

CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS DEL METILPARATIÓN EN MEDIO ACUOSO

José MANZANILLA¹, Manuel BARCELÓ¹ y Octavio REYES²

¹ 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

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

(Recibido octubre 1996, aceptado febrero 1997)

Palabras clave: metilparatión, cinética, hidrólisis química, paranitrofenol, espectrofotometría UV-Vis

RESUMEN

Se estudió la cinética de la reacción de hidrólisis básica del metilparatión por espectrofotometría de 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. Los resultados experimentales de la cinética permiten deducir que la reacción es de primer orden, de acuerdo con el modelo matemático aplicado y que la energía de activación (E_a) es de 9.2 kcal/mol.

ABSTRACT

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 first-order and an activation energy (E_a) of 9.2 kcal/mol, were estimated.

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista químico se pueden encontrar múltiples aspectos relacionados con los plaguicidas organofosforados, como son persistencia (Heinonen-Tanski *et al.* 1985), degradación y eliminación (Cristau *et al.* 1991, Coats 1993), así como efectos sobre la salud (Alvarado *et al.* 1994).

La química analítica tiene un papel importante en el estudio y en el análisis de estos contaminantes, no sólo para detectar y cuantificar, sino para comprender el comportamiento de estos compuestos que interaccionan con los sustratos y las matrices, generalmente complejos (Hernández *et al.* 1990, Barceló 1991).

Con sólo unas cuantas excepciones, todos los plaguicidas organofosforados son compuestos fosforilos ($P=O$) ó tiofosforilos ($P=S$) neutros. La gran mayoría de ellos son derivados de ésteres. El grupo fosforilo polarizado produce una carga positiva sobre el átomo de fósforo el cual consecuentemente llega a ser muy electrofílico y reactivo con nucleófilos.

Este es el principio fundamental de las diferentes reacciones en las que pueden involucrarse estos compuestos (Eto 1974).

Algunas reacciones comunes de transformación de estos plaguicidas son la reducción, la oxidación, la hidrólisis, el reagrupamiento y la conjugación (Fig. 1) (Kamiya y Nakamura 1994, Schwack *et al.* 1994).

Estas reacciones pueden degradar a los plaguicidas organofosforados en muchos subproductos, algunos podrían ser más tóxicos que el compuesto original y otros inocuos (Coats 1993).

La hidrólisis de ésteres organofosforados ha sido estudiada extensamente desde hace mucho tiempo, bajo diversos puntos de vista: cinético, mecanismos de reacción, como una reacción química auxiliar en el estudio de mezclas de compuestos, entre otros (Eto 1974).

No obstante, dado la gran cantidad de compuestos de este tipo que son utilizados, algunos de ellos no han sido suficientemente investigados en todos sus aspectos. El caso particular del metilparatión es un ejemplo. A pesar de que este

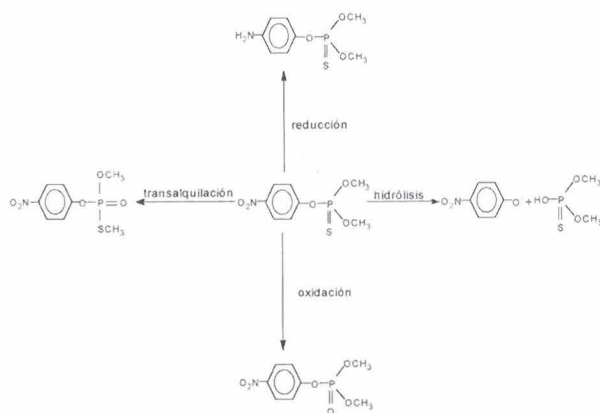


Fig. 1. Algunas reacciones de transformación comunes de plaguicidas organofosforados

plaguicida es ampliamente usado en la actualidad (Lentza-Rizos y Avramides 1991, Alvarado *et al.* 1994, Lacorte *et al.* 1995) en la literatura se encuentra poca información referente a su cinética de hidrólisis en medio acuoso. Por un lado existen datos de hidrólisis del metilparatión bajo condiciones específicas de pH y de temperatura en disolventes diferentes al agua (Ruzicka *et al.* 1967) y en otros casos los datos se refieren al estudio de muestras acuosas complejas donde, además de la hidrólisis, son muchas las variables que intervienen en la degradación del plaguicida, (Badawy y El-Dib 1984, Lartiges *et al.* 1995).

Para adquirir un conocimiento integral de las diversas reacciones químicas en que puede participar el metilparatión en sistemas complejos como el suelo y los depósitos naturales de agua, es importante entender primero el comportamiento químico de dicho compuesto en un sistema de laboratorio aislado y bajo condiciones controladas.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de hidrólisis del metilparatión, a varias temperaturas (0-50°C), a diferentes valores de pH (8-12) y en ausencia de reacciones colaterales. Los parámetros cinéticos que se presentan fueron calculados a partir de los valores experimentales de absorbancia del paranitrofenolato, producido durante la hidrólisis del metilparatión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como reactivos analíticos se emplearon metilparatión sólido suministrado por la compañía Monsanto (pureza superior al 95 %) y paranitrofenol marca Sigma recristalizado (pureza superior al 99 %).

Se utilizaron como soluciones amortiguadoras fosfato áci-

do de potasio 0.05 M y ácido bórico 0.05 M, ajustando con NaOH 0.2 M al pH deseado.

La cinética de degradación se siguió por espectroscopía de excitación electrónica con un espectrofotómetro UV-Vis HP modelo 8452 A 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) ± 2 nm, reproducibilidad de la longitud de onda ± 0.05 nm, ancho de banda espectral 2 nm en la región UV-vis, 1 nm en la región UV, intervalo fotométrico 0.0022-3.3 UA, exactitud fotométrica (a 1 UA con un filtro sólido NIST 930D a 400 nm) ± 0.005 UA, ruido (0 UA, 60 mediciones en 0.5 s) < 0.0002 UA rms a 500 nm.

Como reactor se emplearon celdas de cuarzo de un centímetro de paso óptico.

La cinética de la hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 se realizó a diferentes temperaturas (0, 25, 30, 40 y 50°C) en 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.

A partir de soluciones patrón acuosas de metilparatión 1×10^{-3} M y de paranitrofenol 1×10^{-2} M 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, ajustado al pH de trabajo requerido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de analizar la cinética de la reacción de hidrólisis básica del metilparatión, se llevó a cabo una caracterización de éste y del paranitrofenol con espectrofotometría ultravioleta visible, que fue el método usado para el seguimiento de la reacción de hidrólisis.

Se registraron los espectros de absorción de soluciones patrón acuosas de metilparatión y de paranitrofenol de concentración 1×10^{-5} M cada una de ellas, en el intervalo de pH 4-12, observándose desplazamiento en la posición de las bandas de absorción del metilparatión y del paranitrofenol, en el intervalo de 200-500 nm. Se seleccionó el pH de 7.6 para efectuar la determinación simultánea de ambos compuestos en medio acuoso amortiguado, ya que a este valor de pH se favorece la estabilidad del metilparatión (la hidrólisis es despreciable) y no existe superposición de las bandas de absorción del metilparatión (276 nm) y del paranitrofenol (400 nm) (Fig. 2). La simplicidad del medio de reacción permitió efectuar el análisis sin necesidad de una preparación previa muy elaborada de la muestra, como es el caso de algunos otros métodos (Hirt y Gisclard 1951, Hjelt y Mukula 1958, O'keeffe y Averell 1958, Sastry y Vijaya 1987).

Se calcularon los valores de absorptividad molar (ϵ) del metilparatión y del paranitrofenol a partir de los datos de

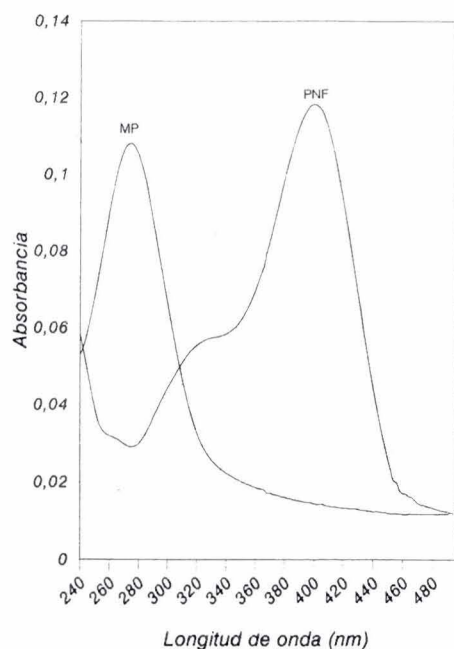


Fig. 2. Espectro de absorción de una mezcla de metilparatión (MP) y paranitrofenol (PNF) en medio acuoso amortiguado a pH 7.6, ambos con una concentración 1×10^{-6} M. Se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico

TABLA I. VALORES DE ABSORTIVIDAD MOLAR (ϵ) DEL METILPARATIÓN Y DEL PARANITROFENOL EN MEDIO ACUOSO AMORTIGUADO (pH 7.6)

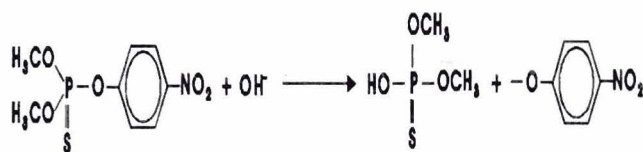
Compuesto	(ϵ) 276 nm $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$	(ϵ) 400 nm $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$
Metilparatión	1×10^4	1×10^3
Paranitrofenol	3.95×10^3	1.6×10^4

absorbancia y concentración de sus soluciones individuales respectivas (Tabla I).

Los valores de ϵ calculados a pH 7.6 concuerdan con los descritos por Spitzer *et al.* (1993) en condiciones experimentales similares.

Influencia de la temperatura y del pH en la cinética de la hidrólisis

Se estudió la hidrólisis básica del metilparatión:



a varias temperaturas (0-50°C) y a diferentes valores de pH (8-12), encontrándose que las condiciones más adecuadas para el estudio de la cinética fueron pH 12 y 30°C. A pH inferiores

a 12 no se observó la transformación inmediata del metilparatión a paranitrofenolato. A pH 8 la hidrólisis fue mucho más lenta evidenciándose una inhibición en la ruptura del enlace P-O del metilparatión, es decir, no aparece la banda de absorción del paranitrofenolato.

La cinética de la hidrólisis del metilparatión a 30°C y pH 12 se realizó con una solución recién preparada de metilparatión, de concentración 2.6×10^{-6} M, la cual tuvo una absorbancia inicial de 0.36 a 276 nm. 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 3 se muestra el resultado de la

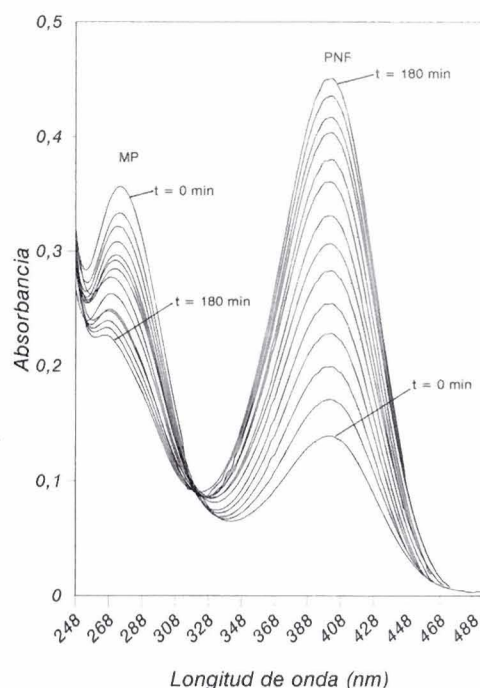


Fig. 3. Espectros de absorción del metilparatión (MP) y del paranitrofenolato (PNF) registrados en el transcurso de la cinética de la hidrólisis del metilparatión a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 2.6×10^{-6} M. Se utilizó una celda de 1 cm de paso óptico

cinética en estas condiciones y se puede notar que la hidrólisis del metilparatión en medio básico es espontánea, ya que al momento de registrar el espectro inicial se observa la banda de absorción a 400 nm correspondiente al paranitrofenolato, que fue aumentando de intensidad en función del tiempo. La cinética se siguió durante 180 minutos; después de este tiempo la absorbancia de cada compuesto no varía apreciablemente (Fig. 4).

Los resultados experimentales de la cinética fueron tratados con el método integral, usando los modelos matemáticos de primero, segundo y tercer órdenes, como se muestra en la

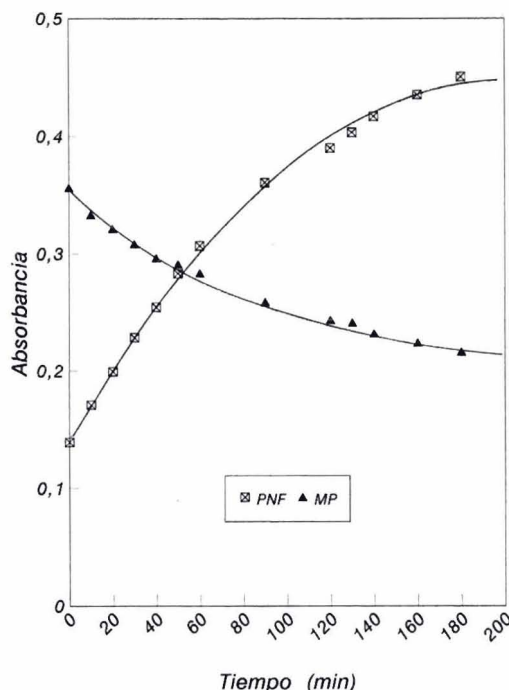


Fig. 4. Curvas del cambio de concentración (dado por el cambio de absorbancia) del metilparatión (MP) y del paranitrofenolato (PNF) en función del tiempo a pH 12 y 30°C. La concentración inicial del metilparatión fue de 2.6×10^{-6}

figura 5. Para los tres modelos se espera una relación lineal ya que la ecuación general es en este caso $f(\text{absorbancia}) = kt$, que corresponde a una línea recta. En nuestro caso se obtuvieron coeficientes de correlación lineal (r) de 0.9707, 0.9577 y 0.9149, respectivamente, y se les aplicó 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 lo tanto, se puede deducir que la reacción es de primer orden. No obstante, en la hidrólisis del metilparatión se involucra otra especie (ion hidroxilo) que está en exceso, por lo que la cinética del plaguicida obedece a una reacción de pseudoprimer orden, lo que concuerda con lo descrito por otros autores (Ruzicka et al. 1967, Badawy y El-Dib 1984, Wan et al. 1994).

El modelo matemático de primer orden se diseña para reacciones de tipo $A \rightarrow \text{producto}$.

En el estudio realizado las especies químicas que participan son las siguientes:



Donde:

MP = metilparatión

PNF = paranitrofenolato

DMT = dimetiltiofosfato

OH^- = ion hidroxilo

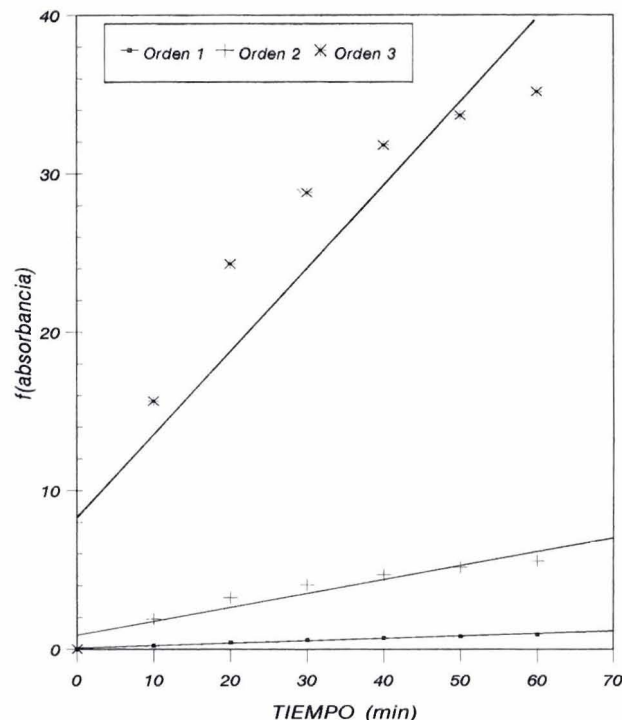


Fig. 5. Comparación de los modelos matemáticos de primero, segundo y tercer órdenes, del método integral [$f(\text{absorbancia}) = kt$], aplicado a la cinética del metilparatión a pH 12 y 30°C

Dado que la concentración de OH^- se encuentra en exceso y el dimetiltiofosfato no absorbe en la región espectral estudiada, puede simplificarse la ecuación anterior:



es posible considerar que la velocidad de reacción depende en este caso únicamente del paranitrofenolato que se produce a partir del metilparatión

$$\frac{d[PNF]}{dt} = k[PNF]$$

La relación integrada que se obtiene es:

$$\ln \frac{[PNF]_t}{[PNF]_0} = k t \quad (2)$$

En el presente trabajo la concentración del paranitrofenolato es directamente proporcional a su valor de absorbancia, por lo que la relación final es:

$$\ln \frac{(Abs_{PNF})_t}{(Abs_{PNF})_0} = k t \quad (3)$$

La ecuación (3) representa una recta por lo que trazando una gráfica de $\ln(Abs_{PNF})_t / (Abs_{PNF})_0$ ante t , se obtiene la

constante de velocidad k . El valor estimado para k fue de $1.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

En los espectros de absorción registrados (Fig. 3) se puede observar claramente la presencia de un punto isobéptico a 320 nm, entre las bandas de absorción asignadas al metilparatión y al paranitrofenolato, lo que confirma que estas dos especies están participando en el equilibrio de hidrólisis y la constante de reacción que se evalúa corresponde a la transformación química del metilparatión al paranitrofenolato.

Al representar gráficamente $\ln k$ ante $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente (m) es $-4603 = -E_a/R$, de donde $E_a = -mR$; si se toma el valor de $R = 1.987 \text{ calorías mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ el valor correspondiente para E_a será de $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Se observa que el incremento de la temperatura conduce a una degradación del metilparatión más rápida, pero el comportamiento de ésta depende también de la estructura química del plaguicida y del ambiente químico en donde se lleva a cabo su degradación. Para plaguicidas organofosforados se

TABLA II. 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	1.417	-8.862
40	313	3.19	4.658	-7.672
50	323	3.09	4.690	-7.665

Determinación de la energía de activación

La cinética de la hidrólisis básica del metilparatión a pH 12 se realizó a diferentes temperaturas (0, 25, 30, 40 y 50°C). En la tabla II se proporcionan los valores encontrados de la constante de velocidad k a las temperaturas estudiadas.

Se evidencia que los valores de k presentan una relación directamente proporcional con la temperatura y son del orden de 10^{-4} s^{-1} , lo que indica que la velocidad de degradación del metilparatión es relativamente rápida.

En estudios similares mencionados en la literatura (Ruzicka *et al.* 1967, Blanchet y St-George 1982, Badawy y El-Dib 1984, Wan *et al.* 1994) los valores de k para plaguicidas organofosforados oscilan entre 10^{-5} y 10^{-8} s^{-1} , pero las constantes de velocidad se obtuvieron en condiciones en las que existen reacciones adicionales a la reacción principal (hidrólisis) y se detectó la desaparición del metilparatión sin la aparición del producto de hidrólisis. Esto presenta la desventaja de que no se conoce con certeza si la desaparición del metilparatión es debida solamente a la reacción química de hidrólisis o si existen otros factores que también contribuyen.

Con los datos mostrados en la tabla II y usando la ecuación de Arrhenius se puede calcular la energía de activación, E_a , de la reacción de hidrólisis del metilparatión:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

aplicando logaritmos a la ecuación (4) se tiene:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5)$$

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

observan varios comportamientos: a) ligera influencia de la temperatura, por ejemplo, $E_a = 2-3 \text{ kcal/mol}$ para isofenfos o por lo contrario, fuerte influencia de la temperatura, por ejemplo, E_a entre 7 y 10 kcal/mol para el metilparatión; b) para otros compuestos esta dependencia de la temperatura está en función del ambiente químico. Por ejemplo el paratión exhibe valores de E_a de 1.5, 1.4, 5.6 y 11 kcal/mol en agua ultrapura, agua de río, agua de río filtrada y agua de mar, respectivamente (Badawy y El-Dib 1984, Lartiges y Garrigues 1995).

El valor de E_a que se obtiene en este estudio queda comprendido en el intervalo de valores esperados para el metilparatión, y representa la energía requerida para la formación del paranitrofenolato a partir del metilparatión a pH 12 a 30°C.

CONCLUSIONES

Como se observa de los resultados presentados en este estudio, el pH y la temperatura son dos factores que afectan notablemente la velocidad de hidrólisis del metilparatión en medio acuoso básico.

Se nota también que el método espectrofotométrico propuesto puede ser utilizado para seguir el proceso de hidrólisis del metilparatión, ya que permite la determinación simultánea del reactivo y del producto en condiciones simples, que no requieren gran modificación del ambiente químico de laboratorio en que se encuentra inicialmente el sistema estudiado.

Los resultados mostrados corresponden exclusivamente a la transformación de metilparatión a paranitrofenol, dado que no hay reacciones colaterales presentes.

REFERENCIAS

- 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.
- Barceló D. (1991). Ocurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. *Analyst* 116, 681-689.
- 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.
- Coats J.R. (1993). What happens to degradable pesticides?. *CHEMTEC*, marzo, 25-29.
- Cristau H.J., Ginieys J.F. y Torrells 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.
- Eto M. (1974). *Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry*. CRC Press, Boca Ratón, p. 57.
- 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. *Analusis* 18, 486-490.
- Hirt R.C. y Gisclard J.B. (1951). Determination of parathion in air samples by ultraviolet absorption spectroscopy. *Anal. Chem.* 23, 185-187.
- 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 -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.
- 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.
- 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. (1987). Spectrophotometric determination of some insecticides with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride. *Talanta* 34, 372-374.
- 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.
- Spitzer P., Gosse I. y Radeke K.H. (1993). Adsorption und Hydrolyse von Methylparathion an Aktivkohle und Adsorberharz. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 21, 267-272.
- 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.