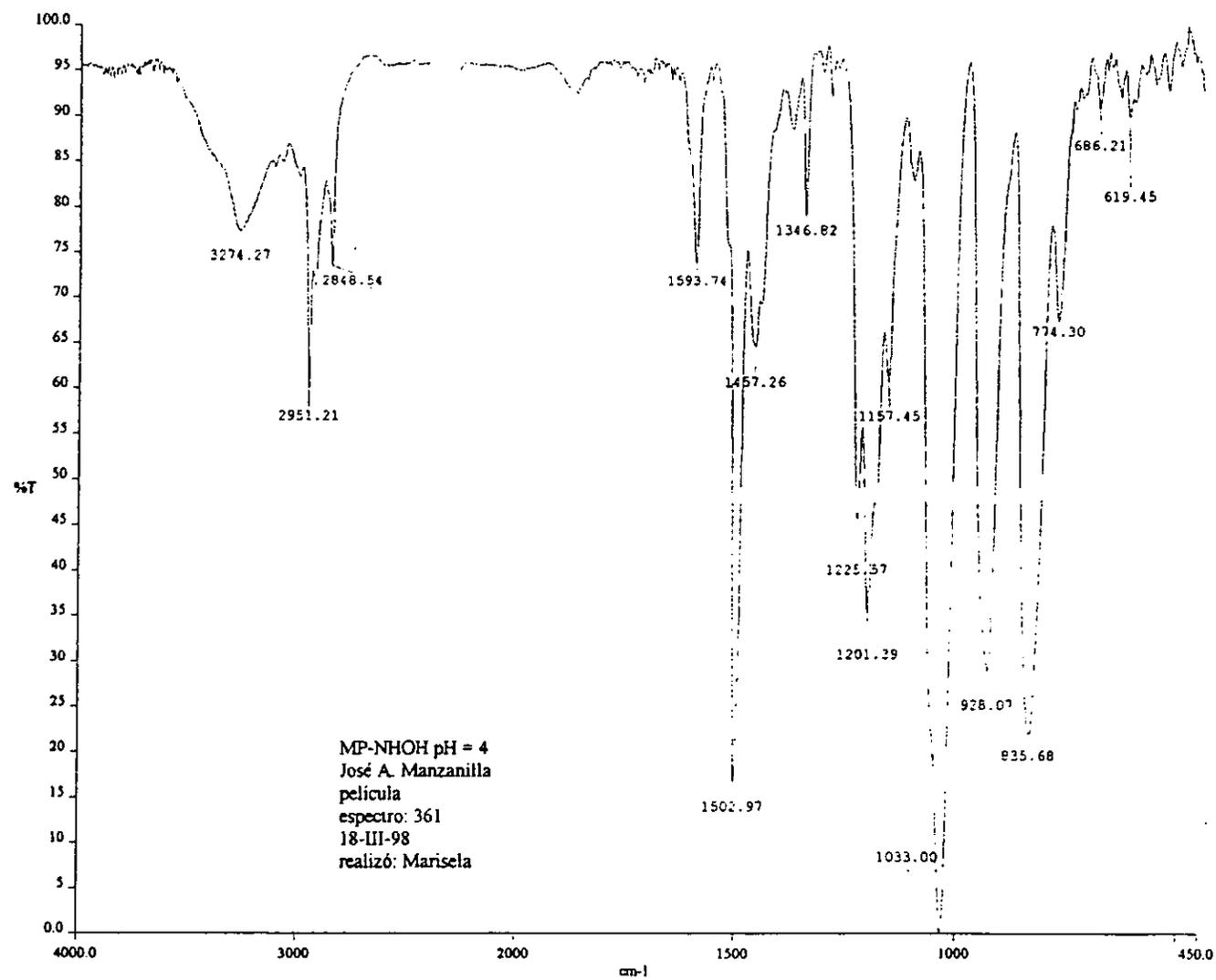


Figura III.16 *Espectro en el infrarrojo del derivado hidroxilamino del metilparatión*

Background Subtract

C:\GCQ\DATA\OT281_3

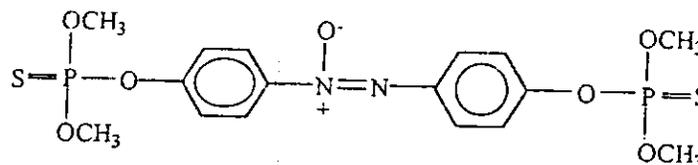
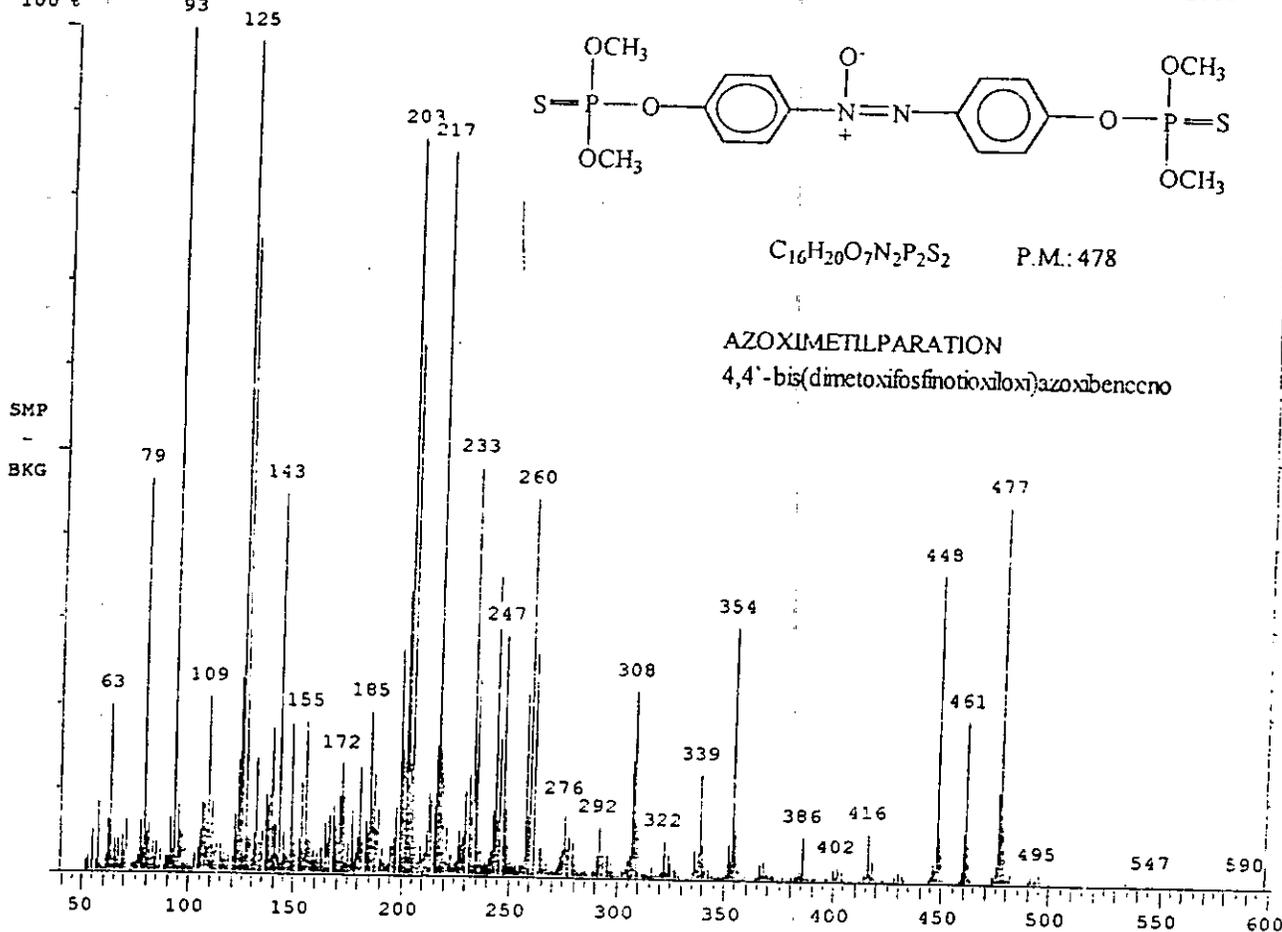
Date: 11/26/97 19:05:49

Comment: USAI, FQ, UNAM. Ins. directa (DEP). Mtra: PE20NOV

Average of: 54 to 58 Minus: 26 to 30

100% = 1511881

100%



$C_{16}H_{20}O_7N_2P_2S_2$ P.M.: 478

AZOXIMETILPARATION
4,4'-bis(dimetoxifosfinotioxi)azobenceno

Date: November 28th, 1997 9:11pm GCQ Data System, Finnigan MAT

Figura III.17 Espectro de masas del producto azoximetilparación

III.6 Interacción química del metilparatió con Hg(II) y Cu(II)

Algunos iones metálicos catalizan la hidrólisis de los plaguicidas organofosforados en medio ácido. Entre los iones empleados como catalizadores están Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} , siendo los dos últimos los que presentan mayor efecto catalítico. La mayoría de los plaguicidas organofosforados experimenta la hidrólisis en medio básico y no en medio ácido; se ha aprovechado esta circunstancia para estudiar el efecto de cationes metálicos en la velocidad de degradación por hidrólisis ácida de dichos compuestos organofosforados. Usualmente se establece que esta acción catalítica se presenta vía la formación de complejos intermediarios ML (relación estequiométrica 1:1), demostrado con algunos plaguicidas organofosforados, pero no con el metilparatió; la teoría aceptada es que el catión electrofílico incrementa la polarización del enlace P=O y por tanto facilita la entrada del grupo nucleofílico, en medio ácido el agua desempeña este papel. Ejemplos de esta reacción se presentan en los estudios de Wan *et al.* (1994), Blanchet y St.-George (1982), Hernández-Méndez *et al.* (1986) y Zeinali y Torrents (1998). Después de analizar los resultados difundidos en estos trabajos, no queda claro si en efecto existe un efecto catalítico simple, es decir, que después de haberse hidrolizado el plaguicida, se recupera el catión metálico en su estado inicial, y que pueda ser empleado de nuevo, si se adiciona una cantidad extra de plaguicida. Basados en esta situación, se propuso un estudio simple que permitiera establecer si existe o no el efecto catalítico. Se eligieron Cu(II) y Hg(II) por las razones antes mencionadas. Desde el punto de vista ambientalista, pareciera extraño emplear mercurio divalente para transformar otro compuesto que presenta toxicidad; esto se explica por autores que han empleado cloruro de mercurio(II) de la siguiente forma: cuando se desea trabajar en condiciones estériles pero los compuestos son termolábiles o volátiles, no es factible emplear la temperatura como agente de esterilización, entonces es común recurrir a dicho compuesto. En nuestro caso, se empleó Cu(II) porque es un catión común en el agua, y ya que el estudio del metilparatió se realizó en medio acuoso, se consideró atinado evaluar la interacción química entre estas dos especies, ya que es altamente probable que ocurra en condiciones normales. Por otro lado, gran parte del estudio electroquímico se realizó empleando mercurio metálico como electrodo de trabajo, por lo que si se establecían con claridad las señales polarográficas del Hg(II) en

ausencia y presencia del plaguicida, esto permitiría explicar mejor el comportamiento polarográfico del plaguicida en zonas cercanas a la barrera anódica, donde se produce la oxidación del mercurio metálico.

Se empleó una solución acuosa de LiClO_4 0.1 M como electrolito soporte, el pH natural de la solución fue de 6.5, sin adición de otras especies químicas, para evitar posibles interferencias sobre las reacciones estudiadas. Se estudiaron mezclas del metilparatión con acetato de mercurio (II) y de nitrato de cobre (II) y se controló el proceso con polarografía clásica y diferencial de impulsos.

En la primera experiencia se analizó el efecto del metilparatión sobre las señales polarográficas del mercurio(II). Se empleó como electrodo de trabajo carbono vítreo para evitar la posible interferencia del mercurio metálico. El acetato de mercurio (II) produjo una onda de reducción cerca de -0.4 V. La solución de la sal de mercurio, incolora y translúcida, se tornó de color amarillo con la adición de metilparatión. La señal de reducción del Hg(II) disminuyó después de la adición del plaguicida y se observó la aparición de una onda de reducción a potencial más negativo cerca de -0.7 V (figura III.18), observándose poca variación en la corriente de difusión global, antes y después de la adición del plaguicida. El polarograma se registró después de burbujear la solución con nitrógeno durante cinco minutos, lo que indica la cinética rápida de la reacción entre el mercurio(II) y el metilparatión. El Hg(II) forma complejos del tipo Hg-L (en proporción 1:1) con compuestos que contienen azufre en su molécula, por lo que es factible que forme un complejo de este tipo con el metilparatión. La solución se dejó en reposo durante varios días y después de registrar los polarogramas no se observaron cambios aparentes en la solución que indicaran que se hubiese modificado el complejo formado, ni de que se hubiera presentado el proceso de hidrólisis. Este hecho coincide con los resultados de Zeinali y Torrents (1998) que mencionan que a este pH no hay una degradación evidente del plaguicida, pero no establecen si el mercurio (II) permanece enlazado al metilparatión; según nuestros resultados, permanece el complejo estable. Si se considera que el mercurio se enlaza con el azufre del plaguicida, podría pensarse que aún cuando ocurriera la hidrólisis, el tiofosfato generado permanecería enlazado al mercurio, por lo que el término catálisis no sería el más adecuado para el fenómeno descrito. Se evaluó la constante aparente de complejación, basados en el desplazamiento

de las señales polarográficas del Hg(II) y del complejo Hg(II)-MP, considerando que la proporción del complejo formado es de 1:1. El valor de $\log k_f$ estimado fue de $10(2(0.75-0.45)/0.06)$, por lo que puede establecerse que la reacción de complejación está favorecida tanto termodinámica como cinéticamente.

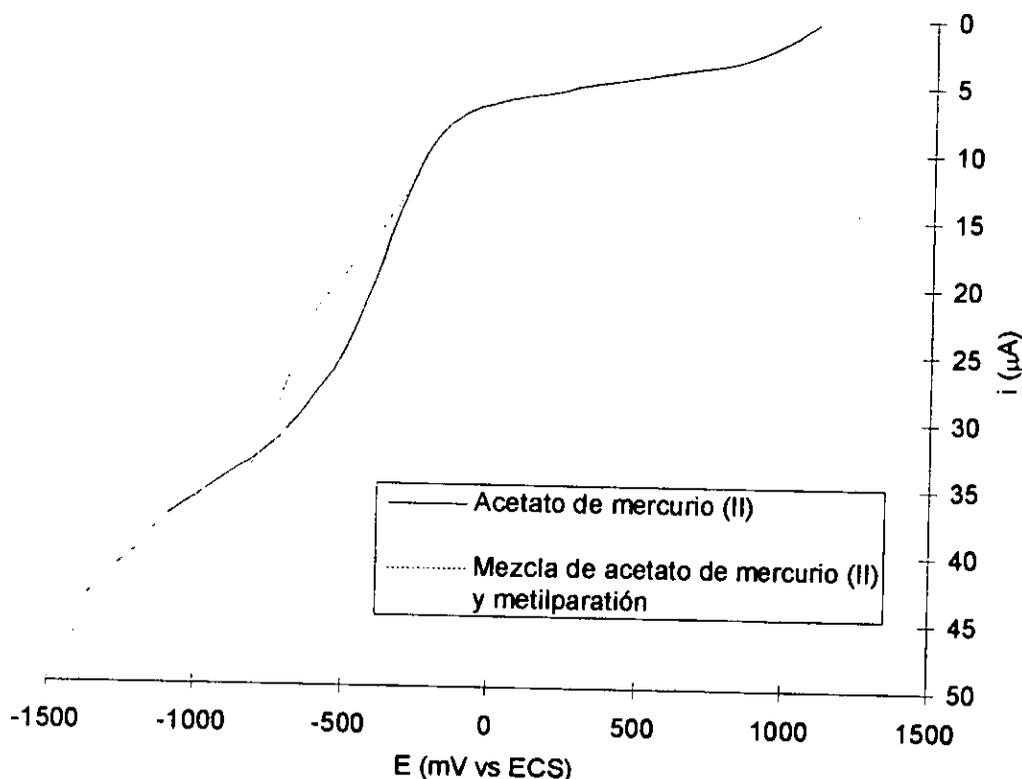


Figura III.18 Interacción química entre metilparatión y Hg(II). Voltamperogramas con electrodo de carbono en LiClO_4 0.1 M. $V_b = 10$ mV/s. La concentración inicial del acetato de mercurio (II) fue de 2.5×10^{-4} M; en la mezcla, se mantuvo la concentración del Hg(II) y la del metilparatión fue de 1×10^{-4} M.

En la segunda experiencia, donde se empleó Cu(II) en vez de Hg(II), se aplicó inicialmente el mismo procedimiento descrito para el mercurio (II) pero no se obtuvieron resultados inmediatos, lo que indicó una cinética lenta en la reacción entre el cobre (II) y el metilparatión. Por tal razón, se modificó el procedimiento experimental: se mezclaron metilparatión y nitrato de cobre, ambos con una concentración inicial de 1×10^{-4} M y el proceso se estudió con polarografía diferencial de impulsos hasta observar la desaparición de las señales de ambos compuestos, el tiempo total requerido para ello fue de 61 horas,

muy superior al observado para la reacción entre el metilparatió n y el mercurio (II). Inicialmente, la se ñal de reducci3 n del metilparati3 n disminuy3 , pero la del cobre no, sin embargo despu3 s de cinco horas ambas disminuyeron (figura III.19). Despu3 s de 5 horas de estudio de la mezcla se observ3 la aparici3 n de una se ñal de reducci3 n, asignada al producto P1, a potencial m3 s negativo que las del metilparati3 n y del cobre. Esta se ñal se increment3 conforme transcurri3 el tiempo, estabiliz3 ndose a las 50 horas (figura III.20). A partir de las gr3 ficas del metilparati3 n de i_p en funci3 n del tiempo, se analiz3 la cin3 tica de la reacci3 n de transformaci3 n del metilparati3 n en presencia del cobre.

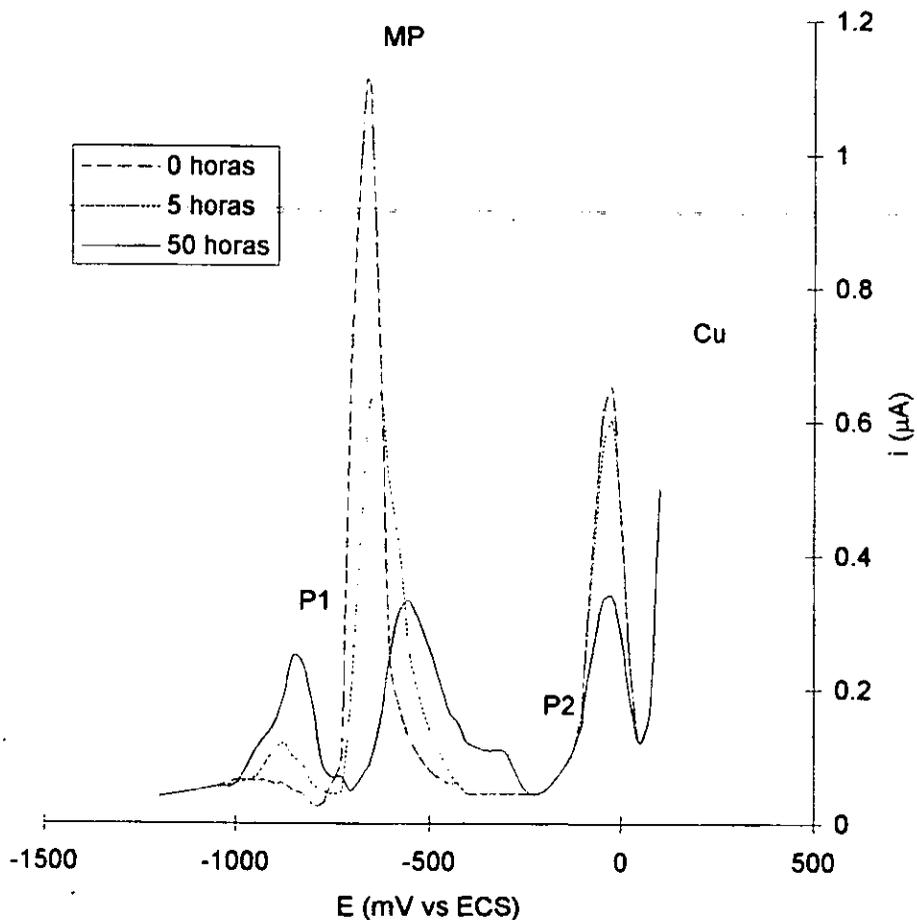


Figura III.19 Evoluci3 n de los polarogramas (PDI) con el transcurso del tiempo que muestran la interacci3 n qu3 mica del metilparati3 n (MP) y del Cu(II) a pH 6.5. Las concentraciones iniciales de MP y Cu(II) fue de 1×10^{-4} M, cada uno.

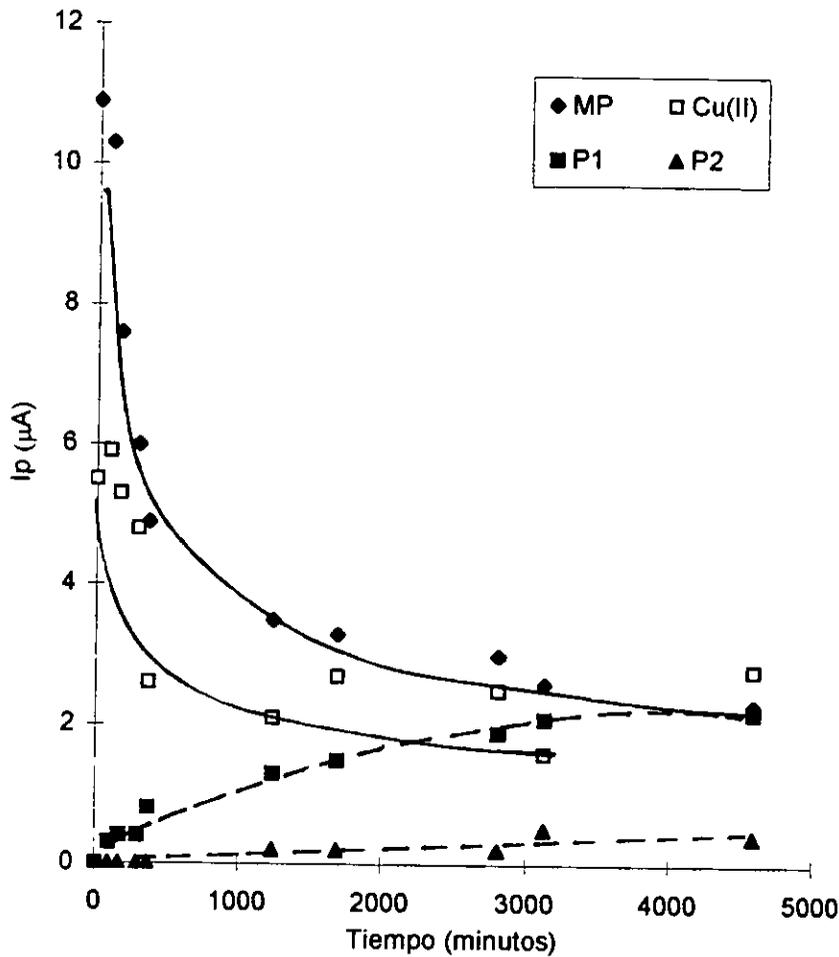


Figura III.20 Variación de la concentración (expresado como intensidad de corriente) del metilparatión (MP), Cu(II) y de los productos generados (P1 y P2) en función del tiempo, en el transcurso de la reacción de complejación entre metilparatión y Cu(II) a pH 6.5. El proceso se siguió por polarografía diferencial de impulsos.

En la Figura III.21 se muestra la aplicación del método integral para determinar el orden de la reacción. Se observó que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de segundo orden, lo que implica que la constante de velocidad de reacción involucra tanto al metilparatión como al cobre (II). El valor de la constante evaluada fue de $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que indica una cinética lenta, corroborada por la experiencia ya descrita.

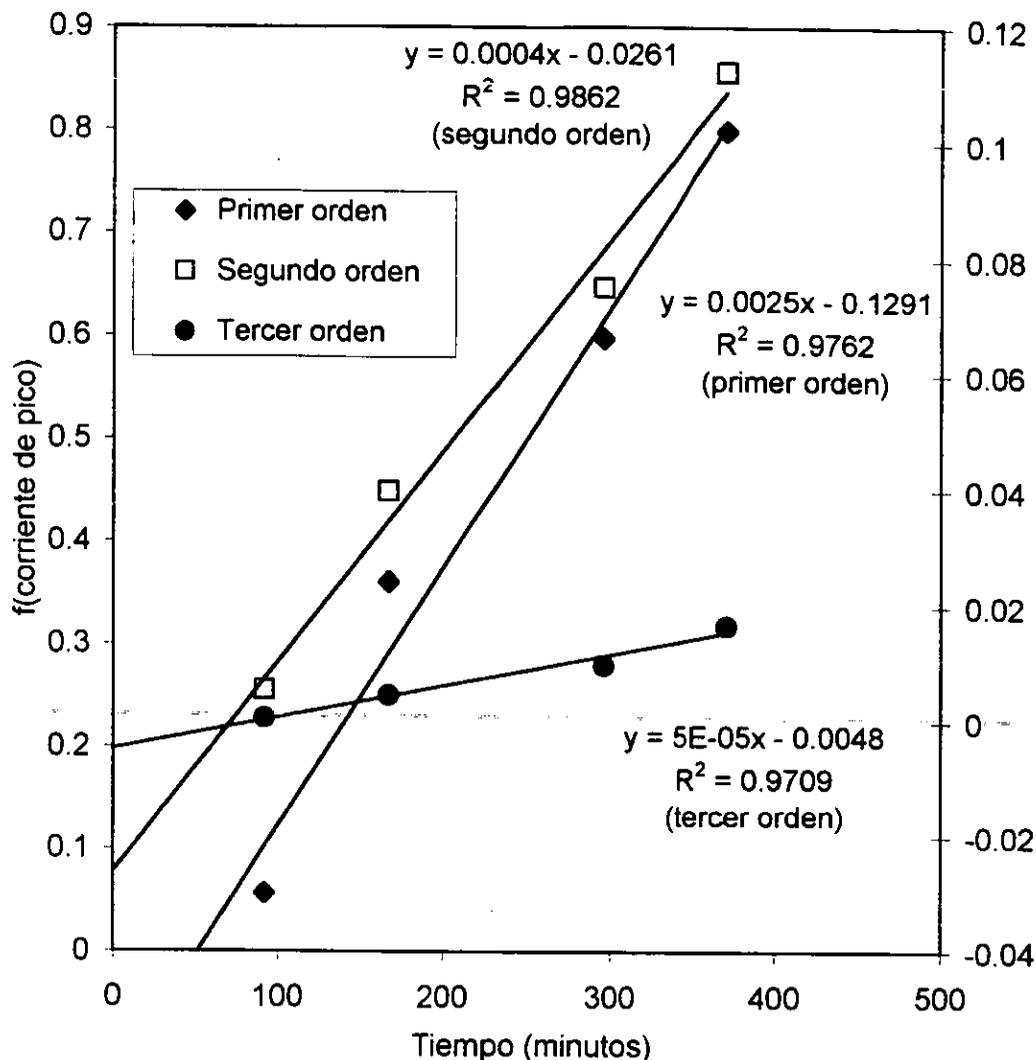


Figura III.21 Comparación de los modelos matemáticos de primero, segundo y tercer órdenes, del método integral ($f(ip)=kt$), aplicado a la reacción de complejación entre el Cu(II) y el metilparatión (MP) en LiClO₄, 0.1 M a pH 6.5. Las concentraciones iniciales de Cu(II) y MP fue de 1×10^{-4} M. Las funciones matemáticas corresponden a los datos experimentales de corriente de pico (ip) del metilparatión, en el transcurso de la reacción.

Por otra parte, se aplicó el método de las relaciones molares al estudio de esta reacción para establecer la estequiometría del complejo formado. Se prepararon siete soluciones acuosas de metilparatión con concentración fija de 1×10^{-4} M, a las que se adicionó Cu(NO₃)₂ en concentración variable. Las proporciones finales de cobre (II) a metilparatión fueron de 0.25:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 2.5:1, 5:1 y 7.5:1. En las figuras III.22a y III.22b se muestran los resultados obtenidos. Se midieron las corrientes de pico a dos

tiempos diferentes, al inicio del experimento (0 horas) y después de transcurridas 50 horas, basados en los resultados mostrados en las figuras III.20 y III.21. Se define una región lineal antes de la relación molar con valor de uno, y otra después de este valor, lo que induce a pensar que ésta es la relación molar estequiométrica del complejo Cu(II)-MP. Cuando se siguió la desaparición del metilparatióno no se observó un cambio importante al inicio de la reacción (0 horas), pero si después de transcurridas 50 horas (figura III.22a). En contraparte, los datos medidos a partir del producto P1 (figura III.22b) muestran que, desde el tiempo cero ya es evidente la formación del complejo con relación estequiométrica de uno; en un intervalo de tiempo prolongado (50 horas), se observa un cambio de pendiente también en la relación molar de uno, pero la intensidad de la corriente del producto P1 muestra una disminución hasta casi desaparecer, esto implica la formación de otros productos, entre ellos P2. Así que, se puede estimar de manera simplificada que el complejo Cu(II)-metilparatióno presenta una relación estequiométrica de uno, pero que existen otros equilibrios subsecuentes, que acompañan a la reacción de interés.

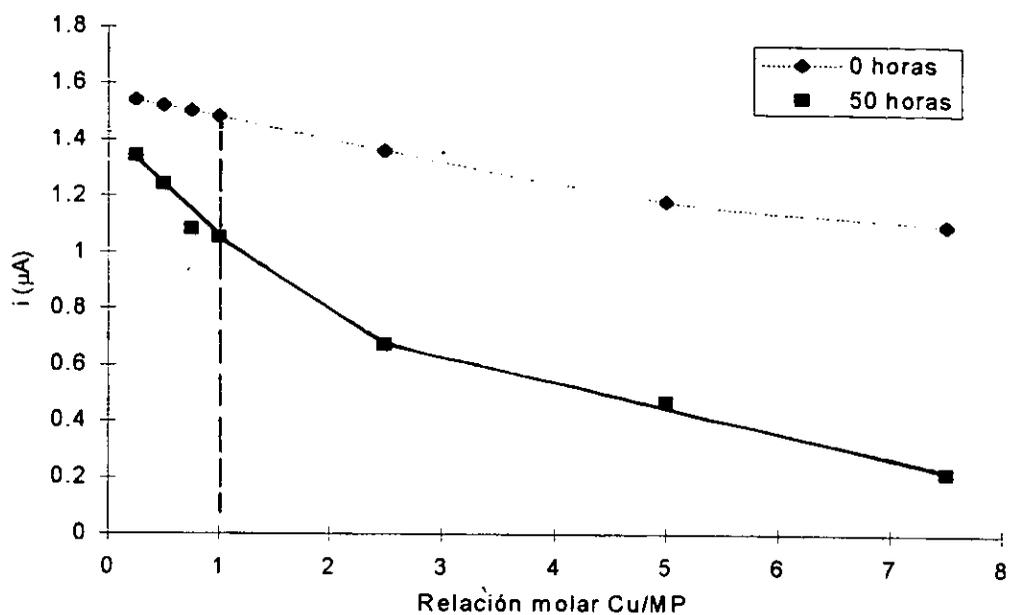


Figura III.22a Método de relaciones molares aplicado a la reacción entre el Cu(II) y el metilparatión (MP). Los datos medidos corresponden a la desaparición del metilparatión.

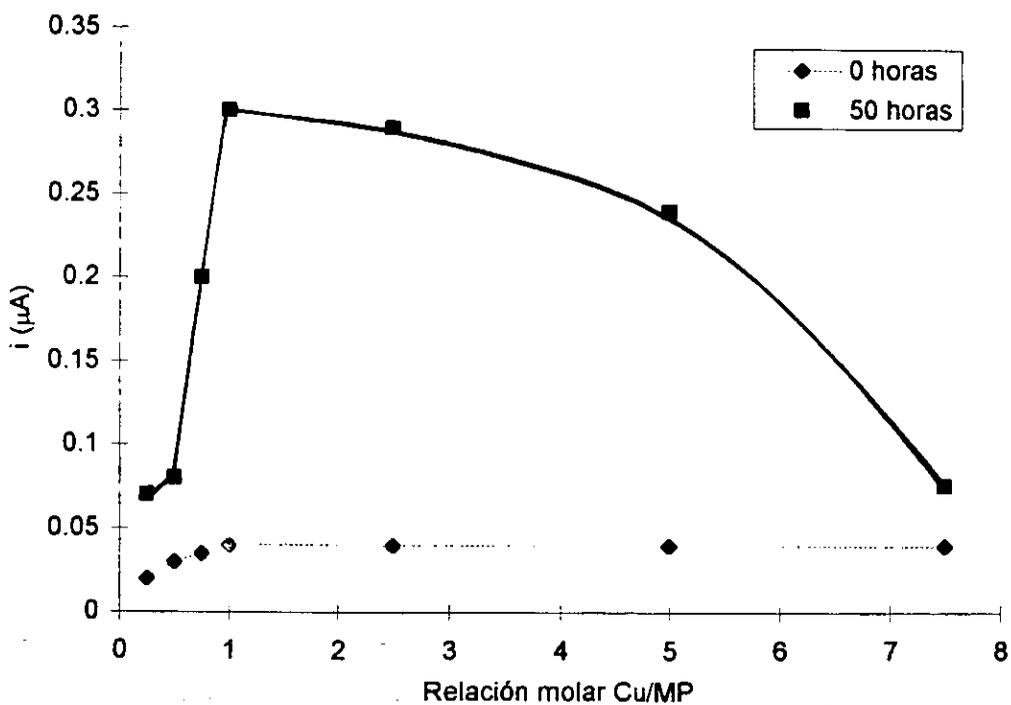


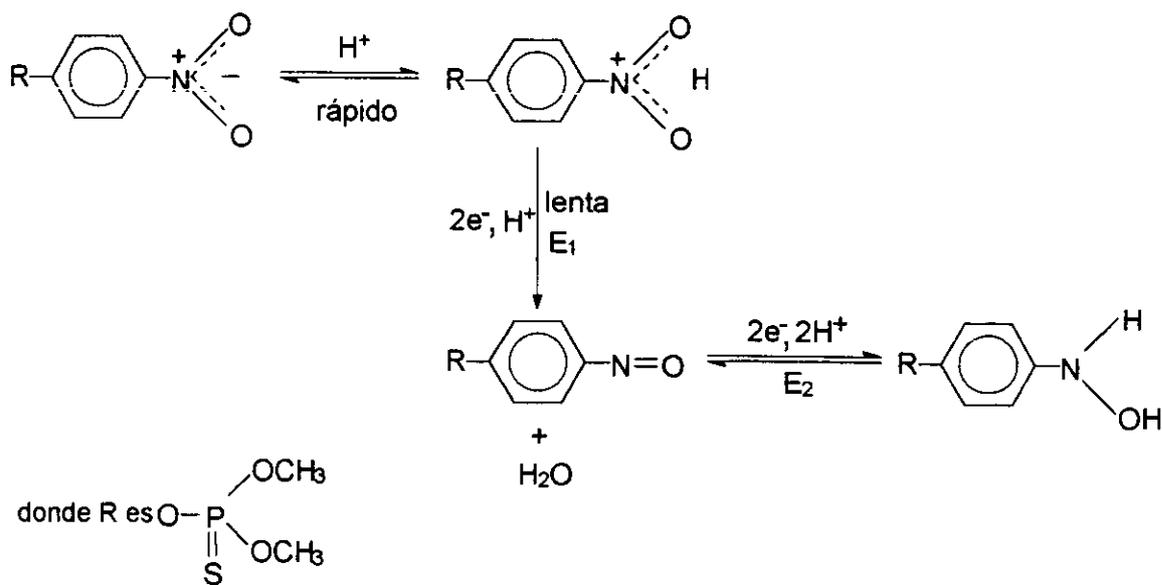
Figura III.22b Método de relaciones molares aplicado a la reacción entre el Cu(II) y el metilparatión (MP). Los datos medidos corresponden a la aparición del producto P1.

En conclusión, y regresando a la problemática planteada inicialmente, tanto en el caso del Hg(II) como del Cu(II) no se evidenció una acción catalítica, pero sí una reacción de complejación con el metilparatión, de cinética rápida con el mercurio (II) y lenta con el cobre (II); en ambos casos los resultados obtenidos permiten establecer una relación estequiométrica de uno, pero es necesario un estudio más sistemático para verificarlo. Es claro que, independientemente de la acción de estos cationes en la aceleración de la velocidad de hidrólisis del metilparatión (y otros plaguicidas organofosforados) en medio ácido, no se comportan como catalizadores, en el sentido estricto del término, ya que no hay evidencia experimental de retornar a su estado de catión libre.

III.7 Esquemas de reducción del metilparatión

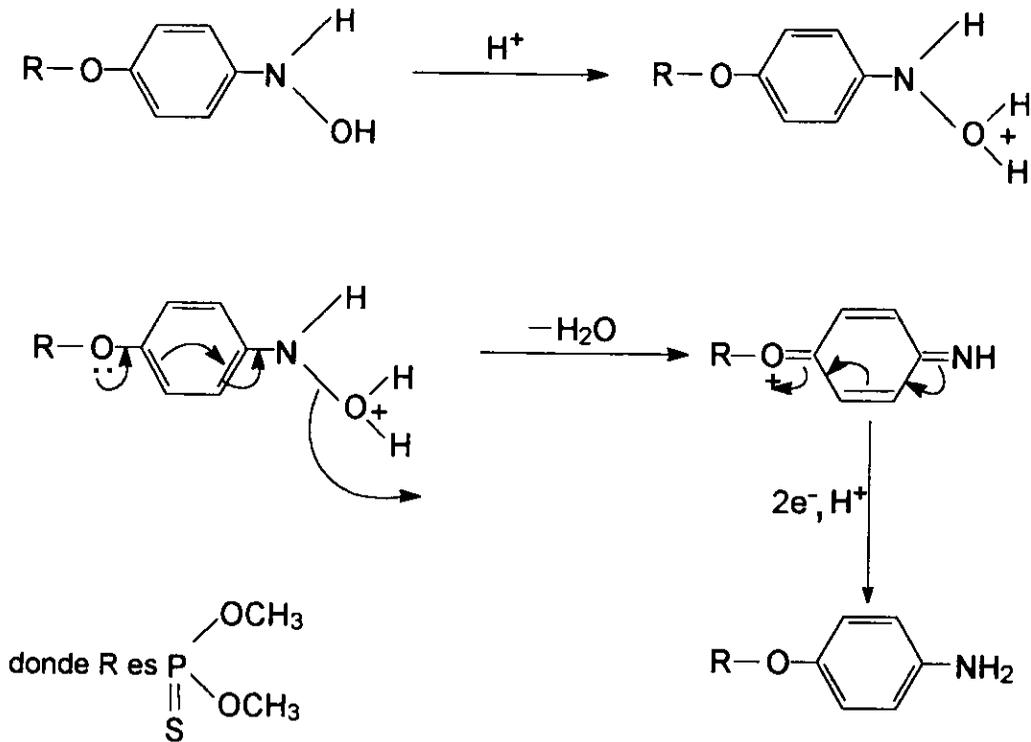
En los siguientes esquemas se muestran los procesos que corresponden a la reducción electroquímica del metilparatión en medio acuoso amortiguado, que involucran tanto la información de la literatura como los resultados experimentales de este trabajo.

En el esquema III.1 se presentan las etapas importantes involucradas en la reducción electroquímica del metilparatión hasta el derivado hidroxilamino. Se verificó por coulombimetría el número de electrones que se intercambian y por espectroscopía la naturaleza química del producto de electrólisis. La protonación del grupo nitro es rápida y su conversión al derivado nitroso es el proceso lento, donde se intercambian dos electrones y se toma un protón adicional; posteriormente se produce la pérdida de una molécula de agua y la reducción final hasta el derivado hidroxilamino. El número total de protones que participan en el proceso global de reducción depende del pH.



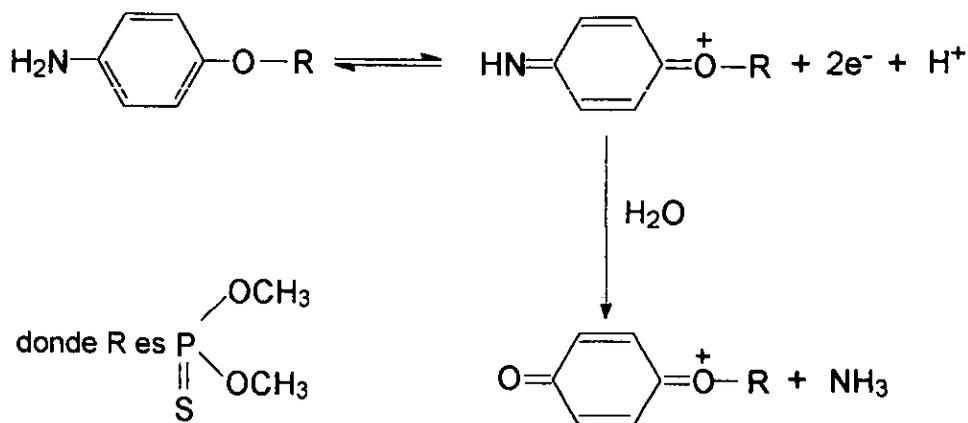
Esquema III.1

En el esquema III.2 se muestran las etapas de la reducción del intermediario hidroxilamino hasta el derivado amina. El proceso inicia con la protonación del derivado hidroxilamino, que requiere un medio rico en protones, a continuación se produce la eliminación de una molécula de agua para formar el derivado imino quinoide, que se reduce rápidamente al derivado amina, con intercambio de dos electrones. En este trabajo se verificó el número de electrones intercambiados por coulombimetría y la naturaleza química del producto de electrólisis por espectroscopía. La importancia del medio rico en protones fue evidente por la detección de una onda de reducción en medio muy ácido, que se interpreta como el paso directo del grupo nitro al derivado amina. Esta reacción se hizo más difícil a medida que se incrementó el pH. A valores de pH superiores a 6, no ocurrió la reacción de producción de la amina.



Esquema III.2

En el esquema III.3 se ejemplifica la transformación de una amina aromática primaria (en este caso el derivado amino del metilparatión) hasta derivados quinoides junto con la liberación de amoníaco. Esta es una de las reacciones que pueden presentarse después de la obtención del derivado amino por electrólisis y que explican su inestabilidad en condiciones atmosféricas normales. Otra reacción que es factible también es la producción de azoderivados.

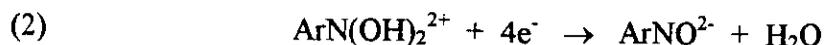


Esquema III.3

En el diagrama E-pH que se presentó en la Figura III.5 (sección III.3), se observó que en un amplio intervalo de pH hubo diferencia en el número de protones que acompaña al oxidante y al reductor, ya que se estimaron valores de pendientes diferentes a cero. El valor numérico de la pendiente depende de la reversibilidad del proceso (valores de α), del número de electrones involucrados en el proceso de reducción y del número de protones que se intercambian en el mismo. La única zona que fue independiente del pH, es la de $\text{pH} \geq 10.8$, donde el potencial de pico o el potencial de media onda permanecieron constantes, lo que implica que el número resultante de protones involucrados en el proceso electroquímico es cero. Esto último puede deberse a que la cantidad de protones que acompañan tanto al oxidante como al reductor es la misma, o a que no se intercambian protones con el medio de reacción. Para el proceso global a $\text{pH} \geq 10.8$ se propusieron tres posibles mecanismos:



La ecuación (1) corresponde a la reducción del grupo nitro al correspondiente anión radical; esta reacción ha sido propuesta para el paranitrofenol y para otros compuestos nitroaromáticos (Corvaja *et al.* 1966, Amatore *et al.* 1985, Karakus y Zuman 1995).



Otra propuesta se presenta en la ecuación (2). Se propone un proceso que requiere que el grupo nitro se encuentre doblemente protonado en un medio básico, lo que significa que en todo el intervalo de pH en medio acuoso predomina esta especie protonada.

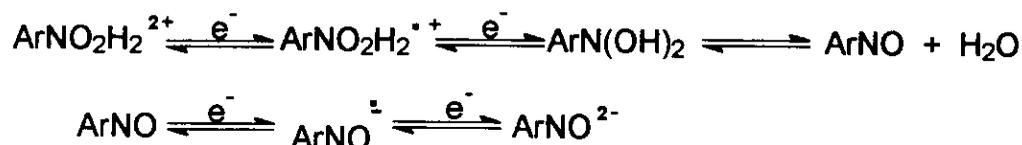


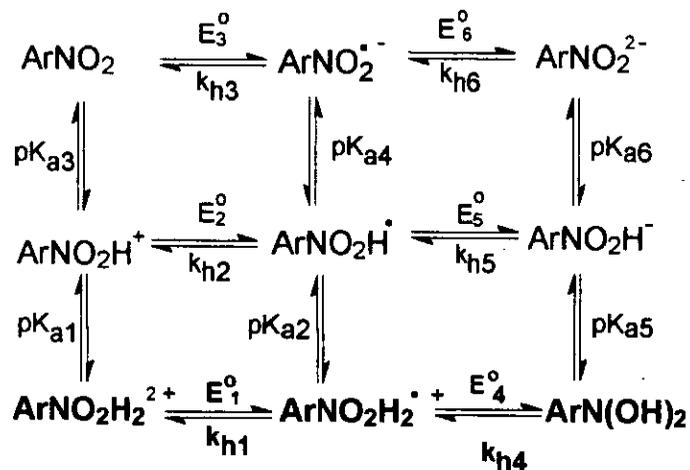
Una tercera propuesta se muestra en la ecuación (3). En esta última propuesta se establece la posibilidad de una reacción intramolecular que permita la transferencia de un protón de una parte de la molécula al grupo electroactivo, de tal forma que sea congruente con los demás resultados experimentales, es decir, la permanencia del anillo aromático, del éster tiofosfato y la conversión del grupo nitro a la hidroxilamina.

De acuerdo con los esquemas cuadrados para compuestos nitroaromáticos mencionados por Laviron y Roullier (1990) y Laviron *et al* (1994), la reacción electroquímica global que ocurre a $\text{pH} > 10.8$ puede explicarse apoyándose en dos esquemas cuadrados de nueve miembros (esquemas III.4 y III.5).

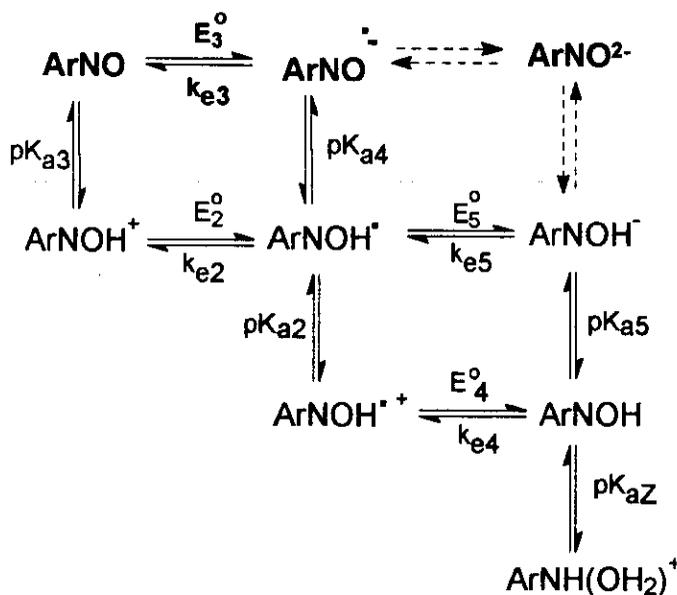
En la parte superior del esquema III.4 se observa la reacción electroquímica planteada en la ecuación (1), de hecho es la más simple de las tres reacciones posibles.

Para la ecuación (2) es necesario involucrar los dos esquemas cuadrados; el primero (esquema III.4) incluye la reducción del grupo $\text{ArNO}_2\text{H}_2^{2+}$ hasta el intermediario ArN(OH)_2 , que pierde una molécula de agua, para generar ArNO . En el siguiente esquema cuadrado de nueve miembros (esquema III.5), el compuesto ArNO obtenido se reduce, en ausencia de protones, hasta el derivado ArNO^{2-} , producto final de la reducción. La pérdida de la molécula de agua se favorece a $\text{pH} > 5$, ya que a pH inferior predomina la especie ArN(OH)_2 . Por tanto, la secuencia de reacciones es la siguiente:



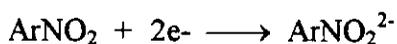


Esquema III.4



Esquema III.5

La ecuación (3) se explica basándose en ambos esquemas también, pero además se plantea un arreglo intramolecular, lo que evita la transferencia de protones del medio. La ruta propuesta es la siguiente. Inicialmente ocurre la reducción de ArNO_2 hasta ArNO_2^{2-} (esquema III.4):



A continuación ArNO_2^{2-} toma un protón de la misma molécula (arreglo intramolecular) produciendo Ar'NOH^+ , sin transferencia de electrones, que finalmente se reduce hasta el derivado Ar'NOH^\cdot :



El planteamiento hecho en la ecuación (3) es el más congruente con el comportamiento redox global observado para el metilparatión en el intervalo de pH estudiado.

En nuestro trabajo se observó una sólo onda de reducción a $\text{pH} > 10.8$ y se determinó por coulombimetría que se intercambian cuatro electrones, lo que no coincide con la ecuación (1), aunque es importante recordar que la información generada a partir de la coulombimetría corresponde a un proceso macroscópico, que puede diferir de los procesos que ocurren al electrodo cuando se realiza una microelectrólisis, es decir, que la independencia del pH medida con polarografía diferencial de impulsos corresponda realmente a la producción del radical aniónico, cuya onda de reducción se confunde con la siguiente etapa de reducción hasta el derivado hidroxilamino, lo que podría explicar la ausencia de la segunda onda de reducción, mencionada en la literatura.

En la ecuación (2) se plantea una etapa de reducción pero se requiere que el grupo nitro inicialmente esté doblemente protonado. Esta última condición es poco probable a $\text{pH} > 10.8$ (en medio acuoso), y no es congruente con los planteamientos hechos a $\text{pH} < 10.8$ (sección III.3), donde el grupo nitro está en la forma ácido-base neutra Ar-NO_2 .

Finalmente, la ecuación (3) es congruente con el fenómeno experimental observado ya que las especies ácido-base involucradas en las reacciones redox no se contraponen al modelo general propuesto para la reducción del metilparatión en las otras zonas de pH descritas anteriormente. Para demostrar la predominancia de un modelo sobre los otros dos se requieren plantear otros experimentos que quedan fuera del alcance de los objetivos de esta tesis, pero el planteamiento hecho y la comparación de los mismos sirven de base para ello.

III.8 Conclusiones

1. Los resultados experimentales de esta parte del trabajo muestran la versatilidad de los métodos electroquímicos para el estudio de plaguicidas organofosforados, particularmente el metilparatión.
2. Es posible llevar a cabo la detección y la cuantificación del plaguicida en un intervalo amplio de concentración a pH 3 en medio acuoso amortiguado. El límite de detección (3s) es de $(2.26 \pm 0.41) \times 10^{-8}$ M (5.4 ± 1.1 µg/L) y la sensibilidad es de $(2.37 \pm 0.03) \times 10^7$ nA/M por polarografía diferencial de impulsos (PDI). El intervalo de concentración estudiado fue de 1×10^{-8} mol/L a 2×10^{-4} mol/L.
3. La reducción electroquímica se facilita en medios ácidos, los compuestos generados dependen del pH y son independientes de las sales del medio. A pH muy ácido (1.6) el metilparatión se reduce con 6 electrones directamente al derivado amino. Entre pH 1.6 y 6.1 se reduce en dos etapas: primero al derivado hidroxilamino (involucra cuatro electrones) y después éste último se reduce hasta la amina (dos electrones). A pH > 6.1 sólo se observa la reducción hasta el derivado hidroxilamino (cuatro electrones).
4. La estabilización de ciertos compuestos depende de si el medio está amortiguado o no. En zonas muy ácida o básica no se observa diferencia apreciable, pero en zonas poco amortiguadas (cercanas a pH 7) sí.
5. La voltamperometría cíclica reveló la presencia de compuestos intermediarios que no son evidentes con los otros métodos electroquímicos, y complementó la información obtenida con ellos. Así mismo se observó un mecanismo de reducción relativamente simple, es decir, se detectaron pocos y definidos compuestos generados al electrodo.
6. El método coulombimétrico empleado permitió calcular el número global de electrones intercambiados en cada etapa de reducción, en cada una de las zonas de pH seleccionadas. También permitió detectar la presencia de un anfolito redox, el derivado hidroxilamino del metilparatión.

7. Se generó información importante de los productos de la electrólisis que confirmó la influencia del pH sobre su naturaleza química y su comportamiento electroquímico.
8. La electrólisis exhaustiva se puede aplicar para la eliminación del metilparatión, bajo condiciones controladas de laboratorio.
9. Es posible predecir los productos generados dependiendo de las condiciones de pH y de las condiciones oxidantes o reductoras presentes en el agua.
10. Se logró la conjunción de los métodos electroquímicos y espectroscópicos para elucidar la naturaleza química de los principales productos de la electrólisis.
11. Se demostró la interacción química que existe entre el metilparatión y los cationes Cu(II) y Hg(II), en un medio de reacción simple, lo que corrobora la gran reactividad de este plaguicida y la influencia potencial de dichos cationes sobre otras reacciones donde participe el plaguicida. Se demostró que esta interacción química sigue el modelo de una reacción de complejación clásica, y no involucra catálisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV

FOTODEGRADACIÓN DEL METILPARATIÓN

Los compuestos orgánicos absorben fuertemente en la región del ultravioleta cercano ($\lambda < 290$ nm) y su absorción es prácticamente nula en la región del ultravioleta lejano ($\lambda > 290$ nm). Este es el caso de los plaguicidas organofosforados y en particular del metilparatión.

Con base en la información anterior se estudiaron los cambios químicos en el metilparatión producidos por la irradiación de soluciones acuosas del plaguicida con luz ultravioleta de onda corta ($\lambda = 254$ nm) y de onda larga ($\lambda = 366$ nm). A 254 nm absorbe el metilparatión, pero no a 366 nm. El proceso de irradiación se siguió con polarografía diferencial de impulsos y con espectrofotometría ultravioleta y durante el mismo se detectó la desaparición del metilparatión y la aparición de los productos de la fotodegradación.

A 254 nm se realizaron las siguientes experiencias:

- Irradiación del metilparatión bajo atmósfera de nitrógeno (en ausencia de oxígeno molecular).
- Irradiación del metilparatión en equilibrio con aire atmosférico (en presencia de oxígeno molecular).
- Influencia de la concentración del metilparatión (en presencia de oxígeno molecular).
- Influencia del Hg^0 como fotosensibilizador.

A 366 nm se realizaron las siguientes experiencias:

- Irradiación del metilparatión en ausencia del TiO_2 (presencia de oxígeno molecular).
- Irradiación del metilparatión en presencia del TiO_2 (presencia de oxígeno molecular).
- Efecto del pH (en presencia de TiO_2 y de oxígeno molecular).

IV.1 Influencia del oxígeno atmosférico

Se emplearon como métodos de estudio la espectrofotometría ultravioleta y la polarografía. Se irradiaron soluciones de metilparatión en presencia y ausencia de oxígeno molecular (soluciones en equilibrio con el aire atmosférico y soluciones burbujeadas con gas nitrógeno y mantenidas bajo atmósfera de nitrógeno). Se describen a continuación los resultados obtenidos.

IV.1.1 Ausencia de oxígeno atmosférico

Estudio espectrofotométrico. Se colocaron 3 mL de una solución de metilparatión 5×10^{-5} M en LiClO_4 0.1 M en una celda de cuarzo de 1 cm de espesor, se burbujó N_2 durante 5 minutos, y después se tapó herméticamente la celda. La solución se irradió durante dos horas. El comportamiento de la solución de metilparatión se muestra en las figuras IV.1a y IV.1b.

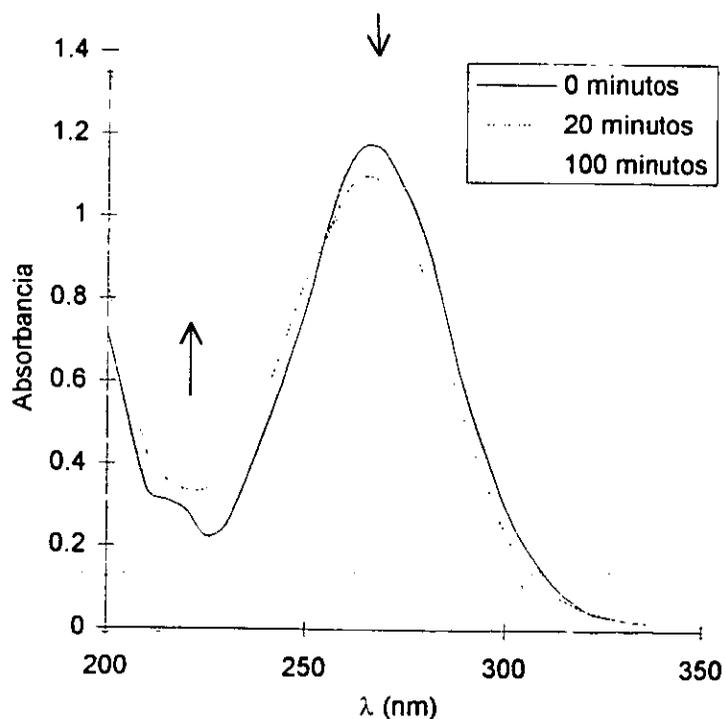


Figura IV.1a Espectros UV del metilparatión registrados durante su fotólisis bajo atmósfera de nitrógeno.

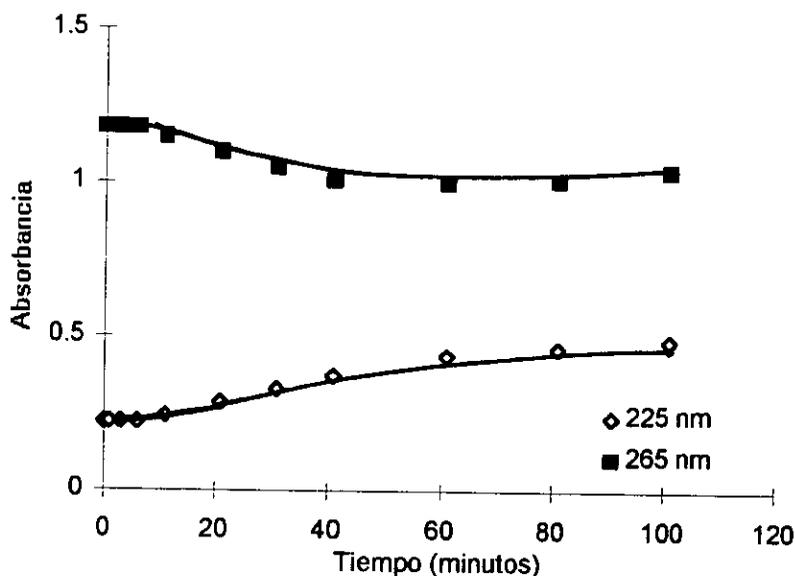


Figura IV.1b Variación de la absorbancia del metilparatión (MP) en función del tiempo, en el transcurso de la fotólisis bajo atmósfera de nitrógeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La señal de absorción del metilparatión a 265 nm, disminuyó ligeramente durante la irradiación. Después de 30 minutos de irradiación se observó un desplazamiento del máximo de absorción de 265 a 261 nm y un incremento en la absorbancia a 225 nm (◇), que indica la formación de un producto. Después de 60 minutos de irradiación los valores de absorbancia se estabilizaron, lo que se podría interpretar como un equilibrio entre reactivos y productos, esta tendencia continuó aún después de transcurridas varias horas de irradiación. Durante los primeros 10 minutos no se detectó cambio, esto implica la presencia de un intermediario (o producto) iniciador que al alcanzar cierta concentración desencadena el proceso de degradación.

Estudio polarográfico. Se colocaron 25 mL de una solución de metilparatión $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en una celda de vidrio ubicada en la cámara de irradiación, mantenida bajo atmósfera de nitrógeno durante la experimentación. A partir de los 10 minutos de irradiación se observó un decremento continuo en la señal de reducción del metilparatión conforme transcurrió el tiempo de irradiación. Se continuó la fotólisis hasta completar 300 minutos de irradiación. Después de este tiempo, la señal de reducción del metilparatión disminuyó 70%, y apareció una señal poco definida a un potencial cercano al del

metilparatión. Por otra parte, en la región localizada entre -700 y -1200 mV se incrementó la intensidad de la corriente, pero no se definió alguna señal. En estas condiciones, la polarografía permitió seguir la desaparición del metilparatión, pero no la aparición de fotoproductos, ya sea porque éstos se encuentran en una baja concentración o no son electroactivos. En la Figura IV.2a se muestran algunos de los polarogramas registrados en el transcurso de la fotólisis. En la Figura IV.2b se presenta la curva de la variación de concentración del metilparatión en función del tiempo. La degradación del metilparatión transcurrió con mayor velocidad durante los primeros 40 minutos de irradiación, cuando desapareció el 50% del plaguicida, después de este tiempo se transformó un 20% adicional. Este comportamiento se presentó también cuando la fotólisis en ausencia de oxígeno se siguió con espectrofotometría ultravioleta. Con ambos métodos instrumentales fue factible detectar la desaparición del metilparatión pero no la aparición del o de los productos de la fotólisis.

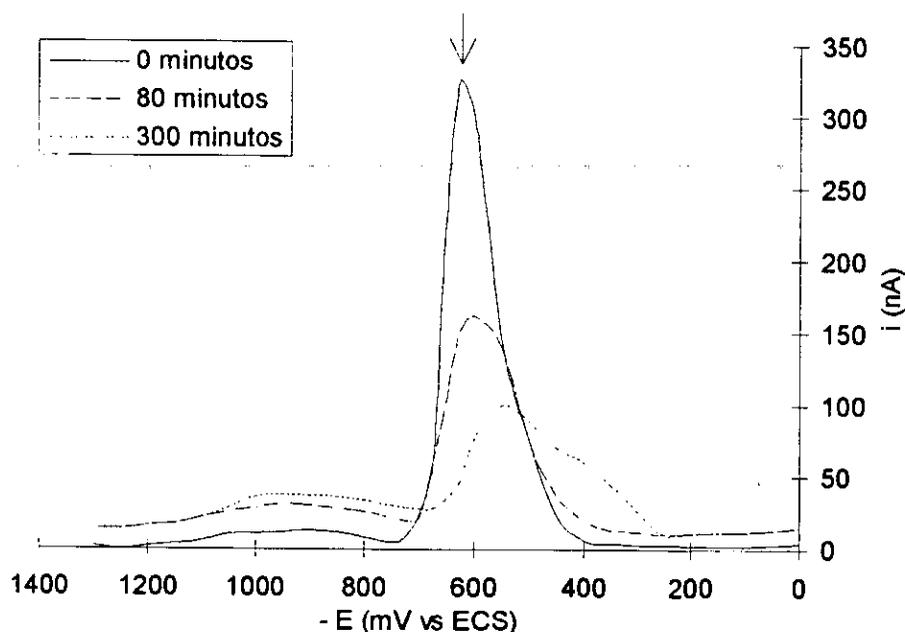


Figura IV.2a Polarogramas registrados en el transcurso de la irradiación con luz UV de una solución de metilparatión 5×10^{-5} M, bajo atmósfera de nitrógeno.

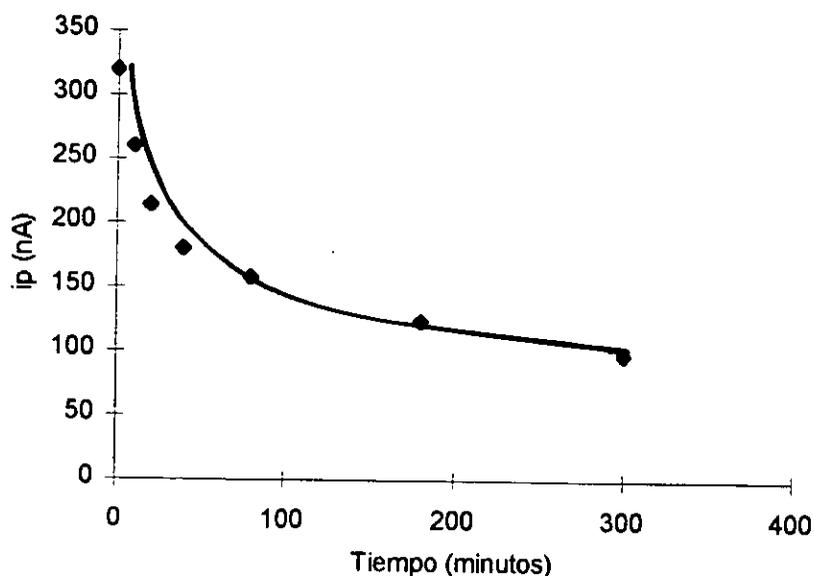


Figura IV.2b Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) en el transcurso de la fotólisis bajo atmósfera de nitrógeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5}$ M.

IV.1.2 Presencia de oxígeno atmosférico

Estudio espectrofotométrico. Se colocaron 3 mL de la solución de metilparatión 5×10^{-5} M, en equilibrio con aire atmosférico y se irradió durante ocho horas.

Después de la primera hora no hubo un cambio apreciable en la absorbancia de la banda del metilparatión, sin embargo con tres horas de irradiación se tuvo 60% de transformación. Después de ese tiempo la velocidad de transformación disminuyó notablemente. En las figuras IV.3a y IV.3b se presenta el comportamiento descrito.

Cuando la solución se irradió una hora y se dejó en reposo durante 19 horas (en la obscuridad y en contacto con oxígeno) se observó la disminución de la absorbancia de la solución en 60%. Esto indica que se presentaron reacciones posteriores a la reacción fotoquímica primaria, de naturaleza térmica, ya que los cambios ocurrieron en ausencia de irradiación.

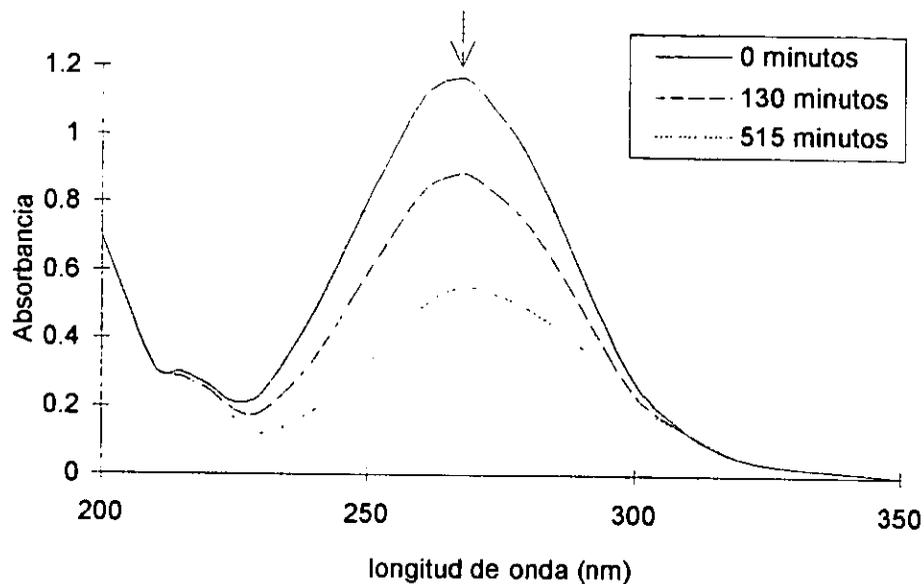


Figura IV.3a Espectros en la región ultravioleta del metilparatión (MP) registrados durante su fotólisis en presencia de oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

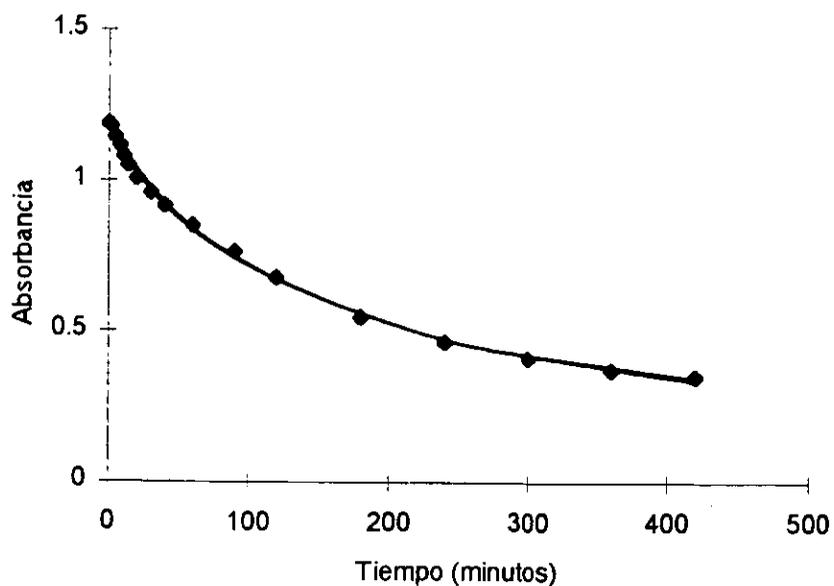


Figura IV.3b Variación de la absorbancia del metilparatión (MP) en función del tiempo, en el transcurso de la fotólisis en presencia de oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

El comportamiento que se observó en ausencia y en presencia de oxígeno molecular fue diferente, lo que indica dos mecanismos de reacción distintos, en el primero donde no se involucra el oxígeno molecular y en el otro donde sí tiene participación importante (este es el mecanismo comúnmente descrito en la literatura).

Los experimentos que posteriormente se realizaron con el método espectrofotométrico sólo permitieron ver la disminución de la absorbancia del metilparatión, y los espectros de absorción registrados fueron similares a los presentados en la sección precedente, por lo que, para darle más agilidad y claridad a la presentación, estas figuras se trasladaron al Anexo D. Los resultados que se discuten a continuación son los obtenidos con el método polarográfico.

Estudio polarográfico. Esta experiencia se realizó de manera similar a las descritas anteriormente. Se observaron dos productos principales, después de transcurridas algunas horas de irradiación. En la Figura IV.4a se muestran polarogramas registrados en el transcurso de la fotólisis. La intensidad de corriente de pico de los productos fue menor a la intensidad de corriente inicial del metilparatión, esto indica que no hay conversión cuantitativa del plaguicida a estos productos o que el número de electrones involucrados en la reducción de los mismos es menor a los intercambiados en la reducción del metilparatión en las condiciones del estudio (cuatro electrones); también es posible una combinación de ambos factores. Se requirieron aproximadamente 900 minutos para transformar más del 90% del metilparatión, lo que indica la lentitud del proceso. Los productos electroactivos fueron estables durante el tiempo que se estudió la fotólisis.

En la Figura IV.4b se presenta la variación de la concentración del metilparatión en función del tiempo de irradiación. A partir de los 50 minutos de irradiación, el cambio de concentración del metilparatión fue muy lento, por lo que fue necesaria una exposición prolongada del plaguicida a la irradiación con luz ultravioleta, para su completa transformación.

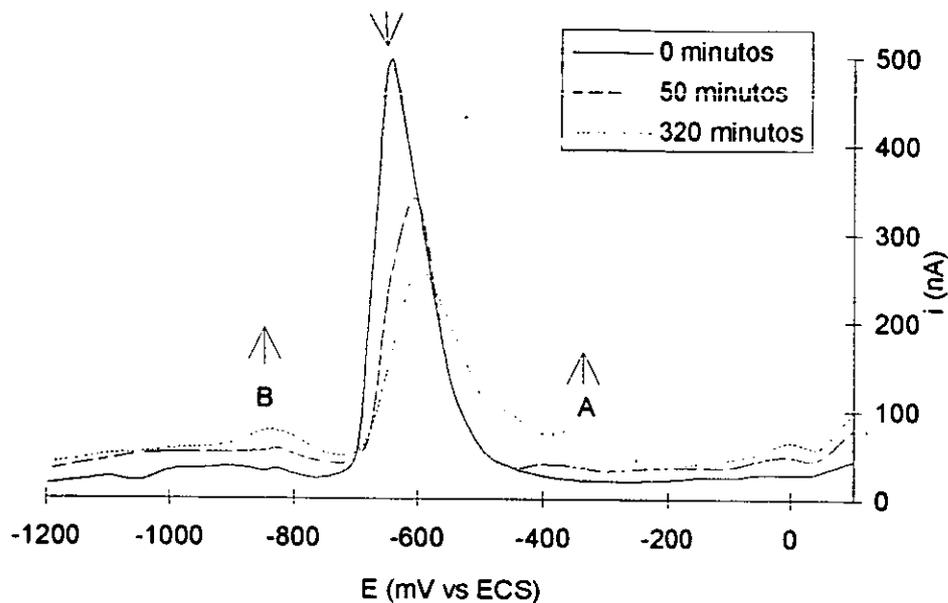


Figura IV.4a Polarogramas del metilparatión (MP) registrados durante su fotólisis en presencia de oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

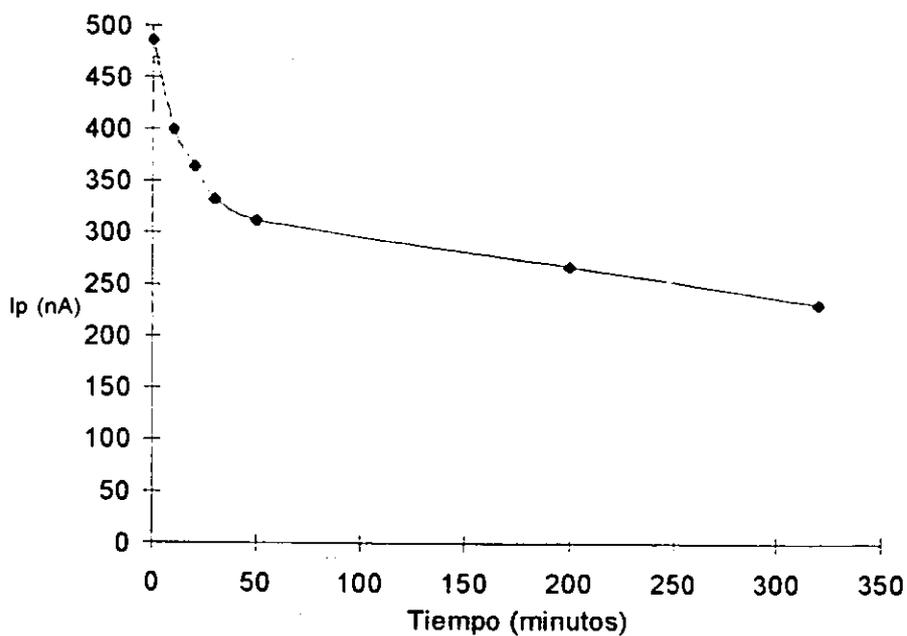


Figura IV.4b.- Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) en el transcurso de la fotólisis en presencia de oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

IV.2 Influencia de la concentración del metilparati6n

En este estudio se realizaron tres experiencias similares en las cuales se vari6 6nicamente la concentraci6n del metilparati6n. Las soluciones se irradiaron con una l6mpara UV de 4 watts de potencia y a una longitud de onda de 254 nm. Como electrolito soporte se emple6 LiClO₄ 0.1 M en equilibrio con aire atmosf6rico en medio acuoso y la fot6lisis se sigui6 con el m6todo polarogr6fico PDI.

Primera experiencia. - Se estudi6 la fot6lisis de una soluci6n de metilparati6n 2.5×10^{-5} M, despu6s de 10 minutos de irradiaci6n la se6al del metilparati6n decreci6 40% y despu6s de 30 minutos, 90%. No se detectaron cambios importantes en otras zonas del polarograma aunque en la regi6n entre -800 y -1100 mV se increment6 la intensidad de la corriente, pero con mucha interferencia en la se6al. En la Figura IV.5a se presentan los polarogramas registrados en el transcurso de la fot6lisis y en la Figura IV.5b la variaci6n de la intensidad de corriente de pico (i_p) de la se6al de reducci6n del metilparati6n en funci6n del tiempo de irradiaci6n.

Segunda experiencia. - Se irradi6 una soluci6n de metilparati6n 5×10^{-5} M, durante 30 minutos, despu6s de cada cinco minutos de irradiaci6n se registr6 el polarograma correspondiente (figura IV.6a). En esta experiencia se observ6 la disminuci6n de la se6al de reducci6n del metilparati6n con una tendencia lineal. A partir de los 15 minutos de irradiaci6n se detectaron otras dos se6ales (producto A a $E_{p2} = -330$ mV y producto B a $E_{p3} = -1100$ mV), cuyos valores de i_p fueron menores que la i_p inicial del metilparati6n (figura IV.6b).

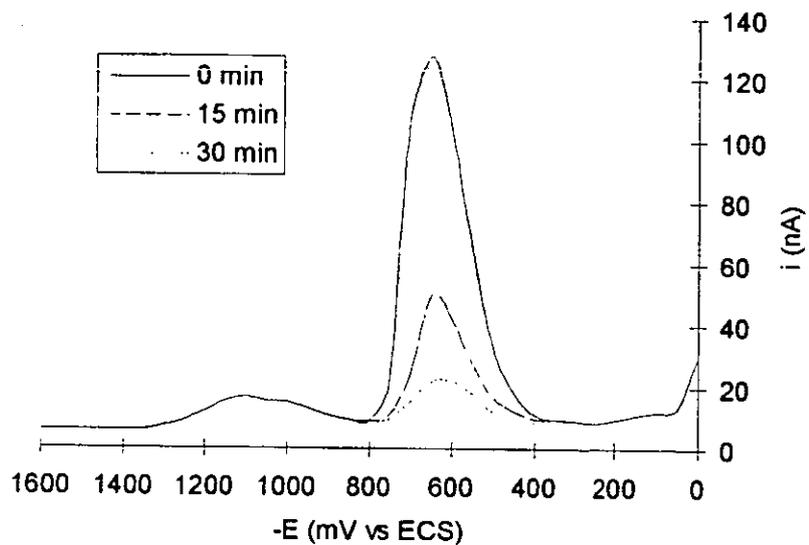


Figura IV.5a Polarogramas registrados en el transcurso de la irradiación con luz UV de una solución de metilparatión 2.5×10^{-5} M (equilibrada con aire atmosférico).

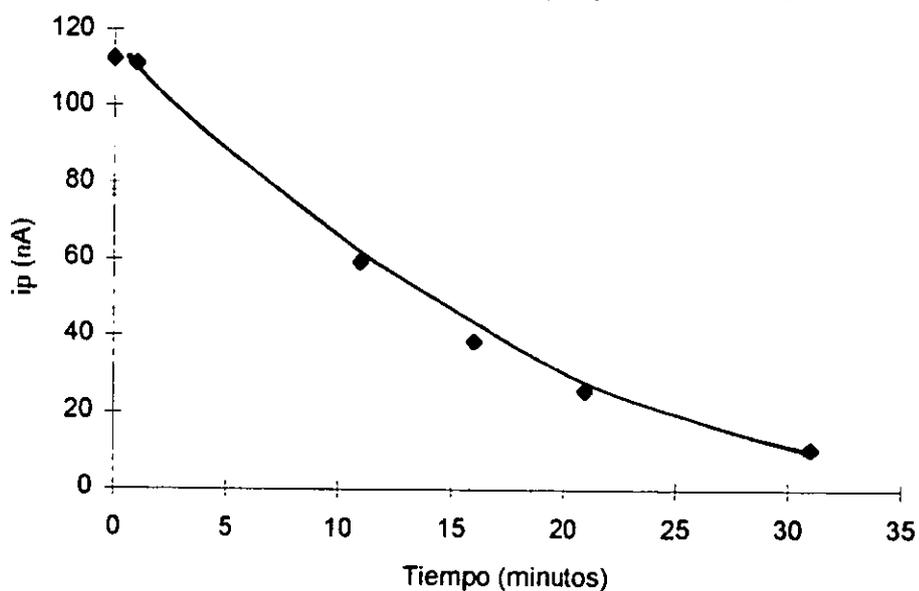


Figura IV.5b Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) en función del tiempo, en el transcurso de la fotólisis. $[MP] = 2.5 \times 10^{-5}$ M.

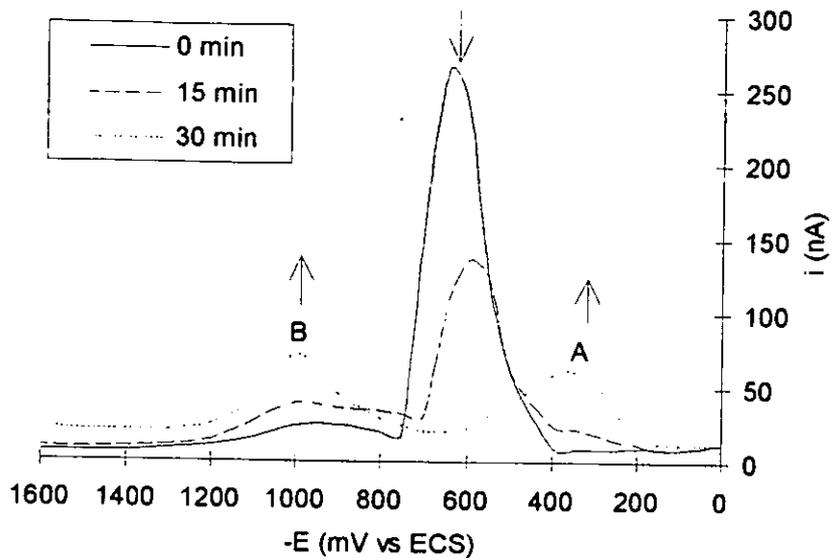


Figura IV.6a Polarogramas registrados en el transcurso de la irradiación con luz UV de una solución de metilparatión 5×10^{-5} M. (equilibrada con aire atmosférico).

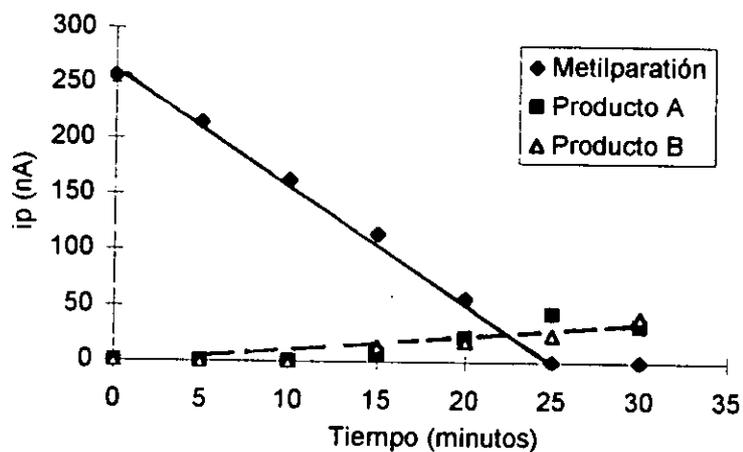


Figura IV.6b Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) y de sus productos de fotólisis en función del tiempo. $[MP] = 5 \times 10^{-5}$ M.

Tercera experiencia.- Se empleó una solución 7.5×10^{-5} M de metilparatión, la cinética mostró un comportamiento similar al descrito en la segunda experiencia pero en este caso predominó el compuesto A como producto mayoritario. A los 25 minutos de irradiación desapareció totalmente la señal de reducción del metilparatión (figuras IV.7a y IV.7b)).

La concentración no influyó en el tiempo de irradiación que se requiere para la transformación completa del compuesto en solución, pero sí en la proporción de los productos de la fotodegradación sensibles al método de control, sobre todo en el producto A, si se considera que el número de electrones es similar al del metilparatión, representa el 36% del producto inicial en el tercer experimento, el 13% en el segundo y no se detecta en el primero.

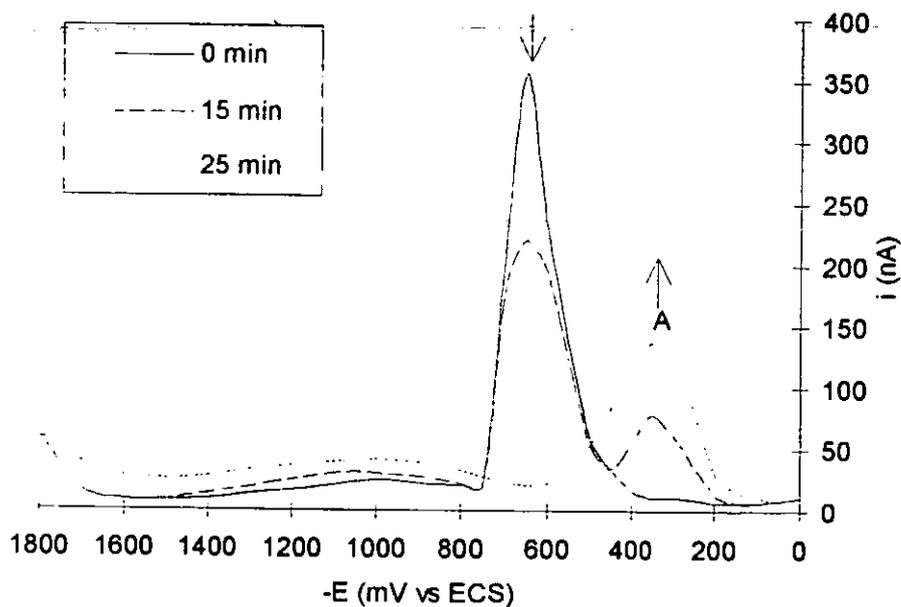


Figura IV.7a Polarogramas registrados en el transcurso de la irradiación con luz UV de una solución de metilparatión 7.5×10^{-5} M (equilibrada con aire atmosférico).

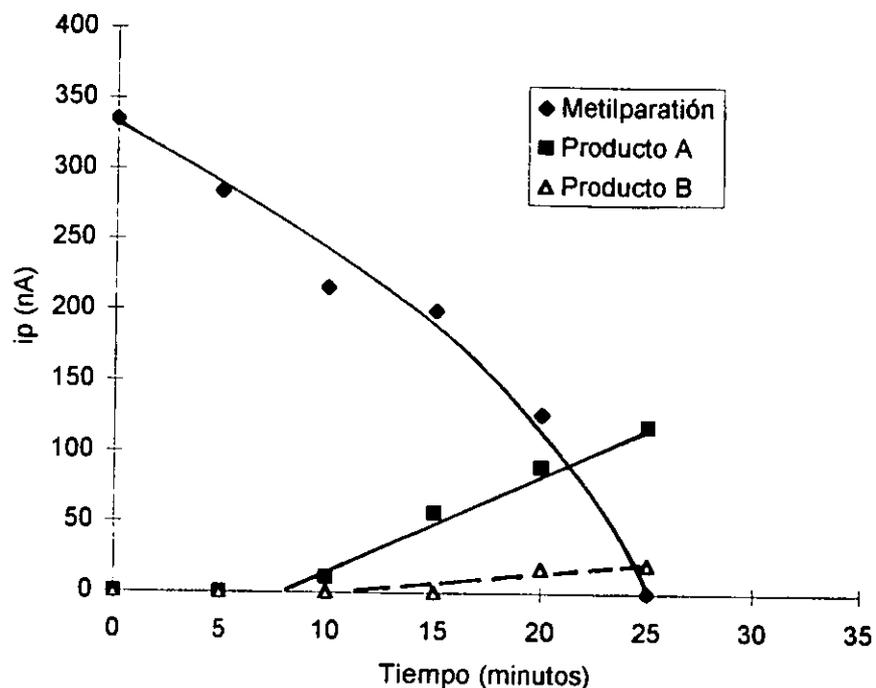


Figura IV.7b Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) y de sus productos de fotólisis en función del tiempo. $[MP] = 7.5 \times 10^{-5} M$.

IV.3 Influencia del mercurio metálico

Estas experiencias se realizaron en condiciones aerobias y anaerobias. Los resultados obtenidos en esta experiencia son similares a los del estudio en presencia de oxígeno molecular, pero las señales de reducción, asociadas a los productos de la fotólisis, se definieron mejor. En las figuras IV.8a y IV.8.b se presentan los polarogramas representativos registrados durante la fotólisis en presencia de mercurio metálico y la variación de la concentración del metilparatión en función del tiempo de irradiación. En este caso también, se requirió de un tiempo prolongado de irradiación para una conversión cuantitativa del plaguicida.

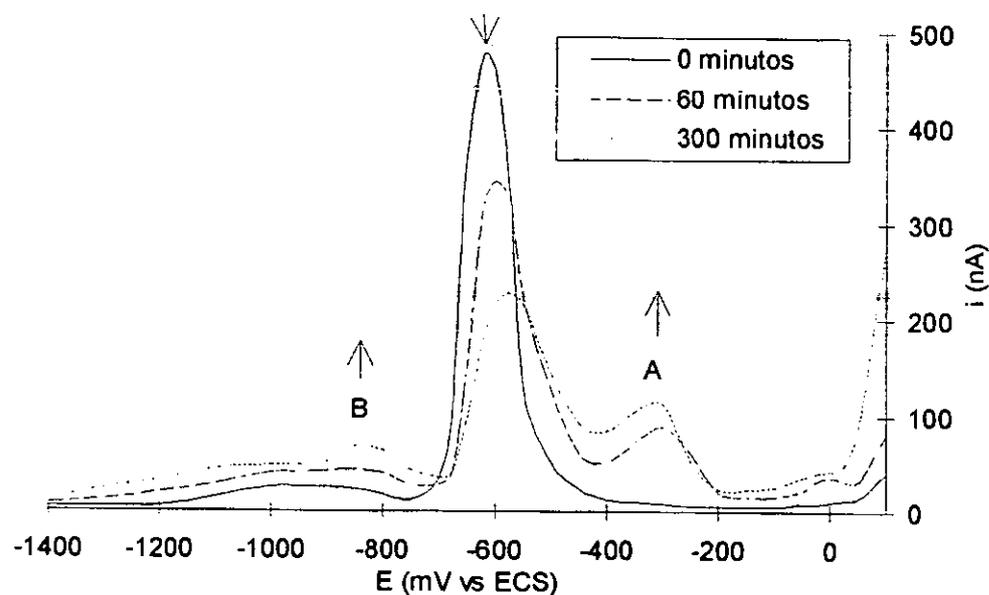


Figura IV.8a.- Polarogramas del metilparatión (MP) registrados durante su fotólisis en presencia de mercurio metálico y oxígeno molecular. $[MP] = 5 \times 10^{-5}$ M.

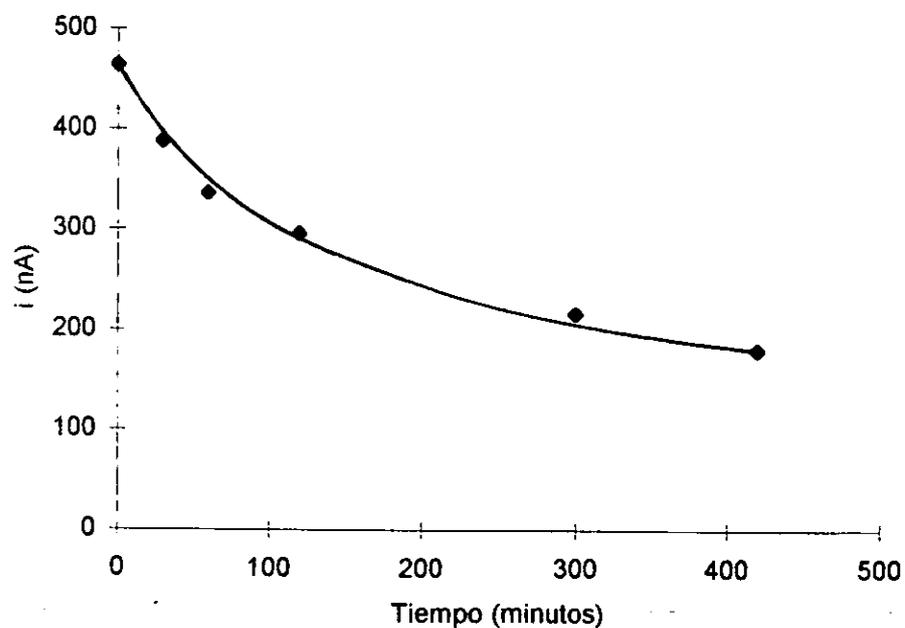


Figura IV.8b - Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) en el transcurso de la fotólisis en presencia de mercurio metálico y oxígeno molecular. $[MP] = 5 \times 10^{-5}$ M.

IV.4 Influencia del TiO₂

Se pusieron en contacto 200 mg del TiO₂ con 25 mL de una solución de metilparatión 5 x 10⁻⁵ M en perclorato de litio 0.1 M que formaron una suspensión blanzuca, y se irradió a 366 nm. Al registrar los polarogramas en el transcurso de la fotólisis se detectó la disminución del metilparatión y la aparición del producto B, solamente después de seguir la reacción durante 300 minutos (figura IV.9). Cuando se empleó una cantidad mayor de TiO₂ (800 mg) el proceso fue diferente ya que se detectaron los productos electroactivos ya conocidos a -0.34 V (producto A), y a -0.85 V (producto B); la señal del compuesto A fue más intensa que la del B, y se observó la sobreposición de las señales de A y del metilparatión residual (ver figuras IV.10a y IV.10b).

La misma experiencia, realizada en ausencia de TiO₂, no presentó cambios en los polarogramas del metilparatión; esto se explica si se considera que el TiO₂ funciona como fotosensibilizador a esta longitud de onda, es decir absorbe energía y después la transfiere a la molécula del metilparatión, iniciando el proceso de fototransformación, este comportamiento ha sido descrito recientemente para la fotólisis de compuestos orgánicos (de la Guardia *et al.* 1995, Pramauro *et al.* 1995, Kesselman *et al.* 1997).

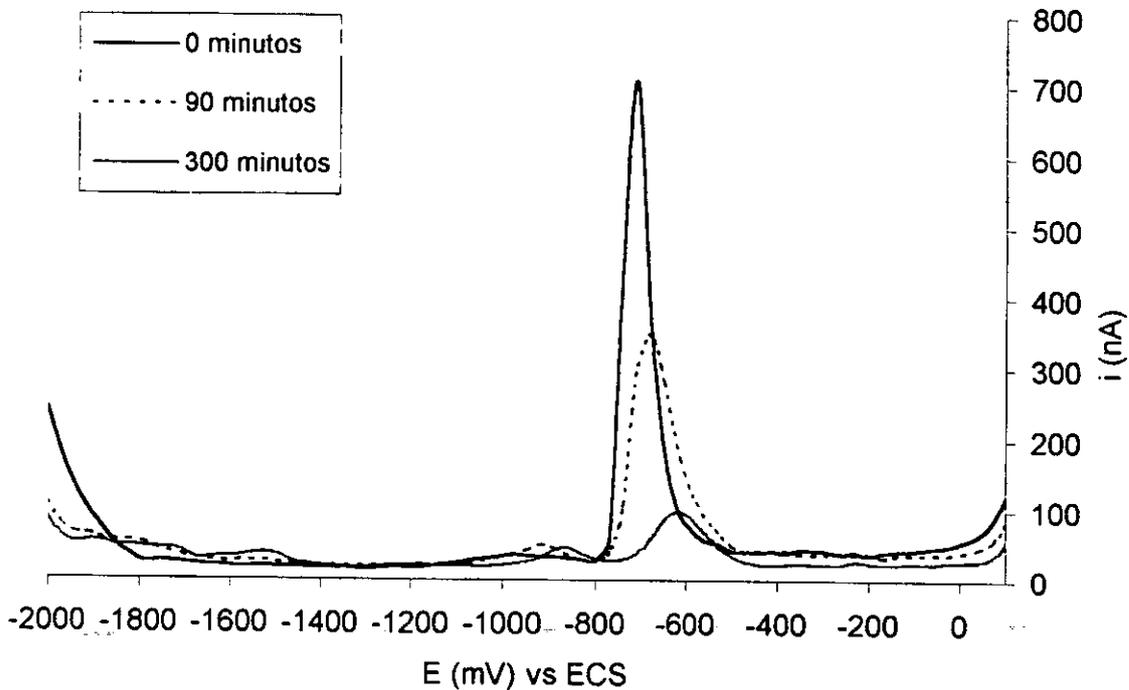


Figura IV.9 Polarogramas registrados en el transcurso de la irradiación con luz UV de una solución de metilparatión 5×10^{-5} M, en presencia de 200 mg de TiO_2 (pH 6.5, LiClO_4 0.1 M).

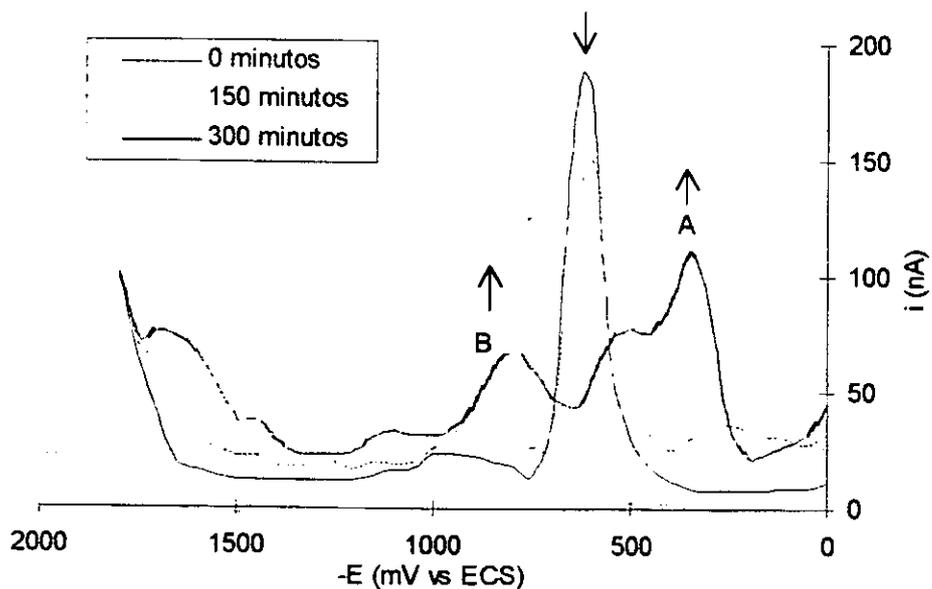


Figura IV.10a.- Polarogramas del metilparatión (MP) registrados durante su fotólisis en presencia de TiO_2 (800 mg). $[\text{MP}] = 2 \times 10^{-5}$ M. pH 6.5, LiClO_4 0.1 M.

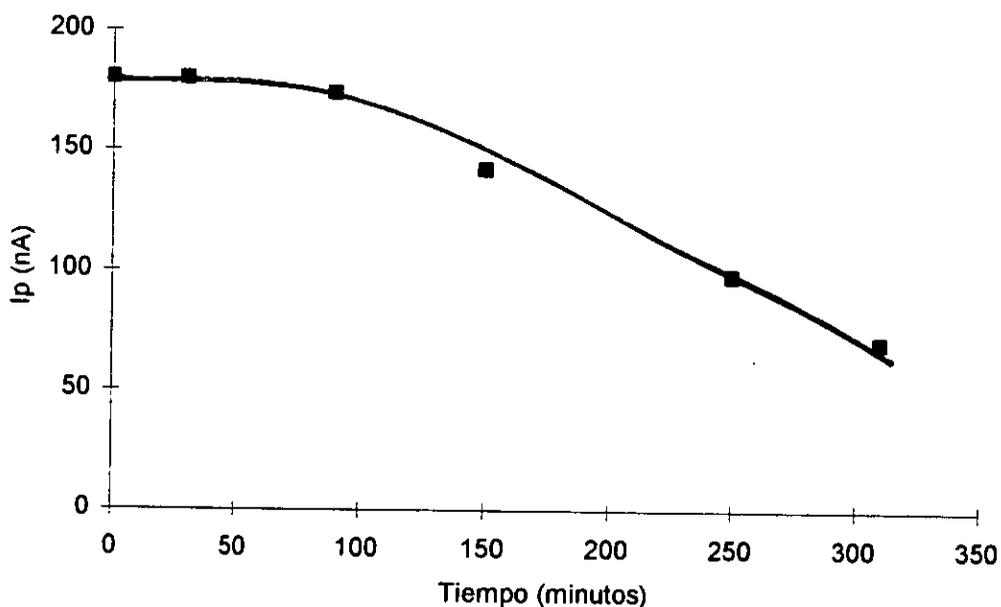


Figura IV.10b.- Variación de la corriente de pico (i_p) de la señal de reducción del metilparatión (MP) en el transcurso de la fotólisis en presencia de TiO_2 (800mg). $[\text{MP}] = 2 \times 10^{-5}$ M.

Se realizaron experiencias similares a pH inferiores (2 y 4) para evaluar su efecto sobre la reacción de fotólisis del metilparatión y se observaron diferencias en comparación a la ya descrita a pH 6.5. Se realizó el estudio en LiClO_4 0.1 M, y el pH se ajustó con ácido nítrico concentrado. Se midió el pH al inicio y al final de la irradiación y no hubo variación en el mismo. En la figura IV.11 se muestra la evolución de los polarogramas a pH 2 y en la figura IV.12 a pH 4.

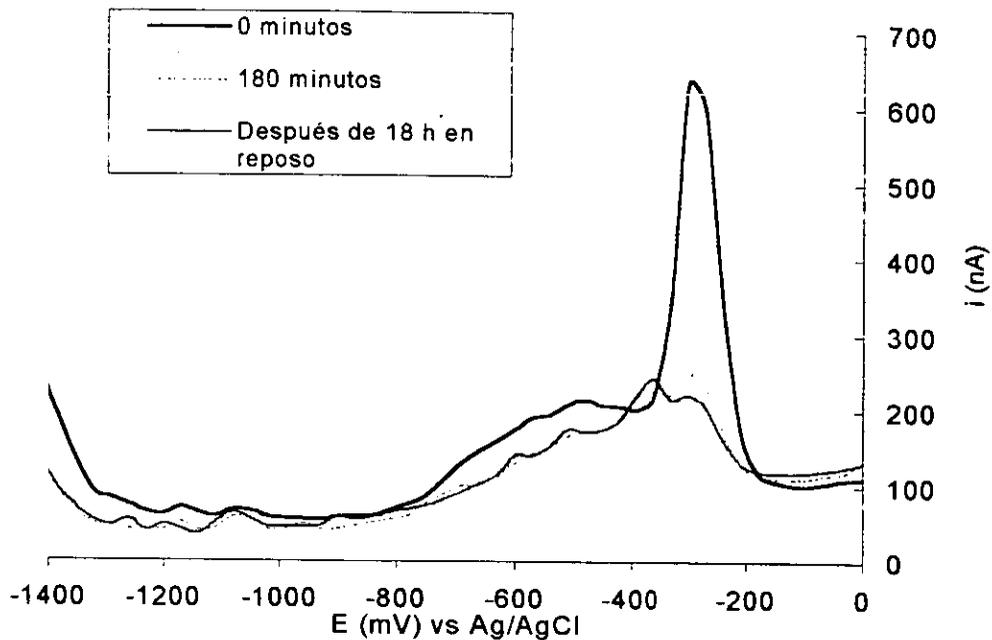


Figura IV.11 Polarogramas del metilparatión (MP) durante su fotólisis en presencia de TiO_2 (800 mg). $[\text{MP}] = 5 \times 10^{-5}$ M. pH 2, LiClO_4 0.1 M.

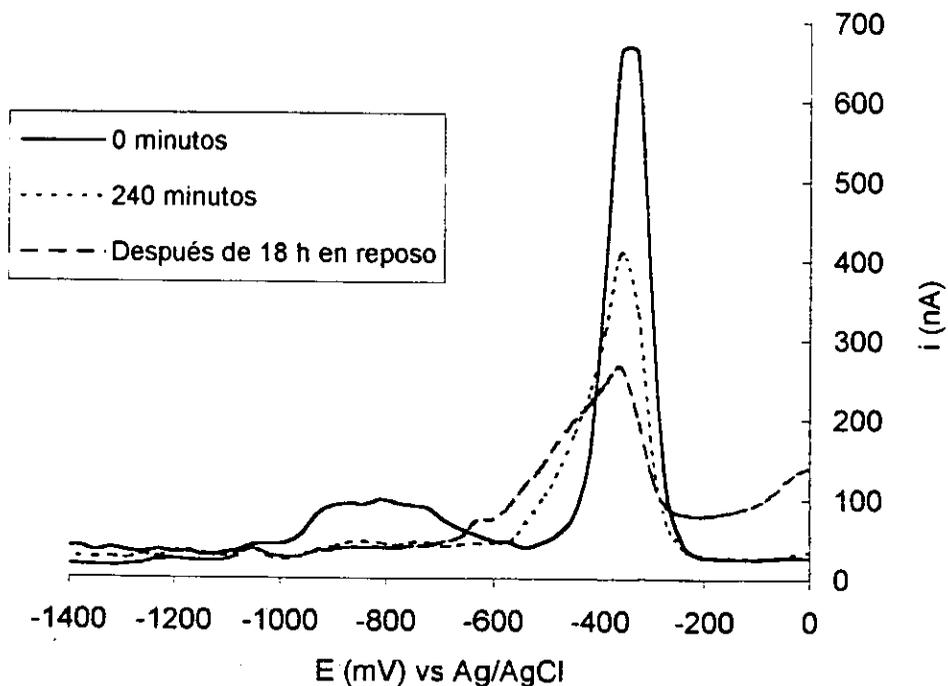


Figura IV.12 Polarogramas del metilparatión (MP) durante su fotólisis en presencia de TiO_2 (800 mg). $[\text{MP}] = 5 \times 10^{-5}$ M. pH 4, LiClO_4 0.1 M.

En el Cuadro IV.1 se presentan los valores de la constante de velocidad de transformación del metilparatión en la fotólisis, bajo diferentes condiciones experimentales. Se establece en todos los casos que se sigue una cinética de pseudo primer orden ya que el reactivo adicional al metilparatión, se encuentra siempre en exceso en comparación a la concentración inicial del plaguicida, por ejemplo la solución de estudio saturada con aire o con el depósito de mercurio metálico en la celda de reacción, la solución sobresaturada de TiO_2 .

Cuadro IV.1

Valores de la constante de velocidad de reacción (k) para la fotólisis del metilparatión en agua (LiClO_4 0.1 M, pH 6.5), obtenidos bajo diferentes condiciones de experimentación

$k \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Condiciones experimentales
5.04	Espectrofotometría UV-Vis; en medio aerobio
4.91	Espectrofotometría UV-Vis; en presencia de mercurio metálico en medio aerobio
5.69	Polarografía diferencial de impulsos; en medio anaerobio
2.60	Espectrofotometría UV-Vis; en presencia de mercurio metálico en medio anaerobio
3.55	Polarografía diferencial de impulsos; en presencia de mercurio metálico en medio aerobio
5.36	Polarografía diferencial de impulsos; en presencia de TiO_2 en medio aerobio

IV.5 Identificación de los productos de fotólisis del metilparatión

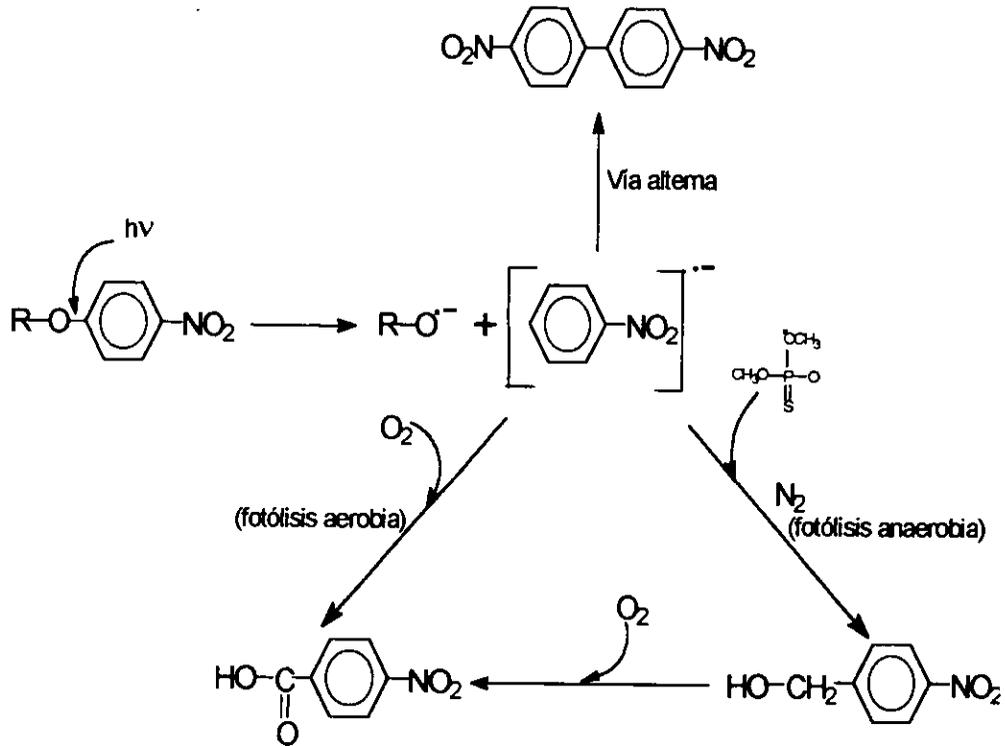
Los productos de la reacción de fotodegradación se extrajeron con cloroformo de manera similar a la descrita en el capítulo III. Se obtuvieron los espectros IR y de masas. El análisis del espectro IR de los productos de la fotólisis (detectados con el método polarográfico) en presencia de oxígeno molecular permite establecer las siguientes aseveraciones: el grupo R-NO_2 no se transformó y permaneció en el producto, ya que las

bandas asociadas a dicho sustituyente no se modificaron. En la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} , las bandas agudas alrededor de 2850 -2050 cm^{-1} , asociadas a vibraciones de C-H, aparecieron más intensas en el espectro del producto en comparación al del metilparatión. Se observó también una banda ancha, característica de -OH en esta región, que no estaba presente inicialmente en el metilparatión y una banda de intensidad media a 1727 cm^{-1} . La comparación de estas bandas con información de la literatura permitió establecer que existe un grupo carboxílico en uno de los productos principales de la fotólisis. El análisis por espectroscopía de masas, que verificó la permanencia de trazas de metilparatión, también permitió detectar un compuesto con un peso molecular de 167, que posiblemente corresponde al ácido p-nitrobenzoico. Se observa la presencia de los enlaces PO en el espectro infrarrojo, lo que posiblemente se debe a que a dicho espectro se obtuvo directamente de la mezcla de productos, sin previa separación.

El mecanismo general de transformación fotolítica es casi independiente de las condiciones de experimentación, porque los productos principales son los mismos, A y B. Se propone una vía común para la ruptura fotolítica de la molécula del metilparatión; en esta vía permanecen sin cambio los grupos NO_2 , P=S y el anillo aromático, por lo que se descarta la transformación del grupo P=S al derivado oxo P=O, y la reducción del grupo nitro a aminas y productos subsecuentes como derivados azo, vías comúnmente descritas en la literatura para compuestos de estructura química similar (Buckland y Davidson 1987, Schwack *et al.* 1994).

En base a los resultados experimentales se propone la secuencia de reacciones mostradas en el esquema IV.1. En dicho esquema se observa que la ruptura inicial ocurre en el enlace O-Ar, rico en densidad electrónica, que produce dos radicales libres, sin alterar el grupo NO_2 ni el enlace P=S. Se observa además que el producto final de una de las vías es el ácido p-nitrobenzoico que se asocia el producto A, ya que es un producto de oxidación que se favorece en medio aerobio, lo que explica su predominancia en casi todas las condiciones de reacción, excepto en medio anaerobio. Por otro lado, en condiciones anaerobias se favorece el producto B, que posiblemente corresponde a un intermediario entre el radical aromático derivado del metilparatión y el ácido p-nitrobenzoico, por

ejemplo el alcohol 4-nitro bencílico, aunque no hay indicios experimentales que verifiquen esto último.



Donde R es

CH3O-P(=S)(OC)-

Esquema IV.1

IV.6 Conclusiones

1.- El espectro ultravioleta del metilparati6n mostr6 una banda de absorci6n intensa y bien definida con un m6ximo de absorci6n a 265 nm y otra banda poco definida cercana a 210 nm.

2.- La irradiaci6n del plaguicida a 254 nm, en medio aerobio, da lugar a su transformaci6n casi completa.

3.- La irradiaci6n con luz ultravioleta a 366 nm, realizada en presencia de TiO₂, permiti6 la transformaci6n completa del metilparati6n, lo que demostr6 el efecto fotosensibilizador del TiO₂.

4.- La espectrofotometría ultravioleta permiti6 detectar la desaparici6n del metilparati6n pero no la aparici6n de los productos en el transcurso de la fot6lisis.

5.- El m6todo polarogr6fico permiti6 detectar la presencia de dos productos (A y B) comunes para casi todas las experiencias, que presentaron potenciales de reducci6n a -0.35 y -0.85 V, respectivamente.

6.- El producto A fue el mayoritario en todas las experiencias efectuadas, tanto a 254 nm como a 366 nm, excepto en medio anaerobio.

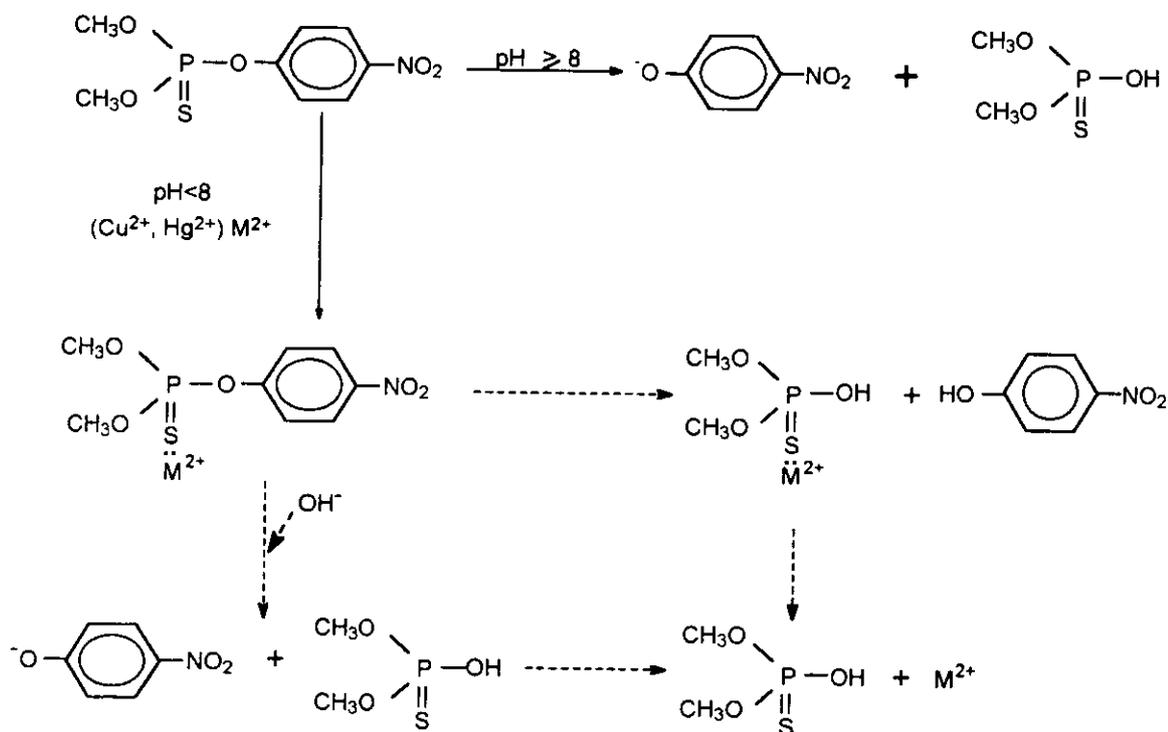
7.- El 6cido p-nitrobenzoico fue uno de los productos de la fot6lisis, que corresponde posiblemente al producto A.

8.- La fot6lisis del metilparati6n present6 una cin6tica de pseudoprimer orden, siguiendo la desaparici6n del metilparati6n. Los valores de las constantes de velocidad de reacci6n oscilaron entre 2.60 y 5.69 x 10⁻⁵ s⁻¹.

CONCLUSIONES GENERALES

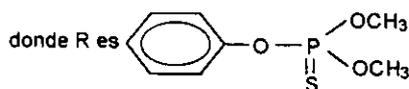
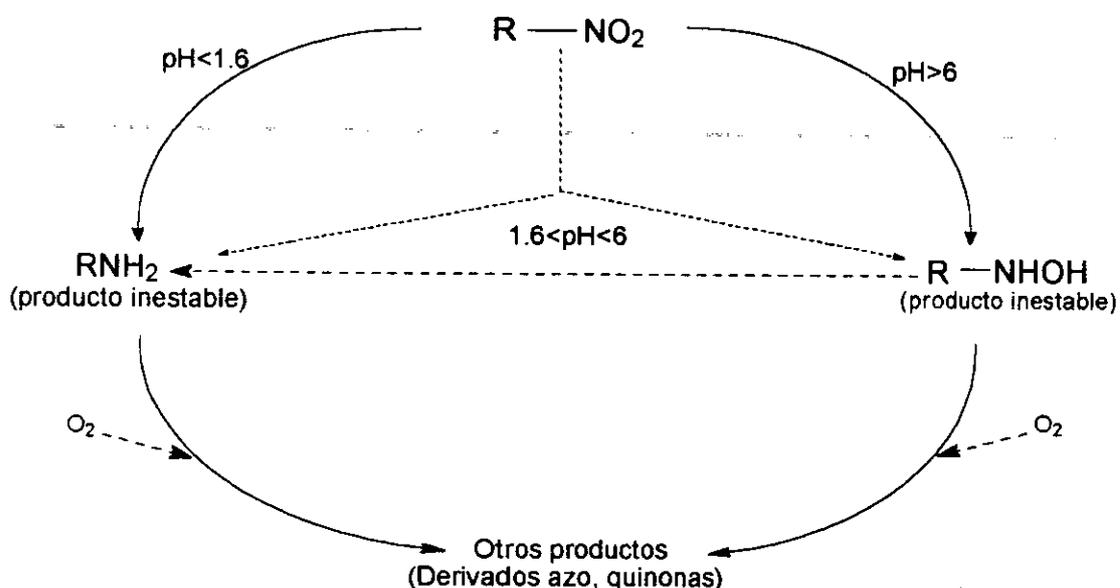
Con los resultados de este trabajo se puede establecer una visión general de las reacciones del plaguicida metilparatión en medio acuoso.

-En el esquema 1 se muestra la reacción de hidrólisis química del plaguicida, que ocurre a valores de pH superiores a 8, produciendo paranitrofenolato y dimetiltiofosfato. A pH inferior a 8 se produce la interacción química del metilparatión con cationes metálicos como Hg(II) y Cu(II). Las reacciones que aparecen con líneas discontinuas, son propuestas en la literatura, para compuestos de naturaleza química similar al metilparatión.



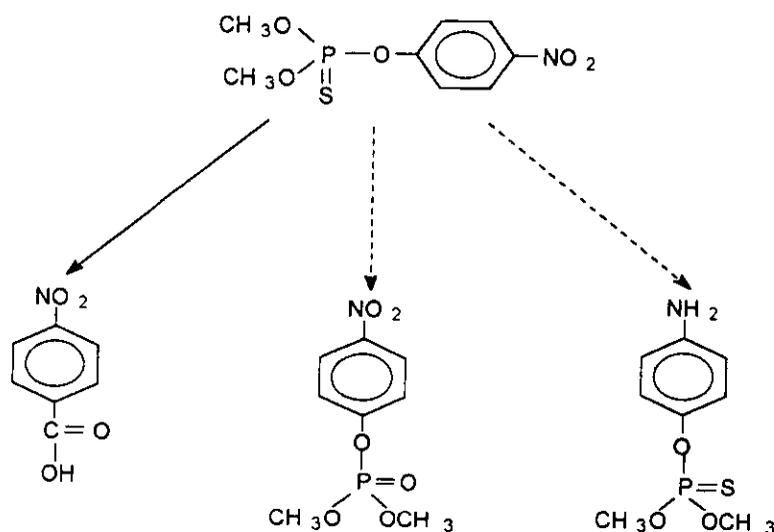
Esquema 1 Reacción de hidrólisis química del metilparatión y efecto de algunos cationes metálicos en su transformación

-En el esquema 2 se plantean las diferentes rutas para la reducción electroquímica del metilparatión. Los productos principales generados en la electrólisis, son inestables en condiciones atmosféricas normales y se descomponen en otros compuestos. Se observa en dicho esquema que es factible controlar el proceso de electrólisis del metilparatión. En función del pH y del potencial impuesto se puede producir el derivado amino directamente ($\text{pH} < 1.6$) o el derivado hidroxilamino solamente ($\text{pH} > 6$) e inclusive la mezcla (intervalo de pH entre 1.6 y 6). No se presenta en el esquema, pero es factible, la estabilización del derivado amino mediante una reacción de protección del grupo amino, lo que inhibe la transformación a otros compuestos.



Esquema 2 Reacciones de reducción del metilparatión y subsecuentes reacciones de los productos generados

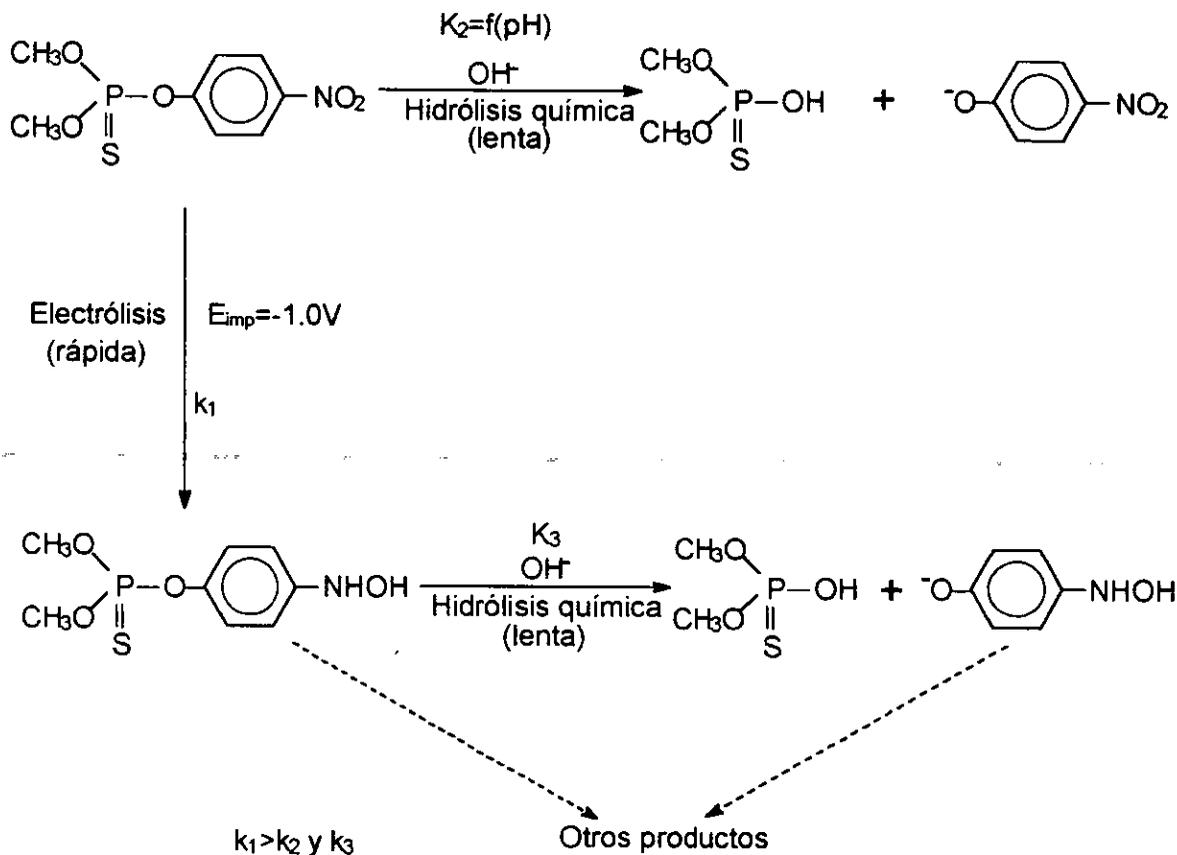
-En el esquema 3 se presenta el ácido paranitrobenzoico, producto de la fotólisis del metilparatión, también se presenta el metilparaoxon y el derivado amino del metilparatión (señalados con líneas discontinuas).



Esquema 3 Reacciones de fototransformación del metilparatión

-Los esquemas 4 y 5 corresponden a las predicciones que se pueden establecer con base en la experiencia e información generada. En el esquema 4 se tiene una solución acuosa de metilparatión a pH 8. En este caso se favorece su hidrólisis química, pero la reacción procede lentamente. Es factible, por lo tanto, realizar la electrólisis a potencial impuesto ($E_{\text{imp}} = -1.0 \text{ V}$), la que produciría el derivado hidroxilamino del metilparatión, compuesto inestable que se descompone en otros productos y se hidroliza lentamente. Considerando ambas reacciones, el resultado final, es una mezcla de varios productos. Se puede predecir la naturaleza química de los productos que se generan a partir de las reacciones en que participa el

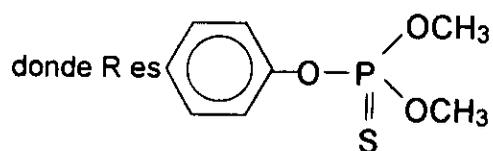
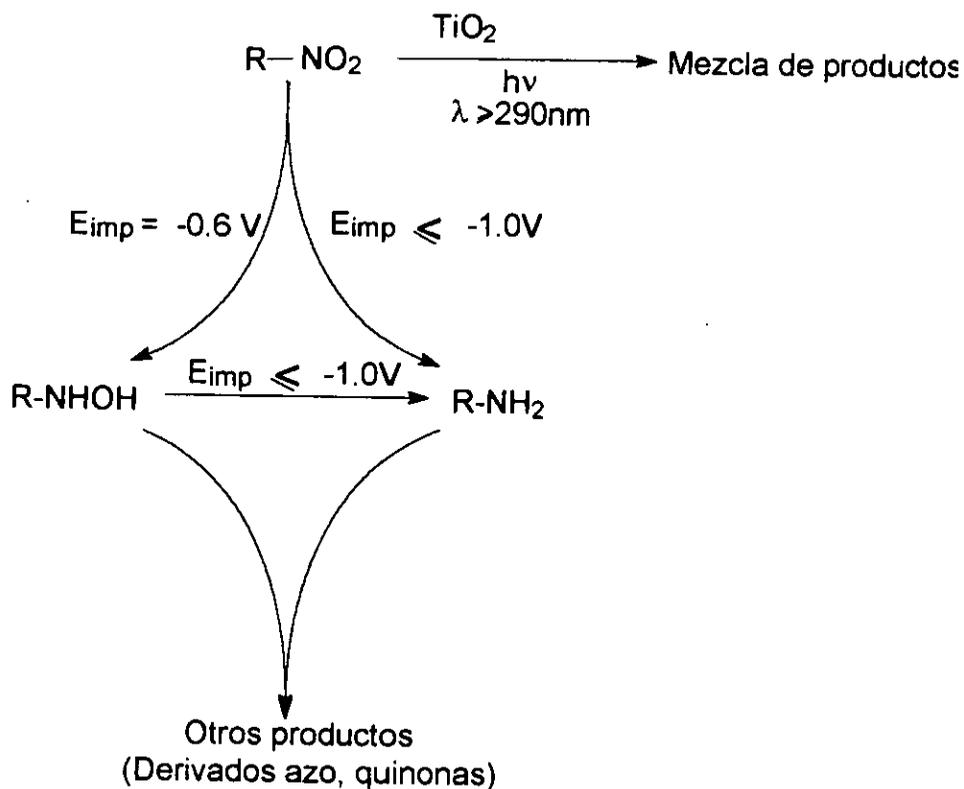
metilparatión. La concentración relativa de dichos productos es un parámetro para determinar la ruta de transformación principal.



Esquema 4 Competencia de reacciones: una solución acuosa de metilparatión a pH 8

En el esquema 5 se presentan los resultados obtenidos para una solución acuosa de metilparatión a pH 3.5. En este caso no se favorece la reacción de hidrólisis, entonces se pueden llevar a cabo la fotólisis y la electrólisis. Los productos son los derivados amino e hidroxilamino (inestables), que se descomponen a otros

productos. La fotólisis produce una mezcla de productos que dependen de la presencia de fotosensibilizadores.



Esquema 5 Competencia de reacciones: una solución acuosa de metilparatión a pH 3.5

PERSPECTIVAS

En esta tesis se trabajó en medio acuoso y el estudio se centró en las reacciones de transformación del metilparatió. Sin embargo, las posibles reacciones que experimenta este compuesto en diferentes condiciones químicas son numerosas, por ello las perspectivas de investigaciones posteriores sobre este tema son amplias y pueden ir en diferentes direcciones. Así, a título de ejemplo se presentan a continuación algunas reflexiones:

A valores de $\text{pH} < 8$, la reacción de hidrólisis química es lenta y existe la posibilidad de estudiar el efecto de ciertos cationes usualmente presentes en el agua (como Fe(III) , Zn(II) , Ca(II) , Cu(II) y Mg(II)), sobre la velocidad de transformación del metilparatió y establecer el tipo de reacción en la que participan estos cationes y el plaguicida; esta reacción parece ser la formación de complejos, según los resultados preliminares de este trabajo y de otros investigadores, pero se puede presentar también el fenómeno de catálisis. Otro aspecto que es posible considerar y del que se han realizado algunos estudios de este tipo (Cristau *et al.* 1991) es sustituir al agente nucleofílico hidroxilo y emplear otros agentes como los aniones del agua oxigenada, de las oximas, del ácido hipocloroso o de la hidroxilamina.

La reacción de reducción del metilparatió presenta un mecanismo complejo, que no es raro en compuestos nitroaromáticos, sobre todo en disolventes no acuosos. Es factible estudiar los mecanismos de reducción electroquímica de forma más rigurosa si se quiere enfocar el estudio a aspectos de mecanismos de reacción y a la detección y estabilización de productos intermediarios de vida corta; esto tendría que realizarse en condiciones en las que se estabilicen dichos intermediarios, por lo que tendrían que emplearse disolventes apróticos, en ausencia de agua. Otro aspecto a tratar, es la detección de la oxidación del plaguicida, que no se verifica en el medio de reacción empleado en este trabajo, ya que aún cuando se emplearon electrodos sólidos, que permitieron ampliar el dominio de electroactividad hacia la zona anódica, no fue posible detectar señales de oxidación. De nuevo, el uso de disolventes con dominios de

PERSPECTIVAS

En esta tesis se trabajó en medio acuoso y el estudio se centró en las reacciones de transformación del metilparatión. Sin embargo, las posibles reacciones que experimenta este compuesto en diferentes condiciones químicas son numerosas, por ello las perspectivas de investigaciones posteriores sobre este tema son amplias y pueden ir en diferentes direcciones. Así, a título de ejemplo se presentan a continuación algunas reflexiones:

A valores de $\text{pH} < 8$, la reacción de hidrólisis química es lenta y existe la posibilidad de estudiar el efecto de ciertos cationes usualmente presentes en el agua (como Fe(III) , Zn(II) , Ca(II) , Cu(II) y Mg(II)), sobre la velocidad de transformación del metilparatión y establecer el tipo de reacción en la que participan estos cationes y el plaguicida; esta reacción parece ser la formación de complejos, según los resultados preliminares de este trabajo y de otros investigadores, pero se puede presentar también el fenómeno de catálisis. Otro aspecto que es posible considerar y del que se han realizado algunos estudios de este tipo (Cristau *et al.* 1991) es sustituir al agente nucleofílico hidroxilo y emplear otros agentes como los aniones del agua oxigenada, de las oximas, del ácido hipocloroso o de la hidroxilamina.

La reacción de reducción del metilparatión presenta un mecanismo complejo, que no es raro en compuestos nitroaromáticos, sobre todo en disolventes no acuosos. Es factible estudiar los mecanismos de reducción electroquímica de forma más rigurosa si se quiere enfocar el estudio a aspectos de mecanismos de reacción y a la detección y estabilización de productos intermediarios de vida corta; esto tendría que realizarse en condiciones en las que se estabilicen dichos intermediarios, por lo que tendrían que emplearse disolventes apróticos, en ausencia de agua. Otro aspecto a tratar, es la detección de la oxidación del plaguicida, que no se verifica en el medio de reacción empleado en este trabajo, ya que aún cuando se emplearon electrodos sólidos, que permitieron ampliar el dominio de electroactividad hacia la zona anódica, no fue posible detectar señales de oxidación. De nuevo, el uso de disolventes con dominios de

electroactividad amplios en la región anódica, posibilitaría la detección de señales de oxidación.

En el caso de la reacción fotoquímica no se realizó el cálculo del rendimiento cuántico de las reacciones, ni se estudió la irradiación del metilparatión con luz solar. Se observó la transformación del metilparatión cuando se sometió a irradiación con luz ultravioleta, por lo que es factible continuar con este tipo de estudios hasta establecer un método de eliminación de este plaguicida en muestras acuosas residuales que lo contengan y controlar el proceso con la energía que se suministra y con la acción de fotosensibilizadores. Por otra parte, se conoce que la irradiación solar en el ambiente tiene una longitud de onda superior a 290 nm, ya que las irradiaciones de onda corta son absorbidas por la atmósfera, por tanto, es posible que el proceso de fotodegradación del metilparatión en depósitos de agua naturales sea similar al modelo descrito con TiO_2 . Sin embargo, existen otras sustancias que pueden actuar como fotosensibilizadores en los procesos naturales de fototransformación de plaguicidas organofosforados, como ciertos cationes metálicos, ácidos húmicos y compuestos dicarboxílicos, que pueden dirigir las reacciones hacia diferentes productos (Buckland y Davidson 1987, Lartiges y Garrigues 1995, Mazellier *et al.* 1997).

Las experiencias descritas en este trabajo fueron realizadas a nivel de microescala, por lo que si se requiere su aplicación a nivel de campo o escala industrial, es necesario realizar investigación en las condiciones específicas del problema que se aborde. Por ejemplo, si se plantea su aplicación para agua potable o residual habría que evaluar como afecta en las reacciones estudiadas la presencia de otros compuestos como ácidos húmicos, cloro, partículas, grasas, microorganismos, etc.

Los modelos de reacción que se muestran permiten establecer una línea a seguir que puede modificarse de acuerdo a las condiciones específicas de la reacción de interés. El estudio fundamental está hecho de manera rigurosa, lo que permite partir de esta información para otros estudios de este plaguicida (o plaguicidas de estructura química similar) en medio acuoso, independientemente de la naturaleza de la reacción estudiada.

Inclusive cuando se pretendan realizar estudios en mezclas complejas, el conocimiento del comportamiento individual del metilparati6n bajo ciertas condiciones de ambiente qu6mico representa una ventaja, ya que es posible predecir su aporte en la mezcla de los productos que se detecten.

Se considera pues, que las perspectivas planteadas pueden apoyarse en el trabajo realizado en esta tesis.

ANEXO A

A.1 Reacciones de transformación de plaguicidas organofosforados

Existen varios aspectos relacionados con la estructura química de los plaguicidas organofosforados, como son su persistencia (Heinonen-Tanski *et al.* 1985), degradación y eliminación (Cristau *et al.* 1991, Coats 1993), efectos genéticos en diversos organismos (Gómez-Arroyo *et al.* 1985, 1988 y 1989), así como efectos sobre la salud de las personas (Alvarado *et al.* 1994), que involucran reacciones químicas de diversa índole y donde la química analítica tiene un papel importante, no sólo en la detección y cuantificación de estos compuestos, sino para comprender su interacción con el entorno químico, generalmente complejo (Hernández *et al.* 1990, Barceló 1991). Todos los plaguicidas organofosforados son compuestos fosforilos (P=O) o tiofosforilos (P=S) neutros, derivados de ésteres. El grupo fosforilo polarizado produce una carga positiva sobre el átomo de fósforo, lo que favorece su reacción con nucleófilos. Este es el principio fundamental de las diferentes reacciones en las que pueden involucrarse estos compuestos (Eto 1974). Algunas reacciones de transformación comunes de estos plaguicidas son la reducción, la oxidación, la hidrólisis, el reagrupamiento y la conjugación (figura A.1) (Kamiya y Nakamura 1994, Schwack *et al.* 1994).

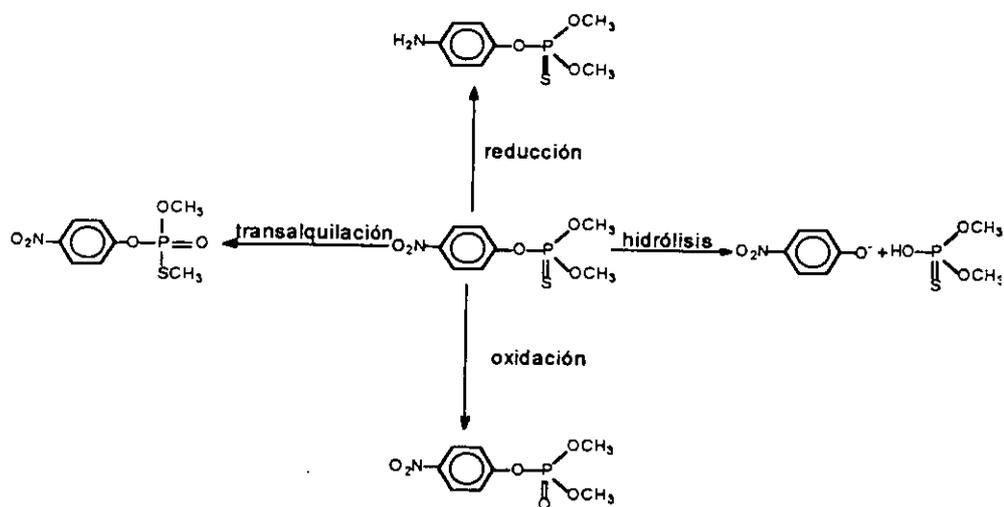


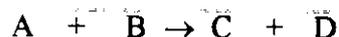
Figura A.1 Algunas reacciones de transformación comunes de plaguicidas organofosforados

Estas reacciones pueden degradar a los plaguicidas organofosforados en una gran cantidad de productos, algunos más tóxicos que el compuesto original, como el paranitrofenol y el metilparaoxon y otros inocuos como el dimetiltiofosfato y derivados azo (Coats 1993).

A continuación se describen algunas de las reacciones de transformación en que participan los plaguicidas organofosforados: hidrólisis química, reducción electroquímica y transformación fotoquímica (Eto 1974).

A.1.1 Hidrólisis química

Los plaguicidas organofosforados son susceptibles a la hidrólisis química. Las velocidades de hidrólisis de plaguicidas organofosforados y sus metabolitos se relacionan de manera importante con su actividad biológica. La reacción entre un éster organofosforado (A) y el agua, base o ácido (B) obedece a una cinética de segundo orden:



La ecuación de velocidad puede representarse como:

$$dx/dt = k_2 (a - x)(b - x)$$

donde a y b son las concentraciones iniciales de los reactivos A y B y x es la disminución en la concentración después de un tiempo t . En condiciones donde el reactivo B está en gran exceso, o donde su concentración permanece constante, la reacción se puede considerar como de pseudoprimer orden y la ecuación se reduce a:

$$dx/dt = k_1 (a - x)$$

Además de las constantes de velocidad de hidrólisis k_1 y k_2 , la velocidad se muestra a menudo por el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del éster, o sea el tiempo en el cual el 50% del éster originalmente presente se ha hidrolizado. El valor del tiempo de vida media es dado por la ecuación:

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k_1 = 0.693 / k_1$$

La velocidad de hidrólisis depende de la estructura química y las condiciones de reacción tales como pH, temperatura, disolvente y la presencia de reactivos catalíticos. En soluciones acuosas, muchos plaguicidas organofosforados son estables entre pH 1 y 5 (Mühlmann y Schrader 1957). En este intervalo de pH, la variación en concentración de

iones hidrógeno de la solución no afecta la velocidad de hidrólisis, pero bajo condiciones alcalinas son inestables. En la hidrólisis del enlace P-O-C del éster tiofosfato, hay dos posibilidades: un ataque nucleofílico al átomo de fósforo acompañado con la ruptura del enlace P-O ó del enlace O-C. Como el fósforo del fosforilo es un centro ácido duro y el carbono tetrahédrico es un ácido suave, el ión hidróxido, una base dura, reacciona preferentemente con el átomo de fósforo. Por ejemplo, la hidrólisis de un alquil aril tiofosfato procede por la ruptura del enlace aril-éster. La reacción es análoga a una sustitución nucleofílica bimolecular en un átomo de carbono. Las reacciones de desplazamiento nucleofílico a centros fosforilo ocurren con elevada estereoespecificidad y tienen lugar con inversión de la configuración del átomo de fósforo (Gallagher y Jenkins 1968). La hidrólisis alcalina se inicia por el ataque nucleofílico del ión hidróxido al átomo de fósforo. La reacción depende de la deficiencia electrónica del átomo de fósforo, la cual puede modificarse por las propiedades electrónicas de los sustituyentes del fósforo. Es así que la hidrólisis de los ésteres se incrementa por la presencia de grupos electroattractores y disminuye por la presencia de grupos electrodonadores.

A.1.2 Reducción electroquímica

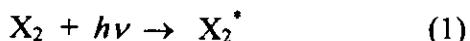
La reducción electroquímica de compuestos nitroaromáticos se ha investigado ampliamente, sin embargo pocos estudios se han efectuado sobre compuestos nitroaromáticos que contienen sustituyentes fosforados. Debido al amplio uso de compuestos organofosforados como biocidas y aditivos y a un interés fundamental en los mecanismos de oxidación y reducción de esta clase de compuestos, por ejemplo en sistemas biológicos, es importante continuar con el estudio de su comportamiento electroquímico. El mecanismo de reacción general involucra la reducción del grupo nitro hasta el derivado amino; en este proceso es factible detectar diversos compuestos intermediarios, lo que depende principalmente de factores tales como el disolvente, el pH y el electrodo empleados para la detección electroquímica (Bard 1976). Existe una dispersión de datos electroquímicos de los compuestos organofosforados y en particular del metilparatión. Se observan diferencias significativas en los límites de detección encontrados, que son consecuencia de la variedad de las condiciones experimentales utilizadas, como es el electrolito soporte, disolventes y técnicas electroquímicas empleadas, que no permite

unificar los criterios con relación al comportamiento electroquímico de este grupo de plaguicidas.

A.1.3 Fotodegradación

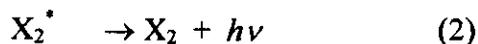
La fotoquímica estudia las reacciones que se efectúan por la absorción de la luz en las regiones ultravioleta (150-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético, es decir, en el intervalo de energía 40-200 kcal/mol y trata estrictamente de los procesos primarios experimentados por las moléculas excitadas electrónicamente, ya que los procesos secundarios son generalmente de naturaleza térmica. Los átomos y las moléculas pueden excitarse por interacción con la radiación. La energía de la radiación electromagnética requerida para excitar un átomo o molécula es generalmente mayor que la de activación de los procesos térmicos, por lo que las moléculas excitadas pueden experimentar cambios químicos con facilidad. Dos consecuencias de la excitación electrónica son: a) el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción es mucho menos pronunciado que en el caso de las reacciones térmicas; b) la reacción global provocada por la radiación puede estar acompañada por un aumento de entalpía libre, en contraste con los procesos térmicos que únicamente pueden producirse si son espontáneos en el sentido termodinámico (Stevens 1973).

La absorción de un fotón de luz por la molécula X_2 puede representarse por:



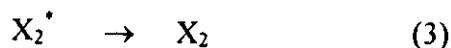
donde X_2^* es una molécula excitada electrónicamente. X_2^* puede experimentar uno de los procesos primarios siguientes, así llamados porque es lo primero que puede sucederle a una molécula excitada.

a) *Fluorescencia*. Este es el proceso inverso al de absorción (1) y puede escribirse:



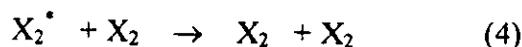
El fotón absorbido siempre se volverá a emitir como fluorescencia aproximadamente dentro de los 10^{-8} segundos de la absorción, a menos que uno de los procesos siguientes tenga lugar:

b) *Desactivación interna* representada por:



donde la energía del fotón absorbido se transforma en energía vibracional del estado fundamental.

c) *Extinción por colisión:*



predomina en fase gaseosa a altas presiones, y también en disolución a altas concentraciones, en ambos casos la frecuencia de colisión es elevada.

d) *Disociación:*



que se produce dentro de un período de vibración si la molécula se excita en la región continua del espectro. De esta serie de procesos primarios sólo el último es de interés fotoquímico, ya que de los demás no resulta ningún cambio químico. Los átomos que se producen en el proceso (5) son muy reactivos y dan lugar a procesos secundarios con otras moléculas presentes para llegar a los productos de la reacción global. Las moléculas poliatómicas tienen características espectrales semejantes y producen los mismos procesos primarios. Sin embargo, si la energía del fotón absorbida es lo suficientemente grande, la molécula no se disociará únicamente en átomos, sino que también lo hará en fragmentos activos como radicales libres.

Rendimiento fotoquímico y cinética de una reacción fotoquímica

Un fotón de luz solamente puede excitar a una molécula. Si la molécula excitada experimenta uno de los procesos primarios (2), (3) ó (4), este fotón se malgasta desde el punto de visto fotoquímico. La eficiencia de una reacción fotoquímica, es decir, la fracción de moléculas excitadas que experimentan cambio químico, se conoce como rendimiento fotoquímico y se define como:

$$\gamma = (\text{Número de moléculas que reaccionan}) / (\text{Número de fotones absorbidos})$$

Por consiguiente, la velocidad de la reacción fotoquímica es el número de moléculas que reaccionan por segundo $= \gamma I$, donde el número de fotones absorbidos por segundo (I), es igual al número de moléculas excitadas por segundo. I tiene el mismo significado que el término $e^{-E/RT}$ en la expresión de la velocidad de una reacción térmica, ya que ambos son una medida de la velocidad de activación. Puesto que I es proporcional a la intensidad de la luz incidente I_0 , la velocidad de una reacción fotoquímica se incrementa por un aumento de la intensidad de la luz incidente I_0 , de igual modo que la velocidad de una reacción térmica aumenta al elevarse la temperatura. La mayor parte de los cambios fotoquímicos son complejos en el sentido que implican reacciones subsiguientes de los átomos o de los radicales libres formados en el proceso primario.

Elementos de cinética fotoquímica

La velocidad de una reacción fotoquímica depende de la concentración del componente y de la magnitud del flujo de la radiación absorbida por el sistema reaccionante. La necesidad de considerar la actividad química de la energía de radiación complica las ecuaciones de la cinética de la reacción fotoquímica comparada con la cinética química "convencional". Esto es especialmente cierto en el caso de mezclas de reacción expuestas a radiación policromática y a sistemas con una geometría compleja de exposición (Randy y Raber, 1975). Para ilustrar estos problemas se discuten las ecuaciones básicas de la cinética química y se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) El sistema de reacción es cerrado, no hay intercambio de masa con el ambiente.
- 2) La energía de radiación se transfiere en cierta dirección en el espacio por un haz de rayos paralelos.
- 3) La agitación de la mezcla de reacción es suficientemente intensa para evitar un gradiente de concentración a través de la trayectoria de la radiación.
- 4) El volumen del sistema no cambia durante la reacción.
- 5) La longitud de trayectoria de radiación en el sistema reaccionante es constante.

Cinética de la reacción fotoquímica en la radiación monocromática

La reacción fotoquímica primaria se puede representar como sigue:



Es necesaria la absorción de un fotón de energía por una molécula (A) para la formación de una molécula excitada (A^*). Así que:

$$-d\tilde{n}_A = \phi dx \quad (2)$$

donde \tilde{n}_A es el número de moléculas de sustrato A que toma parte en la reacción y x es el número de fotones absorbidos durante el tiempo dt.

$$x = E_a / h\nu \quad (3)$$

y el número de moléculas de sustancia A es proporcional al número de moles de esa sustancia:

$$\tilde{n}_A = n_A / N \quad (4)$$

donde N es el Número de Avogadro. La sustitución de las ecuaciones (3) y (4) en la ecuación (2) da la siguiente relación:

$$(-1/N) d n_A = \phi (dE_a / h\nu) \quad (5)$$

Cuando ambos lados de la ecuación (5) se dividen por dt, se obtiene lo siguiente:

$$(-1/N) (d n_A / dt) = \phi (1 / h\nu) (dE_a / dt) \quad (6)$$

donde dE_a / dt representa el flujo de energía absorbido por el sistema:

$$dE_a / dt = VI_v \quad (7)$$

Sustituyendo la expresión dE_a / dt de la ecuación (7) en la ecuación (6) y considerando que $c_A = n_A / V$, donde c_A representa la concentración de la sustancia A en mol/cm³, obtenemos:

$$-(dc_A / dt) = \phi (N/h\nu) I_v \quad (8)$$

donde $k = \phi N / h\nu$ es la constante de velocidad de la reacción fotoquímica primaria (mol/J).

Suponiendo que la constante de velocidad (k) es proporcional a la longitud de onda (λ), se tiene la siguiente relación:

$$-(dc_A / dt) = kI_v \quad (9)$$

que representa la ecuación cinética de la reacción fotoquímica primaria.

Radiación solar y plaguicidas

Entre las fuerzas físicas que son responsables de los cambios químicos de plaguicidas en el ambiente, la radiación solar es la más poderosa. Aunque la atmósfera absorbe luz ultravioleta de longitud de onda corta (< 290 nm) existe suficiente energía dentro del espectro ultravioleta de la luz solar (290-450 nm) para producir muchas transformaciones químicas de los plaguicidas organofosforados (Crosby 1969): la oxidación de grupos tiofosforilos y triésteres, el rompimiento de ésteres, las isomerizaciones tiono-tiolo y cis-trans y la polimerización. Los productos de las reacciones fotoquímicas y su velocidad de formación dependen de muchos factores tales como la intensidad de la luz, la longitud de onda de la luz, tiempo de irradiación, el estado físico del compuesto (por ejemplo como una película fina o en solución), la clase de disolvente y otras sustancias químicas que lo acompañan, el pH de la solución y la presencia de agua, el aire y los fotosensibilizadores. Muchos plaguicidas organofosforados pueden transformarse a potentes inhibidores de enzimas cuando se someten a la irradiación con luz ultravioleta (Frawley *et al.* 1958, Ackerman 1968). Algunos de los productos de irradiación UV son idénticos a los de oxidación química, pero otros no (Mitchell *et al.* 1968, Wustner *et al.* 1971).

ANEXO B

B.1 Estudio polarográfico del paranitrofenol

Como se mencionó anteriormente (Capítulo III), se realizó el estudio polarográfico del paranitrofenol, debido a que es un producto de reacción muy importante del metilparatión. Se estudió el paranitrofenol en condiciones similares a las del metilparatión. Independientemente del medio de reacción (amortiguado o no) se observó una onda de reducción bien definida ($\text{pH} < 10$), sin embargo a concentraciones grandes (mayores a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$), se observó un máximo polarográfico de primer orden. El límite de detección encontrado para el paranitrofenol fue de $4 \times 10^{-7} \text{ M}$ ($55 \mu\text{g/L}$), en medio amortiguado a pH 3; a pH 12 disminuyó notablemente la sensibilidad del método polarográfico (PDI), obteniéndose una pendiente 5 veces más pequeña que a pH 3, aunque permaneció la relación lineal entre la corriente de pico y la concentración. El comportamiento observado se puede relacionar directamente con las propiedades ácido-base del paranitrofenol, ya que a pH 3 se encuentra en su forma protonada y a pH 12 en su forma disociada, ésta última se puede reducir al radical libre RNO_2^\cdot (Corvaja *et al.* 1966), lo que produce una primera etapa de reducción que involucra un solo electrón, en comparación a los 6 intercambiados a pH 3. La etapa de reducción posterior del RNO_2^\cdot al derivado amino (o hidroxilamino) aparece muy cerca de la barrera catódica y fue difícil emplearla para fines cuantitativos.

En el presente trabajo se estudió el efecto del pH sobre la señal polarográfica del paranitrofenol notándose un comportamiento cualitativo similar al descrito para el metilparatión; en la Figura B.1 se presenta el diagrama E-pH en medio acuoso amortiguado para el paranitrofenol. Se observó una señal de reducción en un amplio intervalo de pH (entre pH 1.6 y 10). A $\text{pH} > 10$ apareció una segunda señal de reducción que incrementó su intensidad de corriente de pico a mayor pH .

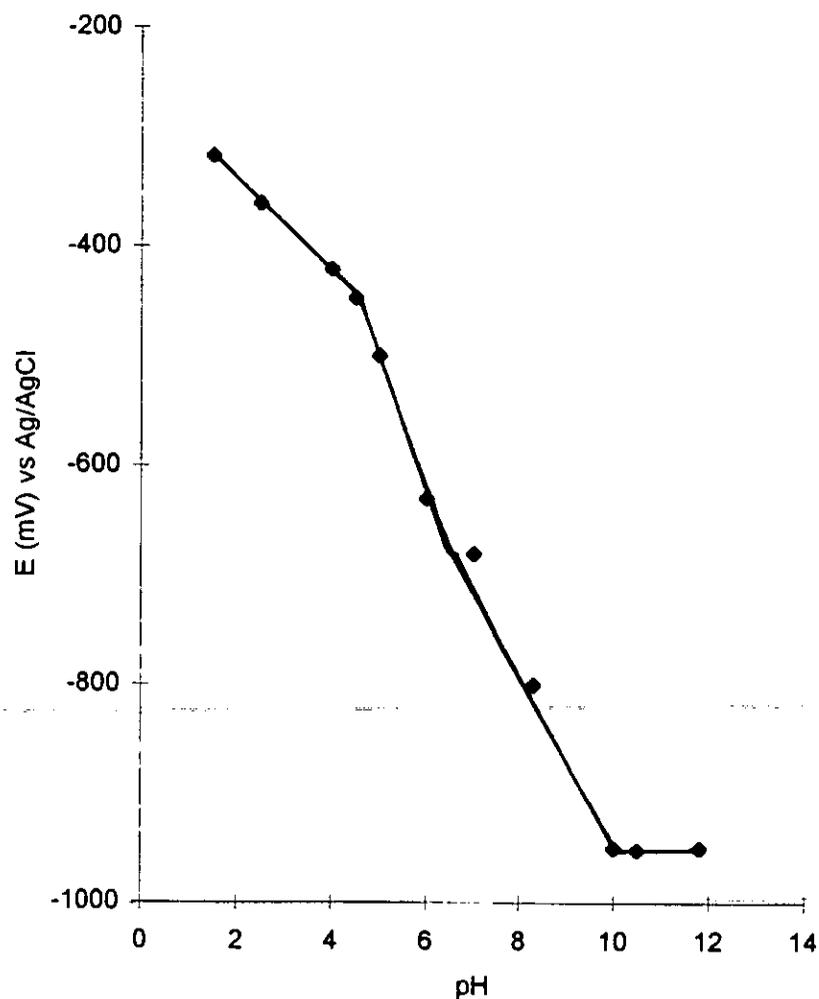


Figura B.1 Efecto del pH sobre los potenciales de reducción del parnitrofenol en medio acuoso amortiguado. Electrolito soporte: Amortiguador Britton-Robinson 0.04 M. Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: Ag⁰/AgCl; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

El potencial de pico de la primera señal osciló entre -290 y -970 mV (vs Ag⁰/AgCl) en función del pH. Al igual que el metilparatión, el parnitrofenol presentó cuatro zonas de predominio del pH en medio amortiguado. En medio acuoso no amortiguado se modificó el comportamiento polarográfico del parnitrofenol, ya que se distinguieron tres zonas de predominio (figura B.2), la primera y la tercera fueron similares a las observadas en medio amortiguado, pero la segunda zona presentó un cambio brusco de pendiente que indica la

inestabilidad de las especies presentes a este valor de pH (un efecto similar sucedió con el metilparatión).

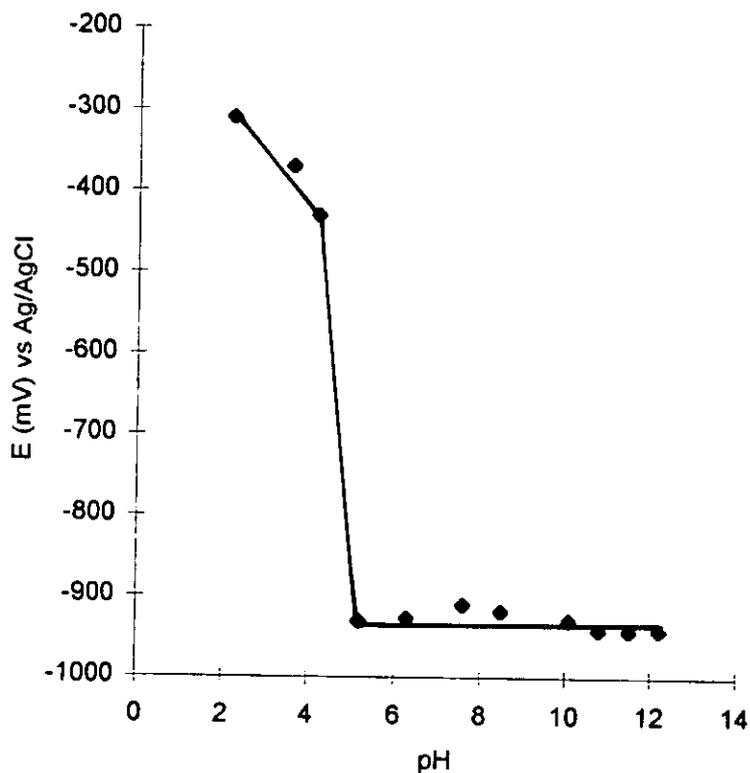


Figura B.2 Efecto del pH sobre los potenciales de reducción del parnitrofenol en medio acuoso no amortiguado. Electrolito soporte: KNO_3 0.1 M y cantidades variables de NaOH y HCl. Electrodo de trabajo: SMDE; electrodo de referencia: $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$; electrodo auxiliar: Pt. Velocidad de barrido: 6 mV/s.

El estudio coulombimétrico del parnitrofenol mostró que se consumen 6 electrones en el intervalo de pH 1-4 y a pH > 7. En el intervalo de pH 4 -7 se encontró la fluctuación del número de electrones entre 4 y 5, o bien que el rendimiento de la electrólisis disminuyó.

En todos los trabajos de la literatura en donde se ha estudiado la reducción del parnitrofenol, ya sea a un solo valor de pH o en un intervalo dado (en medio acuoso o hidroalcohólico amortiguado) se observa a pH < 4 la reducción del parnitrofenol hasta el derivado amino, presentándose una sola onda de reducción. A pH básico, entre 8 y 10,

comúnmente se acepta la reducción del grupo nitro al derivado hidroxilamino, en algunos casos se menciona adicionalmente una segunda onda de reducción del derivado hidroxilamino al derivado amino, o sea, dos ondas de reducción consecutivas. A $\text{pH} > 10$, Corvaja *et al.* (1966) propusieron (como se mencionó anteriormente) la formación del radical RNO_2^- , que posteriormente se reduce a RNH_2 (se observan dos ondas de reducción, no se menciona relación de intensidades de corriente). A pH intermedio entre 4 y 8 existe una tendencia similar, si se observa una sólo onda de reducción se propone la formación del derivado RNHOH y no del derivado amino; si hay dos ondas de reducción se establece la reducción del grupo nitro al derivado amino en dos etapas. En este intervalo de pH es evidente también, en los estudios más completos, la influencia de las propiedades ácido-base del paranitrofenol, manifestada como un cambio de la pendiente a un valor de pH relacionado con el pK_a en el diagrama E-pH.

En el Cuadro B.1 se resumen datos de interés de diferentes fuentes bibliográficas en torno al comportamiento electroquímico del paranitrofenol, junto con los datos encontrados en este trabajo.

Cuadro B.1
Comportamiento electroquímico del paranitrofenol

Medio de reacción	Electrodos y técnica	Características electroquímicas	Comentarios
Solución amortiguadora Britton-Robinson (ácido bórico + ácido acético + ácido fosfórico) pH variable	DME; ECS; Pt Polarografía diferencial de impulsos	Potenciales de pico entre -0.1 y -0.9 V en función del pH .	A valores de $\text{pH} < 4.6$ (pK_{a1}) se observa una onda de reducción asociada a la reducción del grupo nitro al amino ($6e^-$). A $4.6 < \text{pH} < 7$ (pK_{a2}) el PNF se reduce en un proceso de $4e^-$ a la hidroxilamina. El cambio de pendiente observado a pH 7 en el diagrama E_p vs pH refleja la disociación fenólica y afecta tanto la altura como la forma del pico. Smyth y Osteryoung (1978)
MeOH/ H_2O al 50% (v/v); AcOH/AcO $^-$ 0.1 M	DME; ECS Polarografía diferencial de impulsos	Potencial de pico entre -0.5 y -1 V en función del pH .	Se observan dos señales de reducción asociadas al PNF (derivadas de la hidrólisis del paratión, $\text{pH} > 8$). Estas dos señales corresponden a la reducción del PNF a RNHOH y RNH_2 , esto se verifica con PNF estándar. En el diagrama E_p vs pH se observa un cambio de pendiente a pH 7 asociado con el pK_a de disociación del grupo fenólico. El límite de detección es del orden de 10^{-7} M. Hernández-Méndez <i>et al.</i> (1986)

Cuadro B.1 (Continuación)
Comportamiento electroquímico del paranitrofenol

Medio de reacción	Electrodos y técnica	Características electroquímicas	Comentarios
Agua, pH 13 (medio hidróxido)	DME, ECS Polarografía clásica	Dos ondas polarográficas de reducción $E_1 = -0.94 \text{ V}$ $E_2 = -1.58 \text{ V}$	Productos: radical RNO_2^- ; RNH_2 Corvaja <i>et al.</i> (1966)
Etanol al 10%, varias soluciones amortiguadas en función del pH: 1-2, NaCl + HCl 3-8, fosfato de sodio + ácido cítrico 9-10, glicina + NaOH 11-12, NaOH + fosfato de sodio	Se suponen DME y ECS. Polarografía clásica (No se especifica en el texto).	Dos ondas polarográficas de reducción. La primera señal varía de -0.26 V a -0.98 V . La segunda señal varía de $-0.76 \text{ a } -1.57 \text{ V}$	La altura total de las dos ondas a $\text{pH} < 4$, se encontró que corresponde a una reducción de 6 electrones. La reducción en solución alcalina involucra 6e- y presenta una doble onda. La altura de la segunda onda se incrementa progresivamente con el pH. $[\text{PNF}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. Milner (1957).
Acetonitrilo	Electrodo giratorio de disco de platino. No especifica técnica	$E_p = 1.55 \text{ V}$	Se supone oxidación del grupo OH^- Bard (1976)
No se menciona	No se menciona Se supone DME y polarografía clásica	No se mencionan	La reducción del PNF ocurre como sigue: $\text{RNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{RNHOH} \quad E_1$ $\text{RNHOH} \rightarrow \text{O}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{C}$ $\text{O}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{NH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{RNH}_2 \quad E_2$ En la reacción ECE de este tipo, la corriente limitante en polarografía CD depende de la velocidad de la etapa C. Bond (1980)
Acetona:agua 1:1; KCl 0.05 N, AcOH 0.1 N, gelatina al 0.01%. pH $\cong 3$	DME; ECS Polarografía clásica	$E_{1/2} = -0.68 \text{ V}$	Una sola onda de reducción Bowen y Edwards (1950)
AcOH/AcO ⁻ 0.5 M c/u en mezcla agua:alcohol isopropílico 1:1 pH aparente = 5.6	Electrodo de grafito impregnado con cera. Voltamperometría anódica	$E_{1/2}$ vs ECS = 0.924 V $I_1 (\mu\text{A}) = 3.4$ $[\text{PNF}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	Una onda anódica asociada a la oxidación del OH Suatoni <i>et al.</i> (1961)

Cuadro B.1 (Continuación)
Comportamiento electroquímico del paranitrofenol

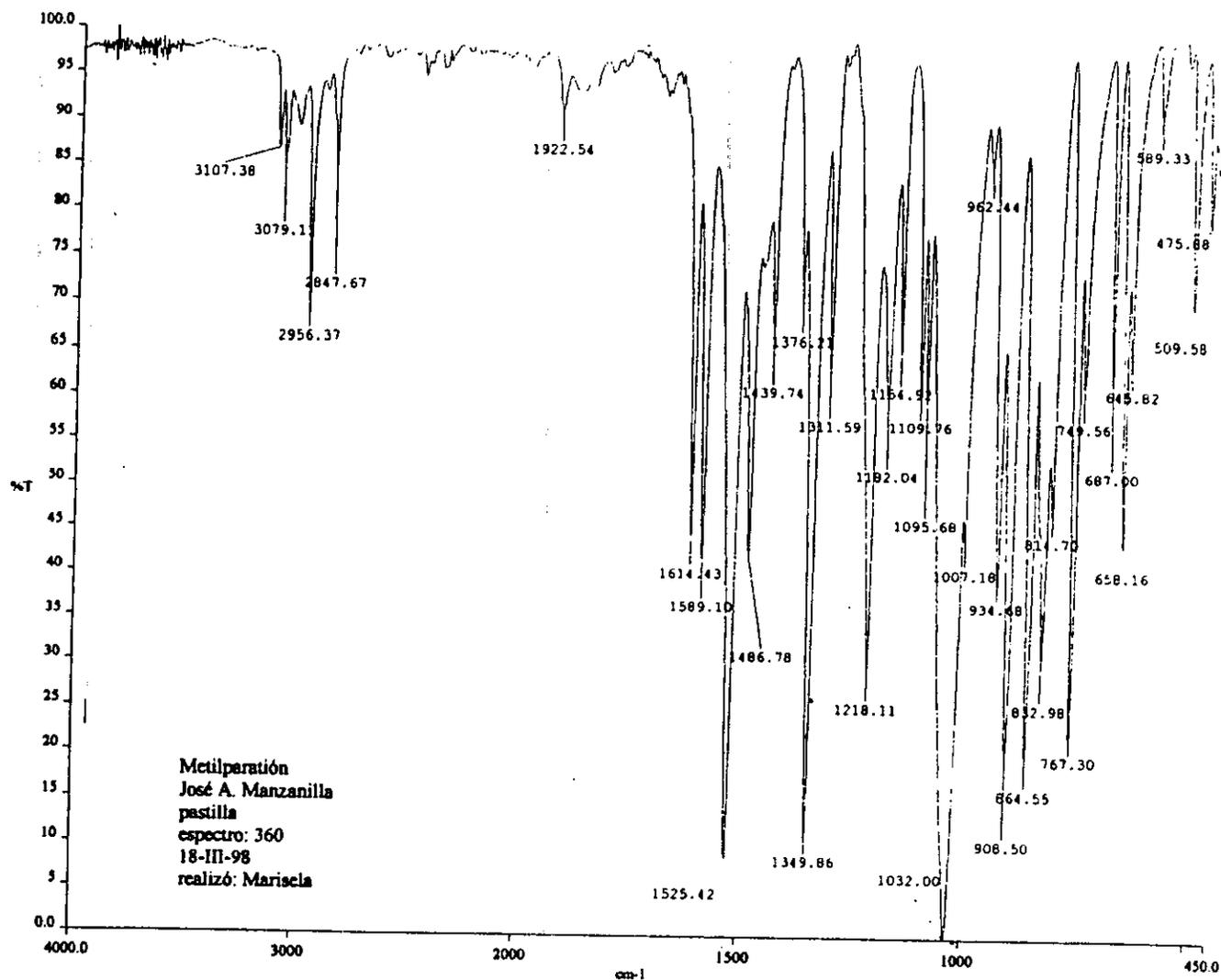
Medio de reacción	Electrodos y técnica	Características electroquímicas	Comentarios
Cloruro de tetraetilamino 0.08 M + piridina (12.3 M) al 13% + ácido fórmico al 7%, pH 4.3	DME; ECS Polarografía clásica y Diferencial de impulsos	$E_{1/2} = -0.5 \text{ V}$ $I_d = 2.38 \mu\text{A}$	El paranitrofenol (PNF) produce una sólo onda polarográfica bien definida correspondiente a una reducción de 6e ⁻ (del grupo nitro al amino). En este estudio se comparan la relación i_d del PNF y del paratión encontrándose una relación de 6 a 4 a favor del PNF, por lo que se deduce que la reducción del paratión en este medio involucra 4 electrones. Morales <i>et al.</i> (1984)
Cloruro de tetraetilamino 0.08 M + piridina (12.3 M) al 13% + ácido fórmico al 7%, pH 4.3	DME; ECS Polarografía clásica y Diferencial de impulsos	$E_{1/2} = -0.5 \text{ V}$ $I_d = 2.38 \mu\text{A}$	Estudio en el mismo electrolito soporte presentado en la referencia anterior. Se refuerza la teoría de que el PNF se reduce hasta el derivado amino y el paratión hasta hidroxilamino a pH 4.5. En el caso del paratión, el derivado hidroxilamino no conduce a una reducción posterior debido a que se bloquea la formación del intermediario imina por el efecto adverso de los sustituyentes. Morales <i>et al.</i> (1987)
AcOH/AcO ⁻ pH 5 en MeOH/H ₂ O al 20% (v/v)	Electrodo de carbono vítreo Ref: Ag ⁰ /AgCl	$E_{1/2} = 1 \text{ V}$ $I_d = 600 \text{ nA}$	Se observa una onda de oxidación. [PNF] = $5.2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Hernández-Méndez <i>et al.</i> (1990)

Cuadro B.1 (Continuación)
Comportamiento electroquímico del paranitrofenol

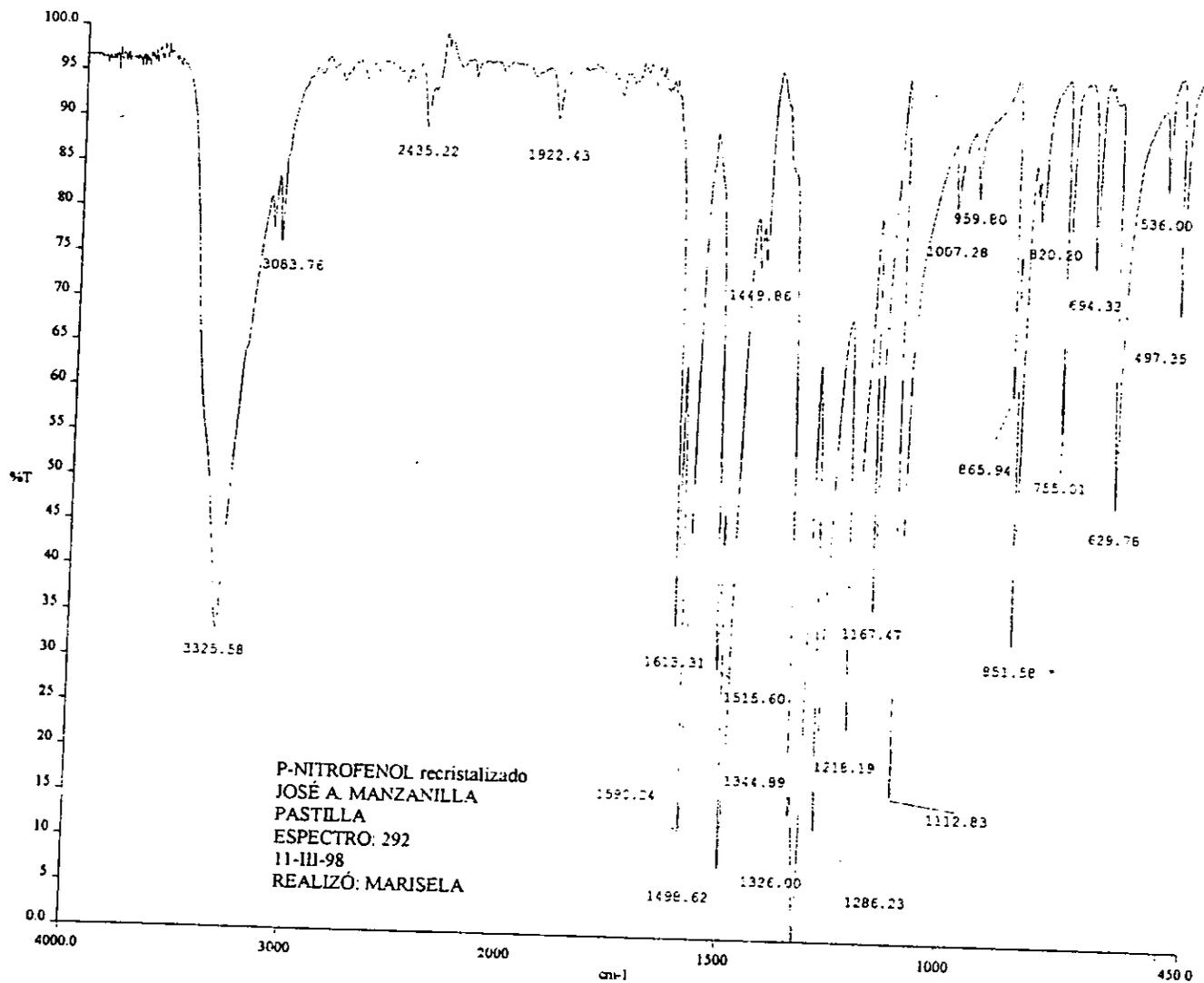
Medio de reacción	Electrodos y técnica	Características electroquímicas	Comentarios
<p>Medio 1: agua, pH 3; KCl 0.05 M + AcOH 0.1 M.</p> <p>Medio 2: Solución Britton-Robinson (mezcla de ácido acético + ácido bórico + ácido fosfórico 0.04 M c/u. en KNO₃ 0.1 M.</p> <p>Medio 3: Medio acuoso no amortiguado: KNO₃ 0.1 M + HCl + NaOH.</p>	<p>DME, Ag^o/AgCl; Pt (aux.)</p> <p>Polarografía clásica y Diferencial de impulsos.</p> <p align="center">de</p>	<p>Medio 1: E_{1,2} = -321 mV; E_p = -274 mV (pH 3)</p> <p>Medio 2: Potencial variable en función del pH.</p> <p>Medio 3: Potencial variable en función del pH.</p>	<p>Medio 1: El PNF presenta una señal bien definida tanto con polarografía clásica como con diferencial de impulsos. En este mismo medio se estudió la linealidad del PNF en un intervalo de concentraciones amplio: 2 x 10⁻⁶ a 1.3 x 10⁻³M, encontrándose una excelente linealidad entre la concentración del PNF y su corriente de pico correspondiente.</p> <p>Medio 2: Se estudió el efecto del pH en la reducción polarográfica del PNF en medio acuoso amortiguado. En un amplio intervalo de pH se observó una señal de reducción (entre pH 1.5 y 10). A pH > 10 se hace evidente una segunda señal que incrementa su ip a mayor pH. El potencial de media onda de la primera señal oscila entre -290 y -970 mV en función del pH. Se observan cuatro zonas de predominancia de especies (cambios de pendiente) para la primera señal de reducción: 1-4, 4-7, 7-10 y >10. El estudio cuantitativo a pH 3 es similar al descrito en el medio 1, pero a pH 12 la sensibilidad disminuye en un factor de 5, debido a las propiedades ácido-base del paranitrofenol.</p> <p>Medio 3: En este medio se modifica el comportamiento polarográfico del PNF, se distinguen tres zonas de predominancia de pH, la primera y la última similares a las observadas en medio amortiguado. La zona intermedia presenta un cambio brusco de pendiente, indicando la inestabilidad de las especies presentes a este valor de pH. Se observa durante todo el intervalo de pH una señal de reducción principal y a partir de pH 5 se distingue una segunda señal.</p> <p>Este trabajo (1999).</p>

ANEXO C

En este anexo se presentan los espectros obtenidos en la región del infrarrojo y de masas de los compuestos principales estudiados. La información generada a partir de estos espectros permitió corroborar los resultados con los métodos de análisis empleados en este trabajo (polarografía y espectrofotometría ultravioleta-visible).



Espectro en el infrarrojo del metilparatión



Espectro en el infrarrojo del paranitrofenol

Background Subtract

C:\GCQ\DATA\OT248_2

Date: 11/20/97 14:28:53

Comment: USAI, Facultad de Química, UNAM.

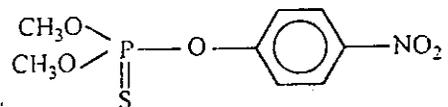
Mtra.: METILPARATION1

Average of: 465 to 469 Minus: 445 to 449

100% = 745362

100%

263



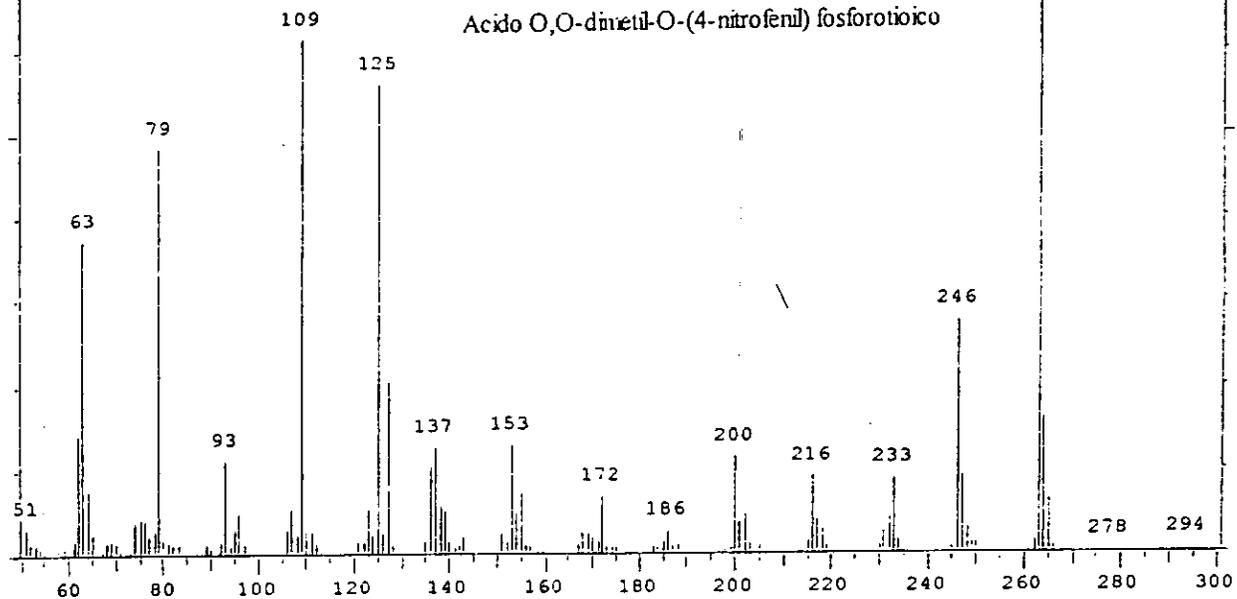
$C_8H_{10}O_5NPS$ P.M.: 263

METILPARATION

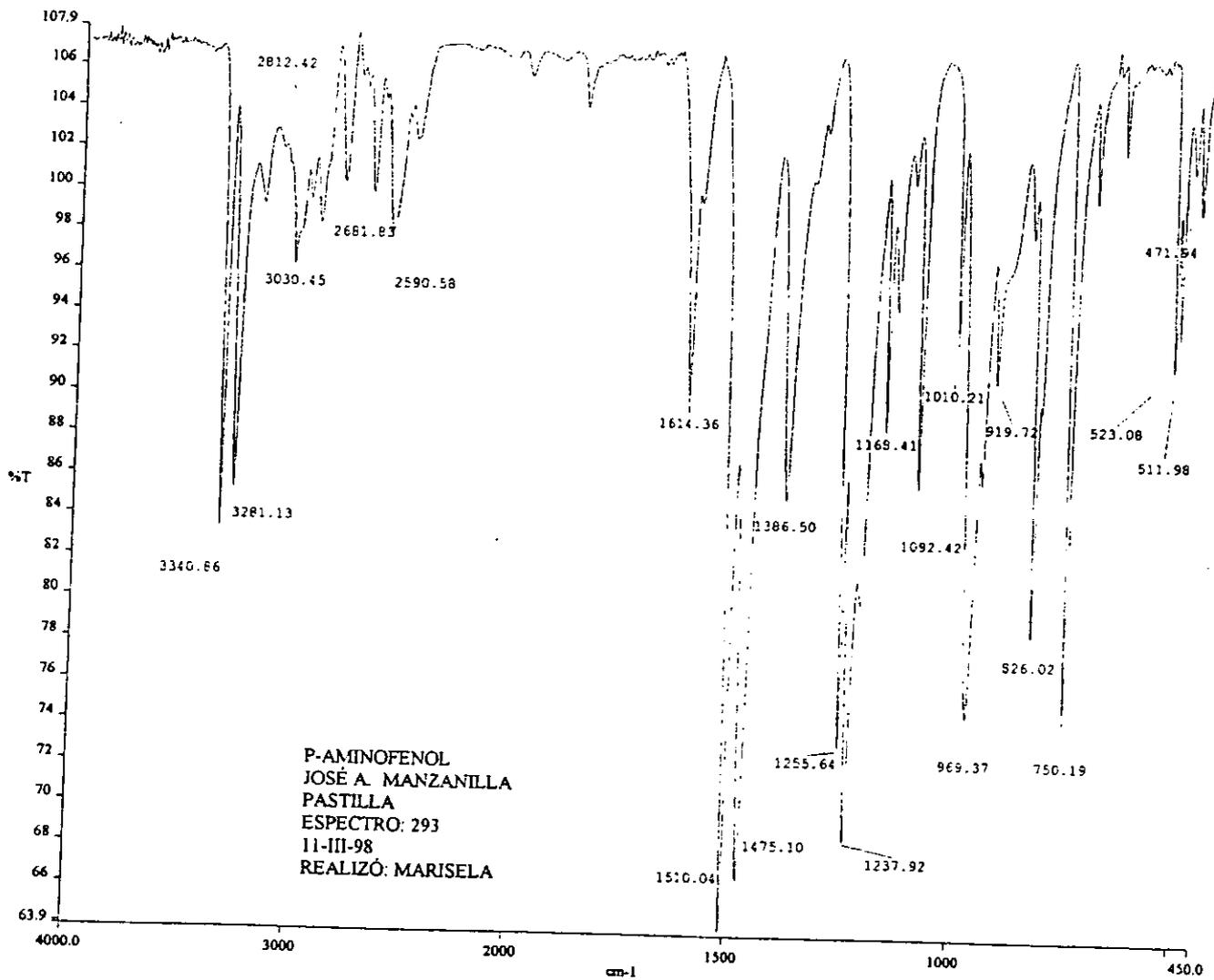
Acido O,O-dimetil-O-(4-nitrofenil) fosforotioico

SMP

-
BKG



Date: November 26th, 1997 3:23pm GCQ Data System, Finnigan MAT



Espectro en el infrarrojo del p-aminofenol

Background Subtract

C:\GCQ\DATA\OT1009_1

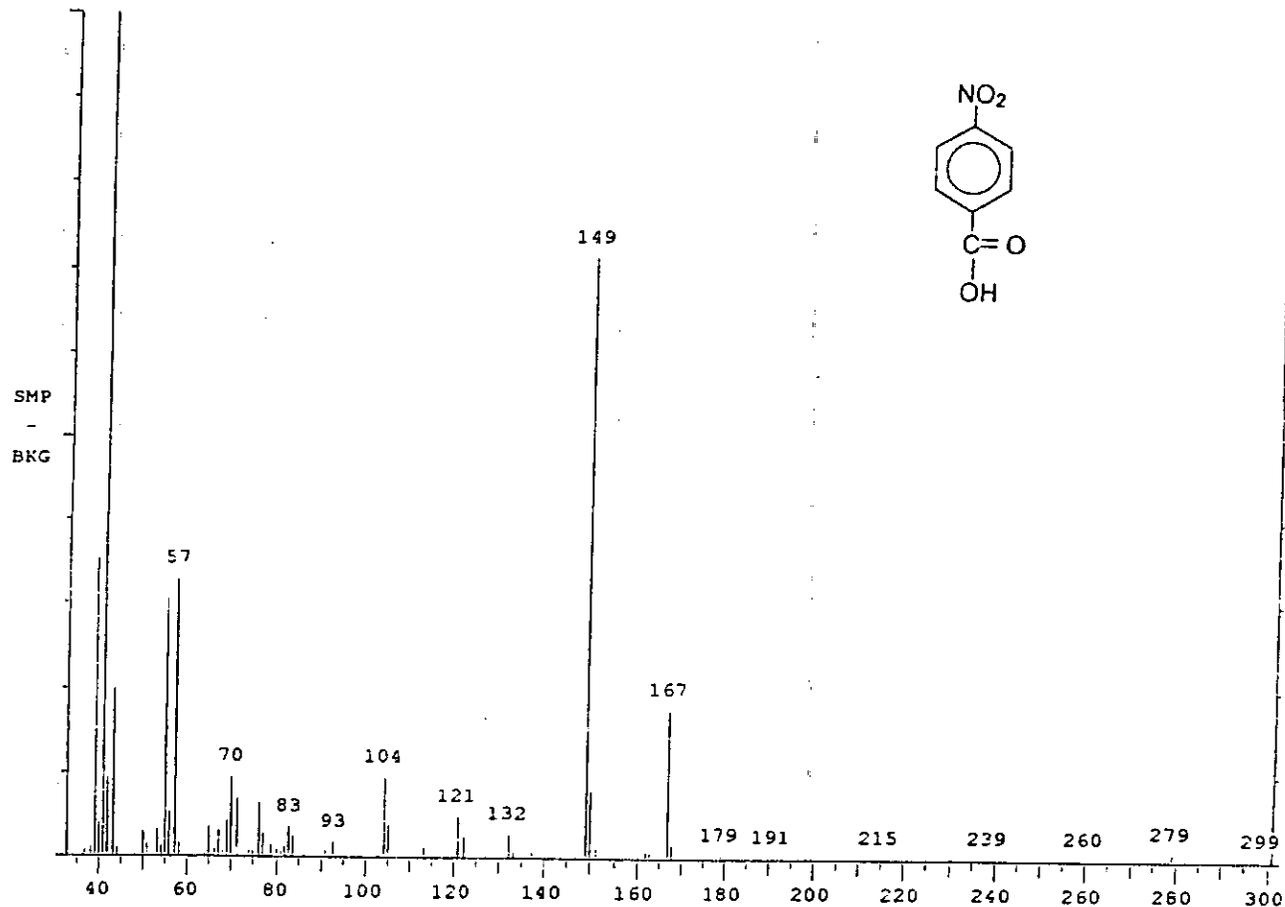
Date: 06/19/98 10:22:39

Comment: USAI, Facultad de Química, UNAM. Mtra.: Prod. Fotolisis O2

Average of: 1223 to 1227 Minus: 1210 to 1214

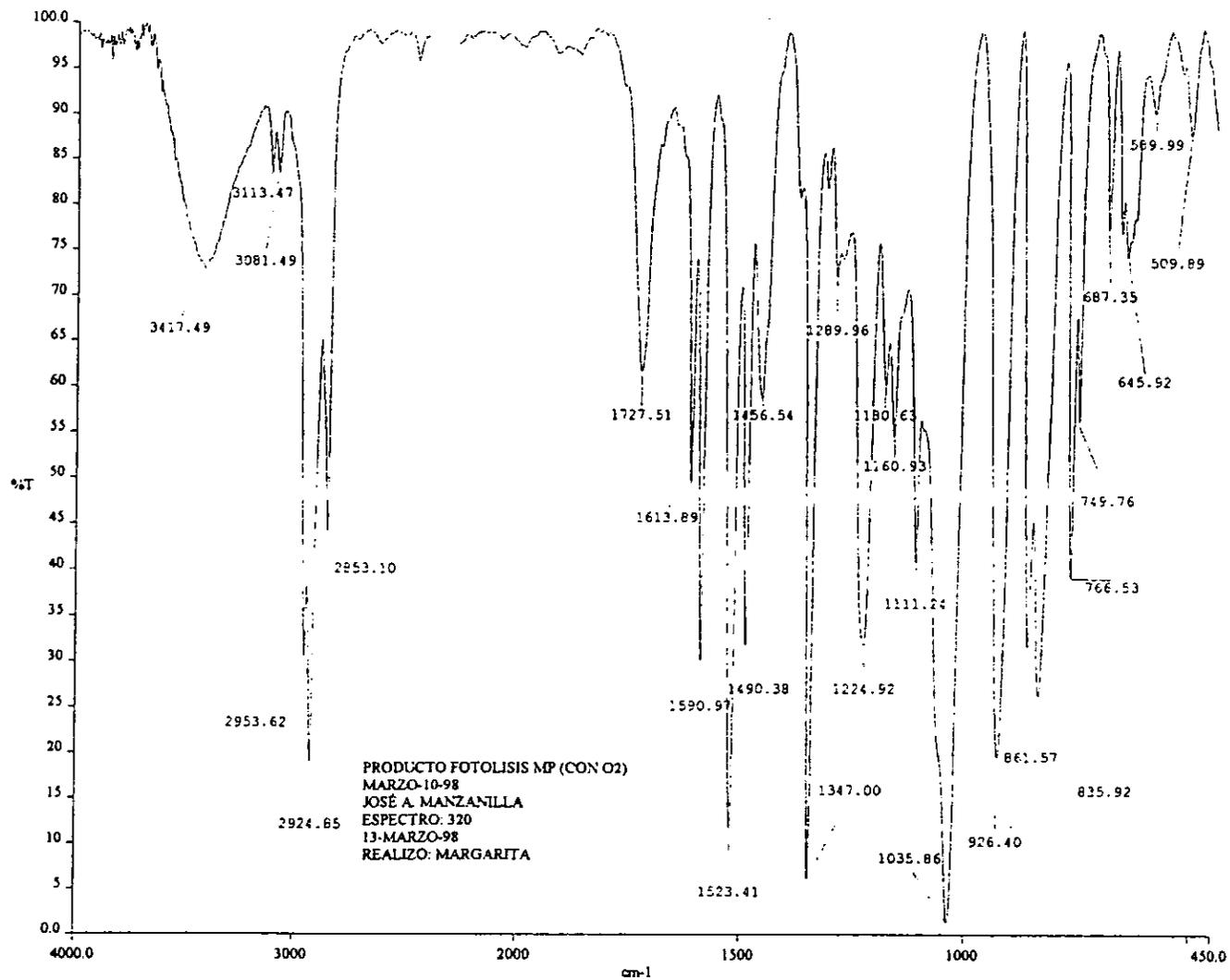
100% = 14507

100% 41



Date: July 9th, 1998 3:49pm PCQ Data System, Finnigan MAT

Espectro de masas del ácido p-nitrobenzoico



Espectro en el infrarrojo de los productos de fotólisis (en presencia de O₂)

ANEXO D

En este anexo se presentan los resultados experimentales de la fotólisis del metilparatión, en presencia de mercurio metálico, siguiendo el proceso con el método espectrofotométrico. Estas experiencias se realizaron en condiciones aerobias y anaerobias.

D.1 Estudio espectrofotométrico en presencia de oxígeno molecular

En las figuras D.1a y D.1b se presenta el comportamiento de la fotodegradación del metilparatión en contacto con una mezcla de mercurio metálico y oxígeno atmosférico.

Los espectros de absorción registrados en el transcurso de la fotólisis fueron similares a los obtenidos en condiciones aerobias (en ausencia de mercurio metálico), se observó disminución en la absorbancia del metilparatión, sin desplazamiento de su banda de absorción. El cambio de absorbancia fue similar también, lo que indica que, aparentemente, la presencia del mercurio no tiene un efecto importante, tanto en el mecanismo de reacción como en los productos obtenidos; se puede deducir que el oxígeno molecular influye en el mecanismo de reacción y que la adición del mercurio no altera apreciablemente el proceso.

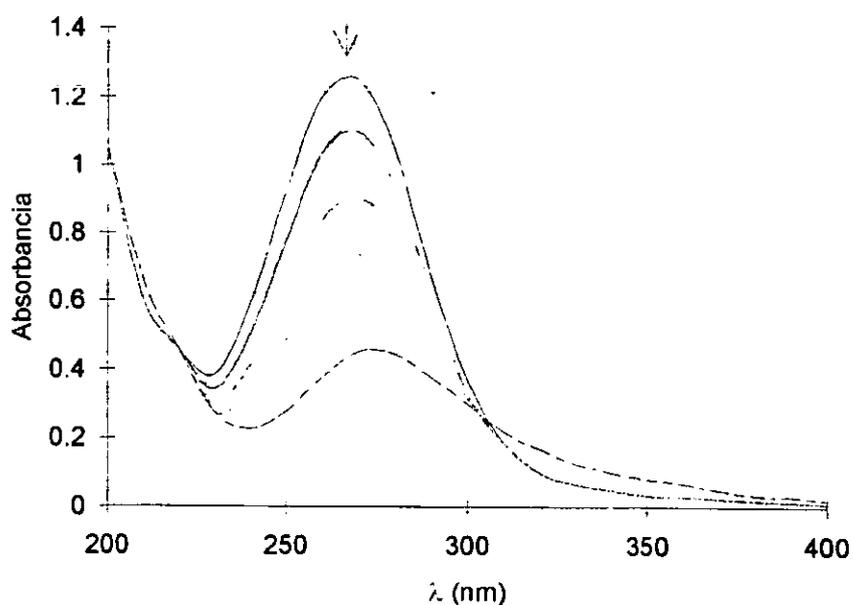


Figura D.1a Espectros en la región ultravioleta del metilparatión (MP) registrados durante su fotólisis en presencia de mercurio metálico y de oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} M$.

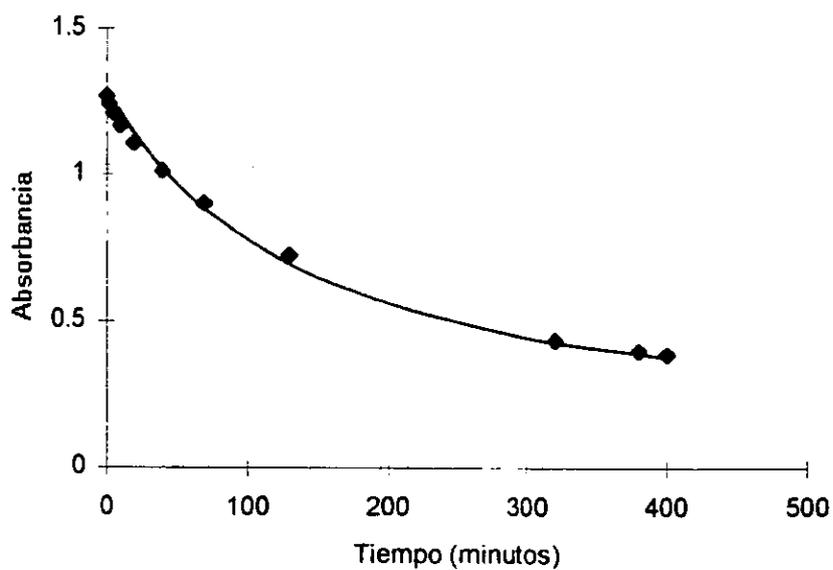


Figura D.1b Variación de la absorbancia del metilparatión (MP) en función del tiempo, en el transcurso de la fotólisis en presencia de mercurio metálico y oxígeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} M$.

D.2 Estudio espectrofotométrico en condiciones anaerobias

Se observó un ligero desplazamiento en la banda de absorción del metilparatió a una longitud de onda inferior (figura D.2a) y la curva cinética (figura D.2b) muestra un cambio importante en los valores de absorbancia durante el proceso de irradiación. Se observaron dos regiones en la gráfica, una durante la primera hora de irradiación, cuando el cambio de la absorbancia del metilparatió en función del tiempo es grande y otra después de ese tiempo, cuando la absorbancia es casi constante. Si se comparan los resultados obtenidos en esta experiencia con los observados en ausencia de mercurio, se puede establecer que la transformación del metilparatió es mayor en presencia del mercurio que en su ausencia y el comportamiento es muy similar al descrito cuando el estudio se realizó en presencia del oxígeno molecular, lo que indica que el oxígeno y el mercurio afectan de manera similar la fotólisis del metilparatió.

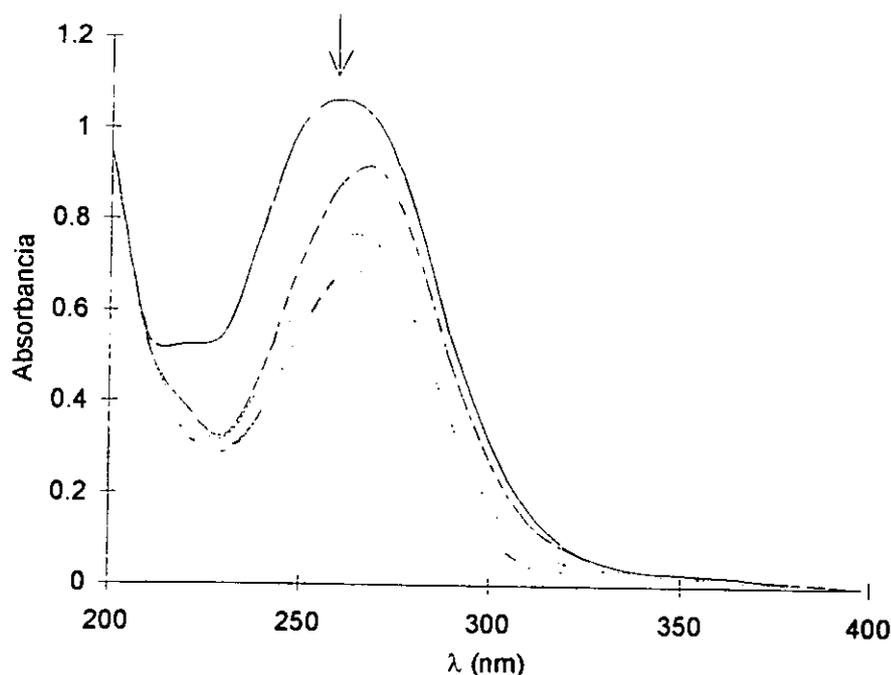


Figura D.2a Espectros en la región ultravioleta del metilparatió registrados durante su fotólisis en presencia de mercurio metálico y atmósfera de nitrógeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} M$.

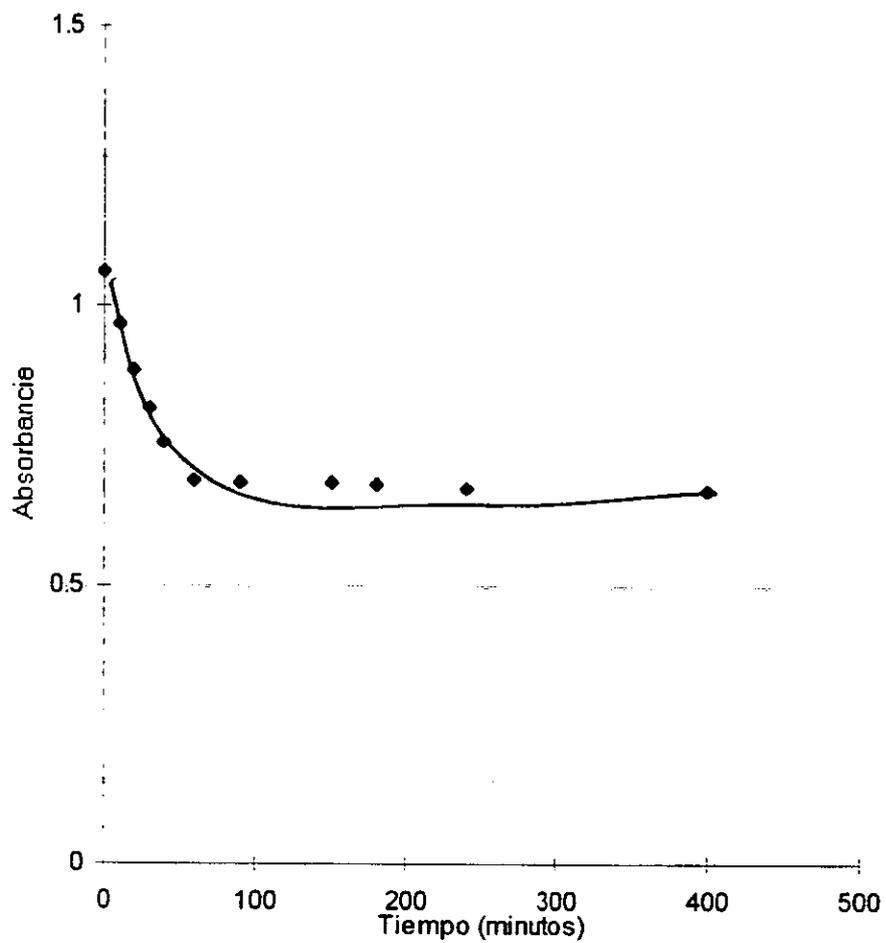


Figura D.2b Variación de la absorbancia del metilparatión en función del tiempo, en el transcurso de la fotólisis en presencia de mercurio metálico y atmósfera de nitrógeno. $[MP] = 5 \times 10^{-5} M$.

ANEXO E
TRATAMIENTO DE SOLUCIONES ACUOSAS RESIDUALES
GENERADAS DURANTE ESTA INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo se almacenaron residuos de las soluciones utilizadas. Como fase final de la etapa experimental se emplearon métodos de tratamiento (a nivel de microescala) basados en las tres reacciones estudiadas para transformar al plaguicida. A continuación se describen los procedimientos utilizados y los resultados obtenidos.

E.1 Tratamiento por electrólisis

Se tomó una alícuota de 10 mL de la muestra que se llevó al aforo final de 100 mL con solución de electrolito soporte de KNO_3 0.1 M. Se midió el pH inicial de la muestra; a continuación se registró un polarograma de la solución y con el valor de potencial de pico experimental se estimó el pH de la solución, con ayuda del diagrama E-pH, construido previamente. Los valores de pH experimental y teórico coincidieron satisfactoriamente. Se procedió a electrolizar la muestra a potencial impuesto constante, hasta su completa transformación. El producto de la electrólisis se extrajo con cloroformo, y después de evaporar el disolvente se almacenó la muestra. El producto final fue un aceite de color café oscuro. El comportamiento de este producto fue similar al descrito en este trabajo, para el producto de electrólisis obtenido en soluciones ácidas. Con el valor experimental de la cantidad de electricidad consumida, se calculó la concentración del metilparatión en la muestra original.

Se observaron señales de reducción adicionales a la del metilparatión, que se electrolizaron junto con el compuesto principal. No se analizó la naturaleza de dichos compuestos, pero conociendo la procedencia de los desechos, podrían ser paranitrofenol y algunos cationes metálicos empleados en el estudio.

E.2 Tratamiento por hidrólisis química

Se tomó una alícuota de 100 mL de la muestra de desecho y se ajustó a pH 12 con lentejas de hidróxido de sodio. Se agitó la solución y después de dos horas se registraron los polarogramas hasta verificar la hidrólisis total del metilparatión. Posteriormente se dejó enfriar la solución a 4°C, para producir la precipitación del paranitrofenolato de sodio (cristales de color amarillo canario) y por combinación de decantación y filtración se separó el sólido del sobrenadante. Esta operación se repitió hasta que ya no se observó más precipitado. Finalmente, se secaron los cristales de paranitrofenolato de sodio y se almacenaron para su posterior purificación y reutilización.

Se verificó por polarografía la extracción cuantitativa del paranitrofenolato generado en la hidrólisis, mediante el registro de polarogramas de la fase acuosa después de realizada la extracción.

Se emplearon dos procedimientos adicionales para producir la precipitación: Concentración por calentamiento de la solución hidrolizada (para evaporar el agua) y su posterior enfriamiento a temperatura ambiente (25°C) y la adición de etanol técnico a la muestra acuosa para disminuir la solubilidad de la sal del paranitrofenolato. El primer procedimiento resultó el más económico y simple.

E.3 Tratamiento por fotólisis

Se sometió a irradiación una alícuota de 100 mL de muestra ajustada a pH 6.5 previamente, en presencia de TiO₂ a una longitud de onda de 366 nm. Los productos mayoritarios obtenidos coincidieron con los descritos en el capítulo IV, aunque se observaron señales adicionales, de compuestos presentes en la muestra.

Después de transformar más del 90% del metilparatión se extrajo con cloroformo la mezcla de productos, y se almacenó después de la evaporación del disolvente. La extracción cuantitativa de los productos de fotólisis se verificó por polarografía mediante el registro de polarogramas de la fase acuosa después de realizada la extracción.

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Akiyama, Y., Yoshioka, N., Mitsunashi, T., Takeda, N., Tsuji, M. (1998). Multi-pesticide screening method for agricultural products with an automated sample preparation instrument. *Shokuhin Eisigaku Zasshi* 38, 363-371. Cit. en AA: 60(5)-5H254.

Al-Samariee, A.I., Shaker, K.A.M. y Al-Bassomy, M.A. (1988). Residue levels of the three organophosphorus insecticides in sweet pepper grown in commercial greenhouses. *Pestic. Sci.* 22, 189-194.

Alvarado, J., Cobos, V. y González, L. (1994). Insecticidas y herbicidas de mayor uso en los horticultores de Yucatán. Implicaciones a la salud y al ambiente. *Rev. Biomed.* 5, 180-190.

Badawy, M.I. y El-Dib, M.A. (1984). Persistence and fate of methylparathion in sea water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33, 40-49.

Bailey, S., Collins, G.B., Fishwick, F.B., Hart, H.V., Horler, D.F. y Scudamore, K.A. (1982). Pesticide residues in foodstuffs in Great Britain; organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides and fumigant residues in home-produced and imported wheat. *Pestic. Sci.* 13, 373-378.

Barceló, D. (1991). Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. A review. *Analyst* 116, 681-689.

Bourque, C.L., Duguay, M.M. y Gautreau, Z.M. (1989). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 37, 187-197. Cit. en C.A.:111 (26)239234b.

Bowen, C.V. y Edwards, Jr., F.I. (1950). Polarographic determination of O,O-diethyl O-p-nitrophenyl thiophosphate (parathion). *Anal. Chem.* 22, 706-708.

Buckland, S.J. y Davidson, R.S. (1987). The photodegradation of parathion and chlormephos. *Pestic. Sci.* 19, 61-66.

Burgeois, D., Gaudet, J., Deveau, P. y Mallet, V.N. (1993). Microextraction of organophosphorus pesticides from environmental water and analysis by gas chromatography. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 433-440.

Burkhard, L.P. y Ankley, G.T. (1989). Identifying toxicants: NETAC'S toxicity-based approach. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1438.

Calumpang, S.M.F. (1996). Exposure of four Filipino farmers to parathion-methyl while spraying string beans. *Pestic. Sic.* 46, 93-102.

Carabias, R., Rodríguez, E., Amigo, M.J. y Hernández, J. (1992). Sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and surface waters by high-performance liquid chromatography with ultra-violet detection. *J. Chromatogr.* 607, 37-45.

Clark, G.J., Goodin, R.R. y Siley, J.W. (1985). Comparison of ultraviolet and reductive amperometric detection for determination of ethyl and methyl parathion in green vegetables and surface water using high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 57, 2223-2228.

Coats, J.R. (1993). What happens to degradable pesticides?. *CHEMTEC marzo*, 25-29.

Chilewell, E.D. y Hartley, G.S. (1961). Determination of residual organo-phosphorus insecticides in foodstuffs. A review. *Analyst* 86, 148-159.

Dauterman, W.C. (1971). Biological and nonbiological modifications of organophosphorus compounds, *Bull. W.H.O.* 44, 133.

De Benzo, Z.A., Gómez, C. y Meléndez, S. (1989). Some observations on the determination of the parathion-methyl / parathion ratio in binary mixtures by infra-red spectroscopy. *Microchem. J.* 40, 271-276.

De la Colina, C., Sánchez-Rasero, F. Dios, G., Romero, E. y Peña, A. (1997). Effect of storage on the recovery of different types of pesticides using a solid-phase extraction method. *Analyst* 122, 7-11.

De la Guardia, M., Khalaf, K.D., Hasan, B.A., Morales-Rubio, A. y Carbonell, V. (1995). In-line, titanium dioxide-catalysed, ultraviolet mineralization of toxic aromatic compounds in the waste stream from a flow injection-based resorcinol analyser. *Analyst* 120, 231-235.

De la Vigne, U. y Janchen, D. (1990). Determination of pesticides in water by HPLC (high performance)TLC using automated multiple development (AMD). *J. Planar Chromatogr. Mod. TLC* 3, 6-9.

Desmarchelier, J.M. (1988). Iodometric calibration of organophosphorus insecticides and measurement of hydrolysis products. *Pestic. Sci.* 22, 277-286.

Di Corcia, A. y Marchetti, M. (1991). Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis. *Anal. Chem.* 63, 580-585.

Doi, Y., Haba, K., Imai, M., Hayakawa, J. y Saito S. (1968). Microdetermination of parathions by thermo- and ultraviolet decomposition products. *Acta Med. Okayama*, 22, 281.

Escudey, M. Ibanez, M. Sturm, J. (1983). Electroanalytical determination of parathion, dimethoate, aldrin, dieldrin, and DDT. *Contrib. Cient. Tecnol.* 13, 103-126. Cit. en CA:101:50012e.

Eto, M. (1974). *Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry*. CRC Press, Boca Ratón, 57.

Everett, W.R. y Rechnitz, G.A. (1999). Enzyme-based electrochemical biosensors for determination of organophosphorus and carbamate pesticides. *Analytical letters* 32, 1-10.

Forgács, E. y Tibor, C. (1995). Retention behaviour of some commercial pesticides on a porous graphitized carbon column. *Analyst* 120, 1941-1944.

Gajan, R. J. (1969). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 52, 811. Cit. en *Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Fifteenth Edition, 1990, Volumen I*, 289.

García Pinto, C., Pérez Parón, J.L. y Moreno Cordero, B. (1992). Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection. *Anal. Chem.* 64, 2334-2338.

Gómez-Arroyo, S., Baiza, A.M., López, G. y Villalobos-Pietrini, R. (1985). A comparative study of the cytogenetic effects of the insecticides heptachlor, malathion, and methyl-parathion in *Vicia faba*. *Contam. Amb.* 1, 7-16.

Gómez-Arroyo, S., Noriega-Aldana, N., Juárez-Rodríguez, D. y Villalobos-Pietrini, R. (1987). Sister chromatid exchanges induced by the organophosphorus insecticides methylparathion, dimethoate, phoxim and methyl azinfos in cultured human lymphocytes. *Contam. Amb.* 3, 63-70.

Gómez-Arroyo, S., Castillo-Ruiz, P., Cortés-Eslava, J. y Villalobos-Pietrini, R. (1988). *Vicia faba*-Sister chromatid exchanges of the organophosphorus insecticides methylparathion, dimethoate, oxydemeton methyl, azinfos methyl and phoxim. *Cytologia* 53, 627-634.

Górecki, T., Mindrup, R. Y Pawliszyn, J. (1996). Pesticides by solid-phase microextraction. Results of a round robin test. *Analyst* 121, 1381-1386.

Heinonen-tanski, H., Rosenberg, Ch., Siltanen, H., Kilpi, S. y Simojoki, P. (1985). The effect of the annual use of pesticides on soil microorganisms, pesticide residues in the soil and barley yields. *Pestic. Sci.* 16, 341-348.

Hernández, L., Hernández, P., Vicente, J. (1993). Voltammetric determination of methylparathion (parathion-methyl), ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with C18. *Fresenius's J. Anal. Chem.* 345, 712-715. Cit. en CA:119(4)399920a.

Hernández-Méndez, J., Carabias Martínez, R. Y sánchez Martín, J. (1986). Simultaneous polarographic determination of parathion and paraoxon. Catalytic hydrolysis of parathion by palladium(II). *Anal. Chem.* 58, 1969-1972.

Hernández-Méndez, J., Carabias Martínez, R., Rodríguez Gonzalo, E. y Pérez Trancón, J. (1990). Alkaline hydrolysis of paraoxon in flow systems. Amperometric determination in the presence of parathion. *Analisis* 18, 486-490.

Hjelt, E. y Mukula, A. (1958). The spectrophotometric determination of parathion and p-nitrophenol. *Analyst* 83, 283-290.

Johnson, W.E., Fendinger, N.J. y Plimmer, J.R. (1991). Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material. *Anal. Chem.* 63, 1510-1513.

Kamiya, M. y Nakamura, K. (1994). Studies on the susceptibility to alkaline hydrolysis of inclusion complexes of organophosphorothioate pesticides with β -cyclodextrines. *Pestic. Sci.* 41, 305-309.

Kasatkina, A.A., Ivanova, L.P., Trifonova, V.N., Galeeva, A.G. y Yuvkova, R.G. (1992). Use of 2-(4-nitrobenzyl)pyridine as reagent for visualizing traces of toxic chemicals in environment samples. *Zh. Prikl. Khim.* 65, 2830-2832. Cit. en AA:56-02-H-00081.

Ketelaar, J.A.A. y Hellingman, J.E. (1951). Chemical studies on insecticides. Determination of parathion and dimethylparathion. *Anal. Chem.* 23, 646-650.

Kesselman, J.M., Lewis, N.S. y Hoffmann, M.R. (1997). Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO_2 electrodes: comparison between sorption and photoreactivity. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2298-2302.

Kheifets, L. Y., Sobina, N. A. y Romanov, N. A. (1976). *Probl. Okhv. Vod.* 7, 21-24. Cit. en CA:92(2)10981j.

Lacorte, S., Ehresmann, N. y Barceló, D. (1995). Stability of organophosphorus pesticides on disposable solid-phase extraction precolumns. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2834-2841.

Lartiges, S.B. y Garrigues, P.P. (1995). Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1246-1254.

Lentza-Rizos, Ch. y Avramides, E.J. (1991). Organophosphorus insecticide residues in virgin Greek olive oil, 1988-1990. *Pestic. Sci.* 32, 161-171.

Liu, W., Zhang, X. y Yang P. (1993). *Fenxi Ceshi Xuebao*, 12, 63-66. Cit. en CA:120(21)263668c.

Manem, J. Mallevalle, J. Durant, P. Chabert, E. (1983). Detection of organophosphorus and carbamate pesticides with a butyrylcholinesterase electrode. *Eau, Ind., Nuisances* 74, 31-34. Cit. en AA:46-05-H-00082.

Marvin, Ch. H., Brindle, I.D., Hall, C.D. y Chiba, M. (1990). Automated high-performance liquid chromatography for the determination of pesticides in water using solid phase extraction. *Anal. Chem.* 62, 1495-1498.

McDowell, L.L., Willis, G.H., Southwick, L.M. y Smith Jr. S. (1991). Interception and persistence of parathion and fenvalerate on cotton plants as a function of application method. *Pestic. Sci.* 33, 271-279.

Magalhães, M.J.A. Ferreira, J.R., Frutuoso, L. y Tainha, A.A. (1989). Study of the disappearance of endosulfan, parathion, trichlorfon and pirimicarb from broccoli and portuguese cabbage. *Pestic. Sci.* 27, 23-31.

Metcalf, R.L. y March, R.B. (1953). The isomerization of organic thionophosphate insecticides. *J. Econ. Entomol.* 46, 288.

Morales, A., Toral, M.I. y Richter, P. (1984). Polarographic behaviour and determination of nitrofurantoin, chloramphenicol and related compounds. *Analyst* 109, 633-636.

Morales, A., Richter, P. y Toral, M.I. (1987). Voltammetric behaviour of nitrofurazone, furazolidone, and other nitroderivatives of biological importance. *Analyst* 112, 965-970.

Mulchandani, A., Mulchandani, P., Chauhan, S., Kaneva, I. y Chen, W. (1998). A potentiometric microbial biosensor for direct determination of organophosphate nerve agents. *Electroanalysis* 10, 733-737.

Munch, D.J. y Frebis, Ch. P. (1992). Analyte stability studies conducted during the National Pesticide Survey. *Environ. Sci. Technol.* 26, 921-925.

Nangniot, P. (1964). Le dosage des traces d'esters phosphoriques par oscillopolarographie. *Anal. Chim. Acta* 31, 166-174.

Okada, K. y Uchida, T. (1962). The study on the decomposition compounds of EPN by the irradiation of ultraviolet ray. *J. Agric. Chem. Soc. Jap.*, 36, 245.

Ott, D.E. y Gunther, F.A. (1962). Polarographic micro-determination of parathion and malathion in admixture. *Analyst* 87, 70-72.

Palleschi, G., Bernabei, M., Cremisini, C. y Mascini, M. (1992). Determination of organophosphorus insecticides with a choline electrochemical biosensor. *Sens. Actuators, B.*, B7, 513-517. Cit. en AA:55-09-H-00208.

Patil, V.B. y Shingare, M.S. (1993). Thin-layer chromatographic detection of organophosphorus insecticides containing a nitrophenyl group. *J. AOAC Int.* 76, 1394-1395. Cit. en AA:56-06-F-00042.

Pospisil, F. (1990). The polarography of phenolic compounds. *Bull. Liaison-Groupe Polyphenols* 15, 344-347. Cit. en CA:115:707555.

Pramauro, E. y Bianco, A. (1995). Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines. *Analyst* 120, 237-242.

Primo Yufera, E. y Carrasco Dorien, J.M.(1976). *Química agrícola II, plaguicidas y fitorreguladores*. Editorial Alhambra, España.

Raju, J. y Gupta, V.K. (1989). New extractive spectrophotometric method using malonohydrazide for the determination of organophosphorus pesticides in surface residues. *Microchem. J.* 39, 166-171.

Reddy, T.N. y Reddy, J.J. (1989). *Ind. J. Environ. Prot.* 9, 592-594. Cit. en C.A.:113(17)147130c.

Richter, P., Morales, A., Gómez-Jeria, J.S. y Morales-Lago, D. (1988). Electrochemical study of the hallucinogen (\pm)-1- (2,5-dimethoxy-4-nitrophenyl)-2-aminopropane. *Analyst* 113, 859-863.

Román, R. y García, L. (1997). Acción bioquímica y tóxica de compuestos organofosforados. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 41, 57-64.

Ruzicka, J.H., Thomson J. y Wheals B.B. (1967). The gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides. Part II. A comparative study of hydrolysis rates. *J. Chromatog.* 31, 37-47.

Ruzicka, J.H.A. y Abbott, D.C. (1973). Pesticide residue analysis. Review. *Talanta* 20, 1261-1286.

Saleh, M.B., Taha, F. y Aof, G.S. (1993). New potassium ion-selective PVC membrane electrode based on alkyl thiophosphate derivatives. *Fresenius J. Anal. Chem.* 346, 919-923. Cit. en CA:119:261603h.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1986). Spectrophotometric determination of fenitrothion and parathion-methyl in formulations and its residues on vegetables and fruits. *J. Food Sci. Technol.* 23, 336-338. Cit. en AA:49-07-G-00025.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1986). Spectrophotometric determination of fenitrothion and parathion-methyl in insecticidal formulations. *Acta Cienc. Indica (Ser.) Chem.* 12c, 138-141. Cit. en AA:49-09-G-00029.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1987). Spectrophotometric determination of some insecticides with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride. *Talanta* 34, 372-374.

Sherma, J. (1991). Pesticides. A review. *Anal. Chem.* 63, 118R-130R.

Shirasaka, M. y Konno, N. (1990). Simple determination of eight organophosphorus pesticides in animal tissues-application to toxicological experiments. *Eisei Kagaku* 36, 338-343. Cit. en AA:53-11-H-00106.

Shivhare, P., Raju, J. y Gupta, V.K. (1990). Some observations on a new spectrophotometric method for the determination of O,O-dimethyl-O-nitrophenyl thiophosphate (parathion-methyl) residues in plant materials and soil. *Microchem. J.* 42, 383-387.

- Schwack W., Andlaver W. y Armbruster W. (1994). Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the presence of 2-propanol and methyl 12-hydroxystearate. *Pestic. Sci.* *40*, 279-284.
- Smart, N.A. (1980). Determination of a range of organophosphorus pesticide residues in grain. *Analyst* *105*, 515-517.
- Smith, D. (1997). The Rtx-OP pesticides column-fast, efficient analysis of organophosphorus pesticides in EPA method 8141A. Restek. Advantage 3-5. Cit. en AA:60(5)-5H206.
- Smyth M. R. y Osteryoung J.G. (1978). A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. *Anal. Chim. Acta* *96*, 335-344.
- Smyth, W.R. y Smyth, M.R. (1987). Electrochemical analysis of organic pollutants. *Pure & Appl. Chem.* *59*, 245-256.
- Snyder, J.L, Grob, R.L., McNally, M.E. y Oustdyk, T.S. (1992). Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and soxhlet extractions for selected pesticides. *Anal. Chem.* *64*, 1940-1946.
- Sojo, L.E., Gamble, D.S. y Gutzman, D.W. (1997). Sorption and bound residue formation of linuron, methylparathion, and metolachlor by carrot tissues: kinetics by online HPLC microextraction. *J. Agric. Food Chem.* *45*, 3634-3641.
- Spitzer, P., Gosse, I. y Radeke, K.H. (1993). Adsorption und Hydrolyse von Methylparathion an Aktivkohle und Adsorberharz. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* *21*, 267-272.

Thier, H.P., Stijve, T. y Diserens, H. (1989). Inter-laboratory study of residue analysis of chlorine-, phosphorus- and nitrogen-containing pesticides in powdered carrots. *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* 43, 121-123. Cit. en AA:53-05-H-00090.

Zeinali, M. y Torrents, A. (1998). Mercury-promoted hydrolysis of parathion-methyl: effect of chloride and hydrated species. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2338-2342.

CAPÍTULO II: CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS DEL METILPARATIÓN EN MEDIO ACUOSO

Badawy, M.I. y El-Dib, M.A. (1984). Persistence and fate of methylparathion in sea water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33, 40-49.

Hjelt, E. y Mukula, A. (1958). The spectrophotometric determination of parathion and p-nitrophenol. *Analyst* 83, 283-290.

Kamiya, M. y Nakamura, K. (1994). Studies on the susceptibility to alkaline hydrolysis of inclusion complexes of organophosphorothioate pesticides with β -cyclodextrines. *Pestic. Sci.* 41, 305-309.

Ketelaar, J.A.A. y Hellingman, J.E. (1951). Chemical studies on insecticides. Determination of parathion and dimethylparathion. *Anal. Chem.* 23, 646-650.

Lartiges, S.B. y Garrigues, P.P. (1995). Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1246-1254.

Long, G.L. y Winefordner, J.D. (1983). Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55, 713A-724A.

MacDougall, D. *et al.* (ACS Committee on Environmental Improvement) and Crummett, W.B. *et al.* (Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry) (1980). Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in Environmental Chemistry. *Anal. Chem.* 52, 2242-2249.

Miller, J.C. y Miller, J.N. (1988). *Statistics for analytical chemistry*, segunda edición, Ellis Horwood, Londres, capítulo 5.

O'keeffe, K. y Averell, P.R. (1958). Determination of parathion and p-nitrophenol in technical grade materials and in dust preparations. *Anal. Chem.* **23**, 1167-1169.

Raju, J. y Gupta, V.K. (1989). New extractive spectrophotometric method using malonohydrazide for the determination of organophosphorus pesticides in surface residues. *Microchem. J.* **39**, 166-171.

Ruzicka, J.H., Thomson, J. y Wheals, B.B. (1967). The gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides. Part II. A comparative study of hydrolysis rates. *J. Chromatog.* **31**, 37-47.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1986). Spectrophotometric determination of fenitrothion and parathion-methyl in formulations and its residues on vegetables and fruits. *J. Fodd Sci. Technol.* **23**, 336-338. Cit. en AA:49-07-G-00025.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1986). Spectrophotometric determination of fenitrothion and parathion-methyl in insecticidal formulations. *Acta Cienc. Indica (Ser.) Chem.* **12c**, 138-141. Cit. en AA:49-09-G-00029.

Sastry, C.S.P. y Vijaya, D. (1987). Spectrophotometric determination of some insecticides with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride. *Talanta*, **34**, 372-374.

Shivhare, P., Raju, J. y Gupta, V.K. (1990). Some observations on a new spectrophotometric method for the determination of O,O-dimethyl-O-nitrophenyl thiophosphate (parathion-methyl) residues in plant materials and soil. *Microchem. J.* **42**, 383-387.

Smyth M. R. y Osteryoung J.G. (1978). A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. *Anal. Chim. Acta* **96**, 335-344.

Spitzer, P., Gosse, I. y Radeke, K.H. (1993). Adsorption und Hydrolyse von Methylparathion an Aktivkohle und Adsorberharz. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 21, 267-272.

CAPÍTULO III: REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL METILPARATIÓN

Amatore, Ch., Capobianco, G., Farnia, G., Sandona, G., Savéant, J., Severin, M.G. y Vianello, E. (1985). Kinetics and mechanism of self-protonation reactions in organic electrochemical processes. *J. Am. Chem. Soc.* *107*, 1815-1824.

Bard, A.J. y Faulkner, L.R. (1980). *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Wiley, Nueva York.

Bard, A.J. (1976). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol XIII-2 (nitro compounds). Marcel Dekker, Nueva York, pp. 92-130.

Blanchet, P-F y St-George, A. (1982). Kinetics of chemical degradation of organophosphorus pesticides; hydrolysis of clorpyrifos and chlorpyrifos-methyl in the presence of copper(II). *Pestic. Sci.* *13*, 85-91.

Bond, A.M. (1980). *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. Marcel Dekker, Nueva York.

Bourque, C.L., Duguay, M.M. y Gautreau, Z.M. (1989). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *37*, 187-197. Cit. en CA:111(26)239234b.

Colthup, N.B., Daly, L.H. y Wiberley, S.E. (1975). *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 2nd edition. Academic Press, Nueva York, p. 316.

Corvaja, C., Farnia, G. y Vianello, E. (1966). *Electrochimica acta* *11*, 919.

Gajan, R.J. (1969). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* *52*, 811. Cit. en *Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Fifteenth Edition, 1990, Volumen I*, 289.

Hernández, L., Hernández, P., Vicente, J. (1993). Voltammetric determination of methylparathion (parathion-methyl), ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with C18. *Fresenius J. Anal. Chem.* 345, 712-715. Cit. en CA:119(4)39920a.

Hernández-Méndez, J., Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E. y Pérez Trancón J. (1990). Alkaline hydrolysis of paraoxon in flow systems. Amperometric determination in the presence of parathion. *Analisis*, 18, 486-490.

Karakus, C. y Zuman, P. (1995). Polarographic and electrochemical studies of some aromatic and heterocyclic nitro compounds. *J. Electroanal. Chem.*, 396, 499-505.

Kissinger, P.T. y Heineman, W.R. (1983). Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* 60, 702-706.

Lacorte, S., Lartiges, S.B., Garrigues, P. y Barceló, D. (1995). Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 431-438.

Laviron, E. y Roullier, L. (1990). The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium Part I. *J. Electroanal. Chem.* 288, 165-175.

Laviron, E., Meunier-Prest, R. y Lacasse, R. (1994). The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium. Part IV. *J. Electroanal. Chem.* 375, 263-274.

Long, G. L. y Winefordner, J. D. (1983). Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55, 713A-724A.

MacDougall, D. *et al* (ACS Committee on Environmental Improvement) and Crummett, W.B. *et al* (Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry) (1980). Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry. *Anal. Chem.* 52, 2242-2249.

Manzanilla, J.A., Barceló, M. y Reyes, O. (1997). Cinética de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 13, 37-42.

Miller, J.C. y Miller, J.N. (1988). *Statistics for analytical chemistry*, segunda edición. Ellis Horwood, Londres, capítulo 5.

Müller, O. H. (1940). Oxidation-reduction potentials measured with the dropping mercury electrode. III. Polarographic study of quinhydrone in buffered and unbuffered solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 2434-2441.

Nagniot, P. (1964). Le dosage des traces d'esters phosphoriques par oscillopolarographie. *Anal. Chimica Acta* 31, 166-174.

Rubinstein, I. (1985). Voltammetric study of nitrobenzene and related compounds on solids electrodes in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.* 183, 379-386.

Smyth, M. R. y Osteryoung, J.G. (1978). A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. *Anal. Chim. Acta* 96, 335-344.

Sorrel, T.N. (1983). *Interpreting spectra of organic molecules*. University Science Books. Mill Valley, California.

Trémillon, B. (1993). *Electrochimie analytique et réactions en solution. Tome 2*. Masson, Paris, capítulo X.

United States Environmental Protection Agency (1989). Office of drinking water health advisories. Lewis publishers, Michigan, (1989), pp. 541-566.

Wan, H.B., Wong, M.K. y Mok, Ch.Y. (1994). Mercury(II) ion-promoted hydrolysis of some organophosphorus pesticides. *Pestic. Sci.* 42, 93-99.

Zeinali, M. y Torrents, A. (1998). Mercury-promoted hydrolysis of parathion-methyl: effect of chloride and hydrated species. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2338-2342.

CAPITULO IV: FOTODEGRADACION DEL METILPARATION

Buckland, S.J. y Davidson R.S. (1987). The photodegradation of parathion and chlormephos. *Pestic. Sci.* *19*, 61-66.

De la Guardia, M., Khalaf, K.D., Hassan, B.A., Morales-Rubio A. y Carbonell, V. (1995). In-line, titanium dioxide-catalysed, ultraviolet mineralization of toxic aromatic compounds in the waste stream from a flow injection-based resorcinol analyser. *Analyst* *120*, 231-235.

Kesselman, J.M., Lewis, N.S. y Hoffmann; M.R. (1997). Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO₂ electrodes: comparison between sorption and photoreactivity. *Environ Sci. Technol.* *31*, 2298-2302.

Pramauro, E., Bianco, A., Augugliaro, V. y Palmisano, L. (1995). Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines. *Analyst* *120*, 237-242.

Schwack, W., Andlaver, W. y Armbruster, W. (1994). Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the presence of 2-propanol and methyl 12-hydrxystearate. *Pestic. Sci.* *40*, 279-284.

ANEXO A

- Ackerman, H. (1968). Dünnschichtchromatographisch-enzymatischer Nachweis phosphororganischer Insektizide, Aktivierung schwacher esterasehemmer. *J. Chromatogr.* 36, 309.
- Alvarado, J., Cobos, V. y González, L. (1994). Insecticidas y herbicidas de mayor uso en los horticultores de Yucatán. Implicaciones a la salud y al ambiente. *Rev. Biomed.* 5, 180-190.
- Barceló, D. (1991). Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. *Analyst* 116, 681-689.
- Bard, A.J. (1976). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol XIII-2 (nitro compounds). Marcel Dekker, Nueva York., pp. 92-130.
- Coats, J.R. (1993). What happens to degradable pesticides?. *CHEMTEC marzo*, 25-29.
- Cristau, H.J., Ginieys, J.F. y Torreilles, E. (1991). Destruction d'esters organophosphorés toxiques par le borate de sodium. Catalyse micellaire par de sels de phosphonium et d'ammonium. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 128, 712-716.
- Crosby, D.G. (1969). Experimental approaches to pesticide photodecomposition, *Residue Rev.* 25, 1.
- Eto, M. (1974). *Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry*. CRC Press, Boca Ratón, p. 57.

Frawley, J.P., Cook, J.W., Blake, J.R. y Fitzhugh, O.G. (1958). Effect of light on chemical and biological properties of parathion. *J. Agric. Food Chem.* 6, 28.

Gallagher, M.S. y Jenkins, I.D. (1968). Stereochemical aspects of phosphorus chemistry, citado en *Topics in stereochemistry*, vol. 3, Eliel, E.L. y Allinger, N.L., Eds. Interscience, Nueva York, 1.

Gómez-Arroyo, S., Baiza, A.M., López, G. y Villalobos-Pietrini, R. (1985). A comparative study of the cytogenetic effects of the insecticides heptachlor, malathion, and methyl-parathion in *Vicia faba*. *Contam. Amb.* 1, 7-16.

Gómez-Arroyo, S., Noriega-Aldana, N., Juárez-Rodríguez, D. y Villalobos-Pietrini, R. (1987). Sister chromatid exchanges induced by the organophosphorus insecticides methylparathion, dimethoate, phoxim and methyl azinfos in cultured human lymphocytes. *Contam. Amb.* 3, 63-70.

Gómez-Arroyo, S., Castillo-Ruiz, P., Cortés-Eslava, J. y Villalobos-Pietrini, R. (1988). *Vicia faba*-Sister chromatid exchanges of the organophosphorus insecticides methylparathion, dimethoate, oxydemeton methyl, azinfos methyl and phoxim. *Cytologia* 53, 627-634.

Heinonen-Tanski, H., Rosenberg, C., Siltanen, H., Kilpi, S. y Simijoki, P. (1985). The effect of the annual use of pesticides on soil microorganisms, pesticide residues in the soil and barley yields. *Pestic. Sci.* 16, 341-348.

Hernández, J., Carabias, R., Rodríguez, E. y Pérez, J. (1990). Alkaline hydrolysis of paraoxon in flow systems. Amperometric determination in the presence of parathion. *Analisis* 18, 486-490.

Kamiya, M. y Nakamura, K. (1994). Studies on the susceptibility to alkaline hydrolysis of inclusion complexes of organophosphorothioate pesticides with β -cyclodextrins. *Pestic. Sci.* *41*, 305-309.

Mitchell, T.H., Ruzicka, J.H., Thomson, J. y Wheals, B.B. (1968). The chromatographic determination of organophosphorus pesticides. III. The effect of irradiation on the parent compounds. *J. Chromatogr.* *32*, 17.

Mühlmann, R. y Schrader, G. (1957). Hydrolyse der Insektiziden Phosphorsäureester. *Z. Naturforsch.* *12b*, 196. Citado en Eto, 1974.

Randy, B. y Raber, J.F. (1975). *Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers*. Wiley, Londres, capítulo 1.

Schwack, W., Andlauer, W. y Armbruster, W. (1994). Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the presence of 2-propanol and methyl 12-hydroxystearate. *Pestic. Sci.* *40*, 279-284.

Stevens, B. (1973). *Cinética química*. Ediciones Bellaterra, Barcelona, 91-110.

Wustner, D.A., Desmarchelier, J. y Fukuto, T.R. (1971). Structure for the oxygenated product of peracid oxidation of dyfonate[®] insecticide (O-ethyl S-phenylethylphosphonodithioate). *Life Sci.* *II*, *10*, 1311. Citado en Eto, 1974.

ANEXO B

Bond, A.M. (1980). *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. Marcel Dekker, Nueva York.

Bard, A.J. (1976). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol. XIII-2 (nitro compounds). Marcel Dekker, Nueva York, 92-130.

Bowen, C.V. y Edwards, Jr., F.I. (1950). Polarographic determination of O,O-diethyl O-p-nitrophenyl thiphosphate (parathion). *Anal. Chem.* 22, 706-708.

Corvaja, C., Farnia, G. y Vianello, E. (1966). *Electrochimica acta* 11, 919.

Hernández-Méndez, J., Carabias Martínez, R. Y sánchez Martín, J. (1986). Simultaneous polarographic determination of parathion and paraoxon. Catalytic hydrolysis of parathion by palladium(II). *Anal. Chem.* 58, 1969-1972.

Hernández-Méndez, J., Carabias Martínez, R., Rodríguez Gonzalo, E. y Pérez Trancón, J. (1990). Alkaline hydrolysis of paraoxon in flow systems. Amperometric determination in the presence of parathion. *Analisis* 18, 486-490.

Milner, G.W.C. (1957). *The principles and applications of polarography and other electroanalytical processes*. Longmans, Geern and Co., Londres, capítulo 24.

Morales, A., Toral, M.I. y Richter, P. (1984). Polarographic behaviour and determination of nitrofurantoin, chloramphenicol and related compounds. *Analyst* 109, 633-636.

Morales, A., Richter, P. y Toral, M.I. (1987). Voltammetric behaviour of nitrofurazone, furazolidone, and other nitroderivatives of biological importance. *Analyst* 112, 965-970.

Smyth, M.R. y Osteryoung, J.G. (1978). A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. *Anal. Chim. Acta* 96, 335-344.

Suatoni, J.C., Snyder, R.E. y Clark, R.O. (1961). Voltammetric studies of phenol and aniline ring substitution. *Anal. Chem.* 33, 1894-1897.