

## DEGRADACIÓN DEL METILPARATIÓN: HIDRÓLISIS BÁSICA Y TRANSFORMACIÓN CON Cu(II) EN MEDIO ÁCIDO

José A. MANZANILLA-CANO<sup>1</sup>, Manuel H. BARCELÓ-QUINTAL<sup>1</sup> y Octavio REYES-SALAS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Yucatán, calle 41 No. 421, Ex-terrenos El Fénix, Mérida, 97150, Yucatán, México. E-mail mcano@tunku.uady.mx; bquintal@tunku.uady.mx

<sup>2</sup> Depto. de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Edificio B, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510 D.F., México. E-mail: oresal@servidor.unam.mx

(Recibido julio 2000, aceptado noviembre 2000)

Palabras clave: metilparatión, hidrólisis química, espectrofotometría UV-Vis, polarografía, Cu(II)

### RESUMEN

Se estudió la degradación del metilparatión en medio básico a través de su hidrólisis con espectrofotometría ultravioleta-visible a 50°C y de diferentes valores de pH (8, 10, 12) y con polarografía diferencial de impulsos a 30°C y pH 12. La degradación del plaguicida también se estudió en medio ácido en presencia de Cu(II) y se encontró la formación de un complejo de coordinación que participa en la transformación del plaguicida.

Key words: methylparathion, chemical hydrolysis, UV-Vis spectroscopy, polarography, Cu(II)

### ABSTRACT

The hydrolysis of methylparathion was studied in an alkaline aqueous medium by ultraviolet-visible absorption spectroscopy at 50°C and pH 8, 10 and 12, and by differential pulse polarography at 30°C and pH 12. Degradation of the pesticide was studied in acid aqueous medium, in presence of Cu(II). A coordination complex was found which favors the transformation of the pesticide.

### INTRODUCCIÓN

El conocimiento del comportamiento químico de los plaguicidas es importante 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). Las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas y de sus productos de degradación determinan su movilidad y persistencia en el ambiente. Los plaguicidas se transforman con reacciones de reducción, oxidación, hidrólisis, reagrupamiento, conjugación y otras (Coats 1993).

El metilparatión (éster organofosforado del grupo de

los tiofosfatos) es un plaguicida de uso común en diferentes países del mundo (USEPA 1989, Lentza-Rizos y Avramides 1991, Alvarado *et al.* 1994, Lacorte *et al.* 1995, Calumpang 1996, Sojo *et al.* 1997), que se ha catalogado además como precursor de armas químicas (Román y García 1997). Su estructura le confiere una reactividad elevada, sus productos de degradación dependen de las condiciones del medio, como pH, temperatura, potencial redox, fuerza iónica, polaridad y la presencia de otras especies químicas. La degradación del metilparatión mediante hidrólisis, se ha estudiado bajo diversas condiciones experimentales (Ruzicka *et al.* 1967, Badawy y El-Dib 1984, Spitzer *et al.* 1993, Kamiya y Nakamura 1994, Lacorte *et al.* 1995, Lartiges y Garrigues

1995). En esos trabajos la hidrólisis ha sido estudiada en sistemas complejos donde se presenta de manera complementaria y se definen constantes de reacción globales.

La mayoría de los plaguicidas organofosforados, entre ellos el metilparatión, experimenta la hidrólisis en medio básico. En medio ácido y en presencia de cationes metálicos se favorece la formación de complejos intermedios que pueden conducir a la hidrólisis u otras reacciones de transformación (Blanchet y St.-George 1982, Hernández-Méndez *et al.* 1986, Wan *et al.* 1994, Zeinali y Torrents 1998).

En este trabajo, se estudió la hidrólisis del metilparatión en agua, en un sistema químico simple y controlado. El proceso de hidrólisis se siguió con dos métodos de distinta sensibilidad para el paratiónato, producto de la reacción, la espectrofotometría ultravioleta-visible y la polarografía diferencial de impulsos. Se estudió la transformación del metilparatión en medio ácido, en presencia del cobre(II), se detectó la formación de un complejo de coordinación que conduce a otras reacciones de transformación del plaguicida.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Como reactivos analíticos se emplearon metilparatión sólido suministrado por la compañía Monsanto (pureza superior al 95%), paratiónato marca Sigma recristalizado (pureza superior al 99%) y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  hidratado marca J.T. Baker (pureza > 99.99%).

Se utilizaron como soluciones amortiguadoras fosfato ácido de potasio 0.05 M y ácido bórico 0.05 M, ajustando al pH deseado con NaOH 0.2 M.

La cinética de degradación se siguió por:

- Espectroscopía de excitación electrónica con un espectrofotómetro UV-Vis HP modelo 8452A con arreglo de diodos, con las siguientes especificaciones: Velocidad de barrido 190-820 nm en 0.1 s, exactitud de longitud de onda (con un filtro de holmio NIST 2034)  $\pm 2$  nm, reproducibilidad de la longitud de onda  $\pm 0.05$  nm, ancho de banda espectral 2 nm en la región UV-Vis, 1 nm en la región UV, rango fotométrico 0.0022-3.3 UA, exactitud fotométrica (a 1 UA con un filtro sólido NIST 930D a 400 nm)  $\pm 0.005$  UA, ruido (0 UA, 60 mediciones en 0.5 s)  $< 0.0002$  UA rms a 500 nm
- Polarografía diferencial de impulsos (PDI) con un polarógrafo Metrohm modelo 693 VA Processor, utilizando un sistema de tres electrodos (electrodo de gotas de mercurio, electrodo de  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}$  y electrodo de platino).

En el estudio espectrofotométrico se empleó como reactor una celda de cuarzo de un centímetro de paso óptico y para el polarográfico una celda de vidrio.

La cinética de la hidrólisis del metilparatión seguida

por espectrofotometría UV-Vis se realizó a valores de pH de 8, 10 y 12 y a 50°C. La cinética de la hidrólisis del metilparatión seguida por PDI se realizó a pH 12 y 30°C, a varias concentraciones iniciales del plaguicida. Las temperaturas se controlaron con un baño de temperatura constante marca Felisa modelo FE-377.

Los valores de pH se determinaron con un potenciómetro marca Corning modelo pH/ion analyzer 350 con electrodo combinado de vidrio marca Corning.

A partir de soluciones patrón de metilparatión  $1 \times 10^{-3}$  M y de paratiónato  $1 \times 10^{-2}$  M se prepararon alícuotas para obtener los espectros de absorción en el intervalo de concentraciones  $1$  a  $10 \times 10^{-5}$  M para el metilparatión y  $1$  a  $10 \times 10^{-6}$  M para el paratiónato, cada una de ellas en medio acuoso amortiguado, ajustado al pH de trabajo requerido. En el estudio polarográfico el intervalo de concentraciones para el metilparatión fue de  $5 \times 10^{-8}$  M a  $2 \times 10^{-4}$  M, para el paratiónato  $1 \times 10^{-6}$  M a  $1 \times 10^{-4}$  M. Como electrolito soporte se empleó  $\text{KNO}_3$  0.1 M.

Para el estudio del método de las relaciones molares se prepararon siete soluciones acuosas de metilparatión con concentración fija de  $1 \times 10^{-4}$  M, a las que se adicionó  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  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. Se empleó una solución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M como electrolito soporte, el pH de la solución fue de 6.5, sin adición de otras especies químicas, para evitar posibles interferencias sobre las reacciones estudiadas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Influencia del pH*

Se estudió la hidrólisis básica del metilparatión por espectrofotometría UV-Vis a tres valores diferentes de pH (8, 10 y 12) a 50°C. En la **figura 1** se muestran las cinéticas del metilparatión en las condiciones mencionadas.

Para la misma concentración del plaguicida y a temperatura constante, la velocidad de degradación del metilparatión depende de la concentración del ion hidroxilo. A valores de pH 10 y 12 se observó la transformación del metilparatión a paratiónato en función del tiempo. Por otro lado, a pH 8, después de 180 minutos no hay hidrólisis. Las constantes de velocidad de reacción (k) a pH 10 y 12 (50°C) fueron de  $8.17 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> y de  $4.69 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente. En ambos casos la hidrólisis siguió el modelo matemático correspondiente a una reacción de pseudoprimer orden. Badawy y El-Dib (1984) evaluaron también el efecto del pH sobre la hidrólisis del metilparatión, pero en un intervalo de pH entre 5 y 8.5. Estos autores hallaron una influencia directa del pH sobre la velocidad de hidrólisis del metilparatión en agua dulce. Los valores de k oscilaron

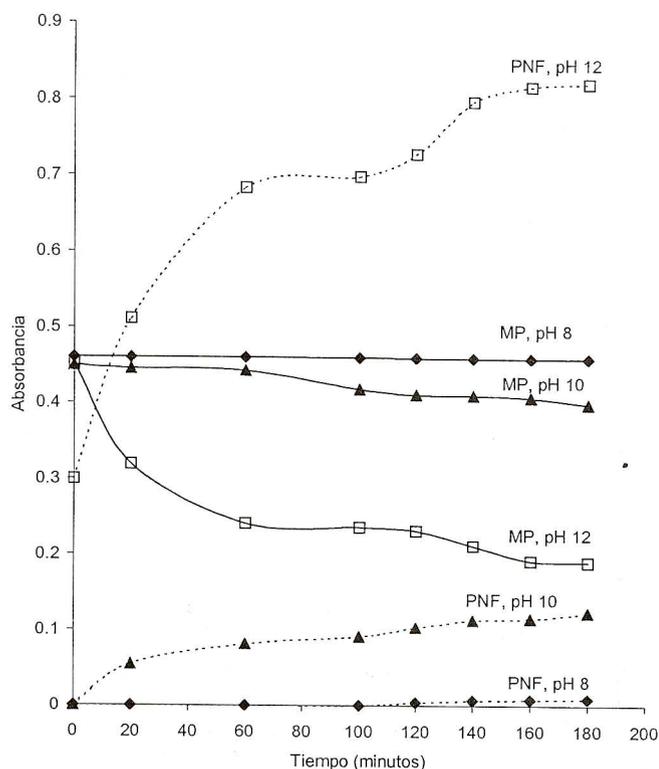


Fig. 1. Influencia del pH sobre la cinética de la hidrólisis del metilparatión (MP) a 50°C.  $[MP] = 4 \times 10^{-5} M$ . Se muestra la aparición del producto paranitrofenolato (PNF)

entre  $5.2 \times 10^{-8} s^{-1}$  y  $5.1 \times 10^{-7} s^{-1}$ , que fueron más pequeños a los hallados en este trabajo. No determinaron  $k$  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  $2.29 \times 10^{-5} s^{-1}$  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 obtenidos 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. 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. Lartiges y Garrigues describieron valores de  $k_g$  de  $3.38 \times 10^{-8} s^{-1}$  a 6°C y de  $1.74 \times 10^{-7} s^{-1}$  a 22°C. En la **tabla I** se presentan los valores de  $k$  mencionados anteriormente junto con los observados en este trabajo. En ella se nota la influencia del pH y de la temperatura sobre la  $k$  de la degradación del metilparatión.

En los estudios realizados en el intervalo de pH de 5 a 8.5, aún cuando hay involucrados procesos de otra naturaleza (fotólisis y acción microbiana, por ejemplo) y una hidrólisis despreciable, los valores de la constante global de transformación son pequeños en comparación con los logrados a valores de pH superiores, donde predomina la hidrólisis básica en medio acuoso.

En el intervalo de pH 11-13 (básico) se advierten diferencias en los valores de  $k$ . El valor de la  $k$  de hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C fue de  $1.41 \times 10^{-4} s^{-1}$  (Manzanilla *et al.* 1997), y es del mismo orden de magnitud de las  $k$  de hidrólisis halladas por Badawy y El-

**TABLA I.** INFLUENCIA DEL VALOR DEL pH SOBRE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HIDRÓLISIS ( $k$ ) DEL METILPARATIÓN (MP) EN MEDIO ACUOSO

Condiciones experimentales	pH	$k (s^{-1}) \times 10^4$	Referencia
Agua dulce, 25°C, $[MP] = 5 \times 10^3 \mu g L^{-1}$	5*	0.00052	Badawy y El-Dib (1984)
Agua/etanol (1:4), 70°C $[MP] = 6 \times 10^3 \mu g L^{-1}$	6*	0.23	Ruzicka <i>et al.</i> (1967)
Agua ultrapura, 22°C $[MP] = 0.5$ a $2 \mu g L^{-1}$	6.1*	0.0017	Lartiges y Garrigues (1995)
Agua dulce, 25°C $[MP] = 5 \times 10^3 \mu g L^{-1}$	7*	0.00059	Badawy y El-Dib (1984)
Agua dulce, 25°C $[MP] = 5 \times 10^3 \mu g L^{-1}$	8.5*	0.0051	Badawy y El-Dib (1984)
Agua (amortiguador Britton-Robinson), 50°C $[MP] = 6.85 \times 10^2 \mu g L^{-1}$	10	0.82	Este trabajo
Agua (amortiguador Britton-Robinson), 25°C $[MP] = 6.85 \times 10^2 \mu g L^{-1}$	12	1.3	Manzanilla <i>et al.</i> (1997)
Agua (amortiguador Britton-Robinson), 50°C $[MP] = 6.85 \times 10^2 \mu g L^{-1}$	12	4.7	Manzanilla <i>et al.</i> (1997)

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

**TABLA II.** VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HIDRÓLISIS (k) DEL METILPARATIÓN (MP) EN UN MEDIO ACUOSO BÁSICO

Condiciones experimentales	k(s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>4</sup>	Orden de la reacción	Referencia
Agua, pH 14 (NaOH 1 M) 25°C, [MP] = 6.58 x 10 <sup>2</sup> µg L <sup>-1</sup>	112.5*	2	Smyth y Osteryoung (1978)
Agua, pH 13 (NaOH 0.1M) 25°C, [MP] = 3.9 x 10 <sup>3</sup> µg L <sup>-1</sup> a 6.6 x 10 <sup>4</sup> µg L <sup>-1</sup>	5.83	1	Kamiya y Nakamura (1994)
Agua, pH 12 (Amortiguador Britton-Robinson), 30°C, [MP] = 6.85 x 10 <sup>2</sup> µg L <sup>-1</sup>	1.41	Pseudoprimerero	Manzanilla <i>et al.</i> (1997)
Agua, pH 11.7 (NaOH) 30°C, [MP] = 5 x 10 <sup>3</sup> µg L <sup>-1</sup> a 5 x 10 <sup>4</sup> µg L <sup>-1</sup>	3.17	No especificado	Spitzer <i>et al.</i> (1993)
Agua, pH 11 (NaOH) 30°C, [MP] = 5 x 10 <sup>3</sup> µg L <sup>-1</sup>	0.575	Pseudoprimerero	Badawy y El-Dib (1984)

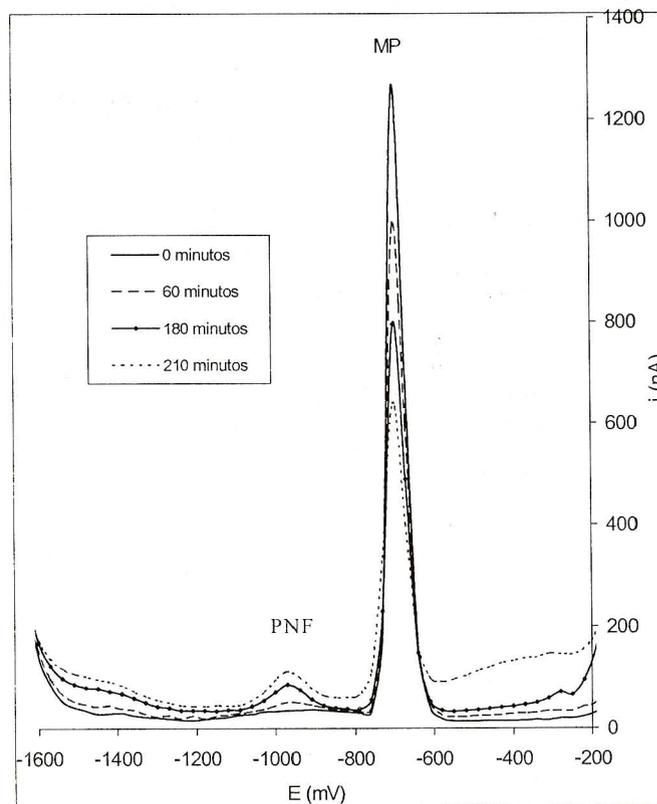
\*Se proporcionan unidades de k para una reacción de primer orden, no para una de segundo orden (que debería incluir la concentración)

Dib (1984) ( $5.75 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a pH 11, 25°C), Spitzer *et al.* (1993) ( $3.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pH 11.7, 25°C) y Kamiya y Nakamura (1994) ( $5.83 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a pH 13, 25°C). Smyth y Osteryoung (1978) encontraron un valor de k de  $1.125 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  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 con los mencionados anteriormente. En todos los casos anteriores el propósito principal fue un estudio diferente a la hidrólisis, tales como la adsorción, la determinación selectiva o la degradación natural del plaguicida, y donde la hidrólisis se empleó con diferentes fines. En la **tabla II** se resumen los valores de k comentados.

#### Influencia de la concentración del metilparatión

La cinética de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso amortiguado a pH 12 y 30°C, se siguió por polarografía diferencial de impulsos empleando varias concentraciones iniciales del metilparatión, en un intervalo comprendido entre  $130 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $5.26 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ . La concentración de  $130 \mu\text{g L}^{-1}$  es menor a la concentración máxima permitida para plaguicidas organofosforados en agua, por organizaciones internacionales de salud y ecología ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y la concentración de  $5.26 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  es similar a la solubilidad máxima del metilparatión en agua ( $6 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ ). El límite de detección del paranitrofenolato a pH 12 en agua con el método espectrofotométrico es de  $80 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$  y con el método polarográfico de  $278 \pm 7 \mu\text{g L}^{-1}$  (Manzanilla 1999). La mayor sensibilidad del método espectrofotométrico permite estudiar la hidrólisis del metilparatión a concentraciones entre  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $278 \mu\text{g L}^{-1}$  de paranitrofenolato. A concentraciones mayores de  $278 \mu\text{g L}^{-1}$  de paranitrofenolato conviene emplear el método polarográfico. En la **figura 2** se presentan algunos de los polarogramas registrados en el transcurso de la hidrólisis

y en la **figura 3** una ampliación que corresponde a la zona (-800 mV a -1600 mV) del polarograma en que aparece la señal de reducción del paranitrofenolato, ya que ésta es muy pequeña en comparación a la del metilparatión. Además de la señal polarográfica bien definida que se observa a -0.95 V, se detectó otra señal a -1.4 V cercana a la barrera catódica.



**Fig. 2.** Polarogramas (PDI) del metilparatión (MP) y del paranitrofenolato (PNF) a pH 12 y 30°C registrados durante la hidrólisis del primer compuesto. [MP] =  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$

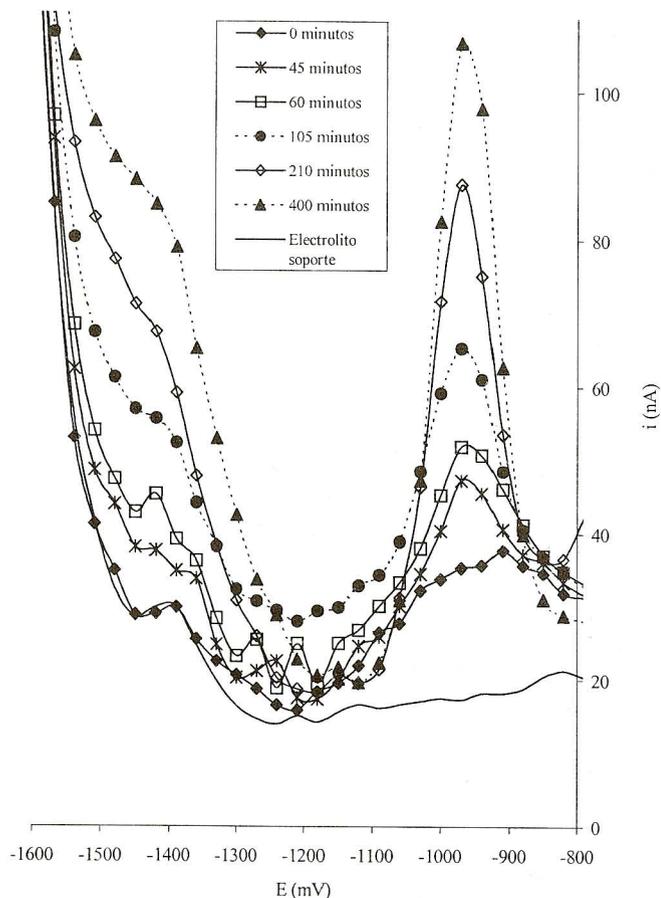


Fig. 3. Polarogramas (PDI) del paranitrofenolato registrados durante la hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C. [MP] =  $4 \times 10^{-5}$  M

El metilparatión se detectó a todas las concentraciones estudiadas y el paranitrofenolato sólo cuando la concentración inicial del metilparatión fue mayor a  $5 \times 10^{-6}$  M. El metilparatión no presentó 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; la velocidad con la que procede la hidrólisis afecta 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 relación lineal entre ambas variables en un intervalo amplio de concentración (Manzanilla-Cano *et al.* 1999). Las constantes de velocidad de la hidrólisis de metilparatión a pH 12 y 30°C y a diversas concentraciones iniciales del plaguicida se calcularon con el modelo integral de primer orden a partir de la variación de concentración del paranitrofenolato. Los resultados se presentan en la **tabla III**.

No se observó una diferencia significativa entre los valores de  $k$  calculados en el intervalo de concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M a  $2 \times 10^{-4}$  M del metilparatión, lo que

**TABLA III.** VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HIDRÓLISIS ( $k$ ) DEL METILPARATIÓN A pH 12 y 30°C, OBTENIDOS CON PDI, A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DEL PLAGUICIDA

[MP] inicial mol · L <sup>-1</sup> × 10 <sup>4</sup>	$k^*$ (s <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>4</sup>
0.1	1.49
1.0	1.56
2.0	1.30

\* Los valores de  $k$  se calcularon con la variación de concentración del paranitrofenolato en el transcurso de la hidrólisis

implica que la velocidad de hidrólisis del plaguicida no depende de su concentración inicial. Los valores de  $k$  promediaron  $1.45 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup> y fueron del mismo orden que los obtenidos por espectrofotometría ultravioleta-visible ( $1.41 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>) reportados en otro trabajo (Manzanilla *et al.* 1997).

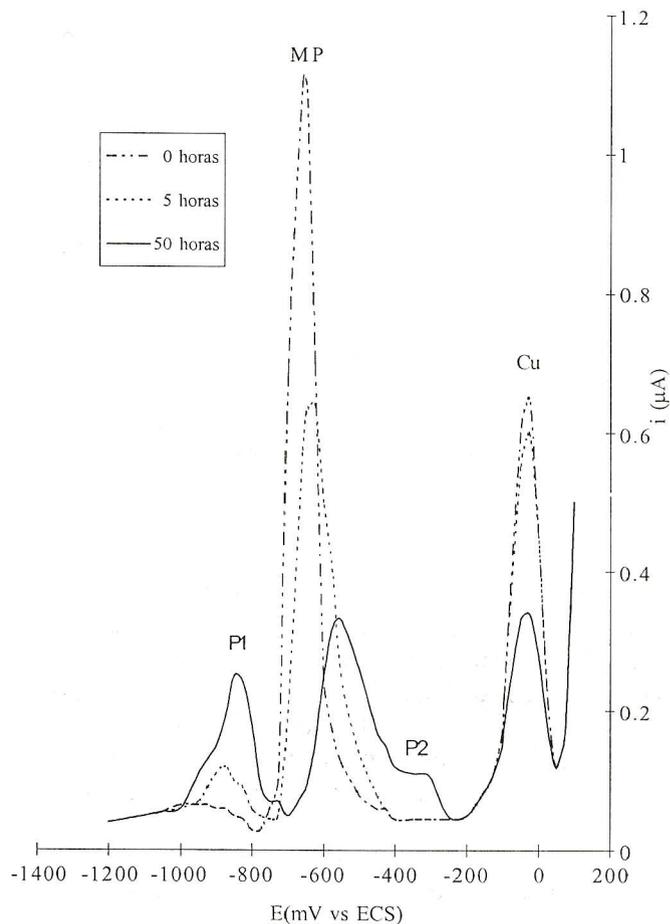


Fig. 4. Evolución de los polarogramas (PDI) con el transcurso del tiempo que muestran la interacción química del metilparatión (MP) y del Cu(II) a pH 6.5. Las concentraciones iniciales de MP y Cu(II) fueron de  $1 \times 10^{-4}$  M

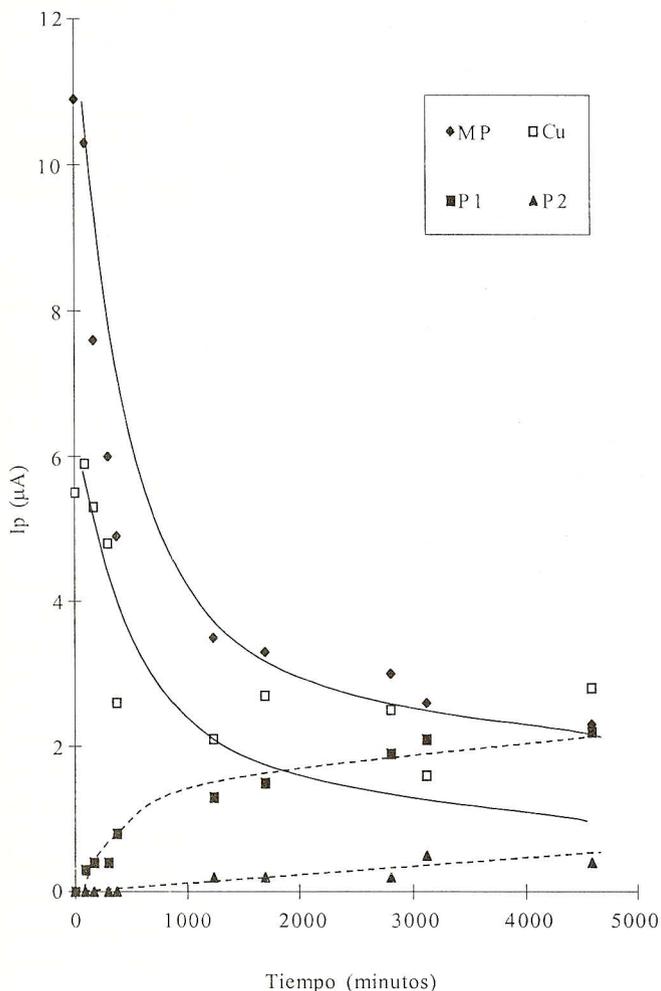


Fig. 5. Variación de la concentración (expresada como intensidad de corriente) del metilparatión (MP), Cu(II) y de los productos generados (P1 y P2) en función del tiempo, en el transcurso de la reacción de complejación entre metilparatión y Cu(II) a pH 6.5. El proceso se siguió por polarografía diferencial de impulsos

#### Interacción química del metilparatión con Cu(II)

Se encontró que a valores inferiores de pH 8, la velocidad de transformación del metilparatión vía su hidrólisis es muy lenta, en esos casos el plaguicida se puede degradar a través de una reacción diferente a la hidrólisis. Se estudió el comportamiento del metilparatión en presencia de Cu(II), un ion metálico usualmente empleado como catalizador en la degradación de los plaguicidas organofosforados a valores por debajo de pH 8.

Se mezclaron metilparatión y nitrato de cobre, ambos con una concentración inicial de  $1 \times 10^{-4}$  M y el proceso se estudió con polarografía diferencial de impulsos hasta que ya no se observó cambio en la magnitud de las señales de ambos compuestos, lo que requirió 61 horas. Inicialmente, la señal de reducción del metilparatión disminuyó y la del cobre permaneció constante, sin embargo después de

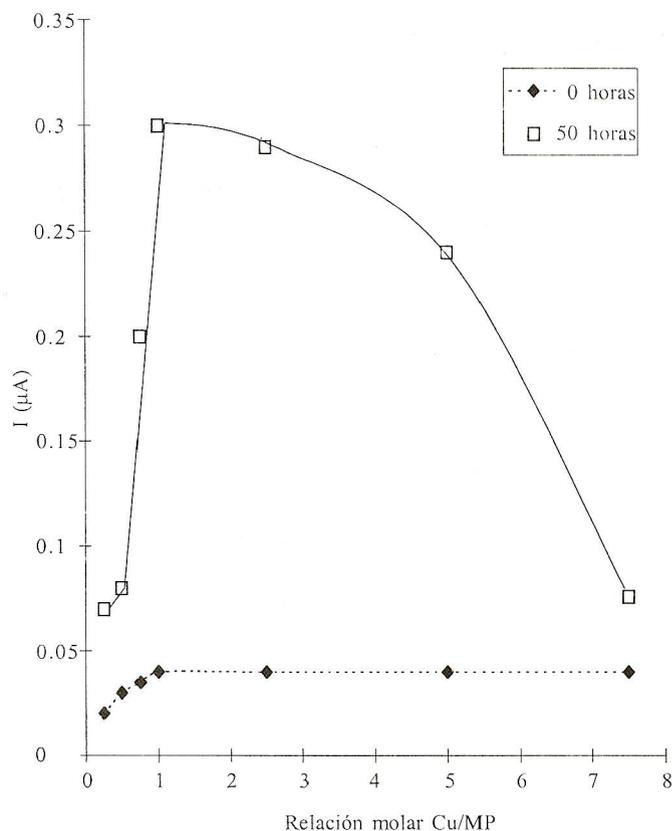


Fig. 6. Método de relaciones molares aplicado a la reacción entre el Cu(II) y el metilparatión (MP). Los datos medidos corresponden a la aparición del producto P1

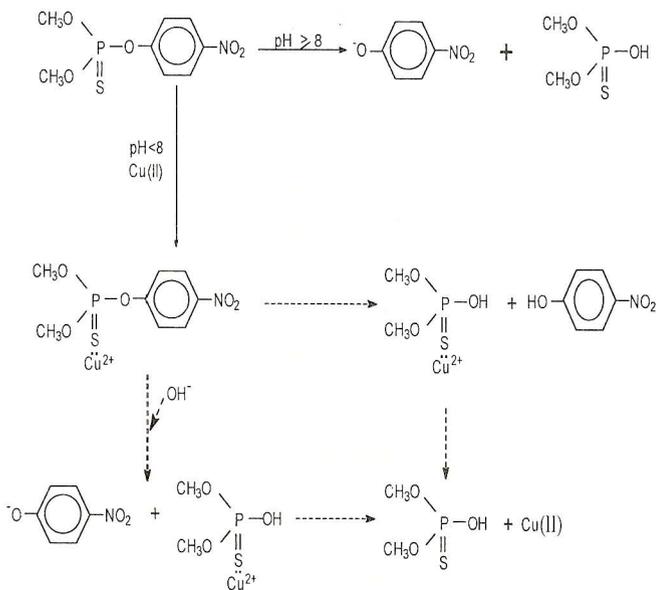
cinco horas ambas señales disminuyeron (Fig. 4), también se observó la aparición de una señal de reducción, P1, a un potencial más negativo que las del metilparatión y del cobre. Esta señal se incrementó conforme transcurrió el tiempo, estabilizándose a las 50 horas (Fig. 5).

La cinética de la reacción de transformación del metilparatión en presencia de Cu(II) se analizó a partir de la gráfica corriente de pico en función del tiempo. El orden de la reacción se determinó aplicando el método integral. Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de segundo orden, lo que implica que la constante de velocidad de reacción involucra al metilparatión y al cobre (II). El valor de la constante fue de  $6.7 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y sugiere una cinética lenta.

Por otra parte, se aplicó el método de las relaciones molares al estudio de esta reacción para establecer la estequiometría del complejo formado. En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos. Las corrientes de pico se midieron al tiempo cero (inicio del experimento) y a las 50 horas. El cambio de pendiente se presenta a la relación molar de uno, y corresponde a la estequiometría del complejo Cu(II)-metilparatión. A las cincuenta horas, a partir del cambio de pendiente (relación molar de

uno) la intensidad de la corriente del producto P1 disminuye hasta casi desaparecer, esto implica la aparición de otros productos, entre ellos P2, es decir existen otros equilibrios subsecuentes a la reacción de formación del complejo.

En la **figura 7** se muestra un esquema de la la reacción de hidrólisis química del plaguicida en agua (líneas continuas), que ocurre a valores de pH superiores a 8, produciendo paranitrofenolato y dimetiltiofosfato, en un proceso de pseudo primer orden con una  $k$  de  $1.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . A pH inferior a 8 se produce la interacción química del metilparatión con Cu(II), formando un complejo de coordinación de estequiometría 1:1, con una cinética de segundo orden y una  $k$  de  $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Las reacciones que aparecen con líneas discontinuas son propuestas en la literatura, para compuestos de estructura química similar al metilparatión (Blanchet y St.-George 1982, Hernández-Méndez *et al.* 1986, Wan *et al.* 1994 y Zeinali y Torrents 1998).



**Fig. 7.** Reacción de hidrólisis química del metilparatión en agua y efecto del Cu(II) en su transformación

## CONCLUSIONES

Se encontraron valores de la constante de la velocidad de hidrólisis del metilparatión en agua, que dependen del pH y en menor grado de la temperatura. Los métodos espectrofotométrico y polarográfico resultaron útiles para estudiar la hidrólisis del metilparatión, por su simplicidad, rapidez y respuesta de las especies estudiadas. En ambos casos es factible seguir con reproducibilidad la aparición del paranitrofenolato. El método espectrofotométrico es más sensible que el polarográfico. La velocidad de hidrólisis

del metilparatión en agua no dependió de su concentración inicial.

La degradación del metilparatión a pH 6.5, en presencia de Cu(II), sugiere una reacción de complejación entre el catión y el plaguicida de cinética lenta y de segundo orden. El complejo formado presentó una estequiometría de uno.

La degradación química del plaguicida a pH mayor de 8 es factible a través de su hidrólisis y a pH menor de 8 mediante una reacción de complejación con Cu(II).

## REFERENCIAS

- Alvarado J., Cobos V. y González L. (1994). Insecticidas y herbicidas de mayor uso por 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.
- Blanchet P-F. y St.-George A. (1982). Kinetics of chemical degradation of organophosphorus pesticides; hydrolysis of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl in the presence of copper (II). *Pestic. Sci.* 13, 85-91.
- Calumpang S.M.F. (1996). Exposure of four Filipino farmers to parathion-methyl while spraying string beans. *Pestic. Sci.* 46, 93-102.
- Coats J.R. (1993). What happens to degradable pesticides?. *CHEMTEC*, marzo, 25-29.
- 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 methylparathion in *Vicia faba*. *Contam. Ambient.* 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. Ambient.* 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.
- 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.
- Kamiya M. y Nakamura K. (1994). Studies on the susceptibility to alkaline hydrolysis of inclusion complexes of organophosphorothioate pesticides with  $\beta$ -cyclodextrins. *Pestic. Sci.* 41, 305-309.
- 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.
- Manzanilla J., Barceló M. y Reyes O. (1997). Cinética de la hidrólisis del metilparatión en medio acuoso. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 13, 35-40.
- Manzanilla J. (1999). Control químico y electroquímico de algunas reacciones de transformación del metilparatión en medio acuoso. Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM.
- Manzanilla-Cano J.A., Reyes-Salas E.O. y Barceló-Quintal M.H. (1999). Electrochemical elimination of the pesticide methylparathion in an aqueous medium. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 75, 387-405.
- 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.
- 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.
- 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.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1989). Office of Drinking Water Health Advisories, Lewis Publishers, Michigan, 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.