

Remoción del antiparasitario Triclorfon utilizado en vertimientos de establecimientos veterinarios a través de foto-oxidación en muestras de agua sintética

Removal Triclorfon from veterinary discharges through photo-oxidation in synthetic water samples

Sánchez Q. Laura N.^a, Merchán B. Juan P.^a, González F. Rosalina^b

^aSemillero de Investigación Zona Crítica, Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia

^bSemillero de Investigación Zona Crítica, University of Delaware, Delaware, Estados Unidos

Recibido: 09/03/2016; revisado: 04/07/2016; aceptado: 05/01/2017

L. N. Sánchez Q., J. P. Merchán B., R. González F. "Remoción del antiparasitario Triclorfon utilizado en vertimientos de establecimientos veterinarios a través de foto-oxidación en muestras de agua sintética," *Jou.Cie.Ing.*, vol. 9, no. 1, pp. 1-6, agosto de 2017.

Resumen

Los establecimientos veterinarios que se encuentran en la ciudad de Bogotá emplean una variedad de productos para el cuidado y aseo de los animales domésticos los cuales se vierten al alcantarillado sin algún control y/o tratamiento, debido a esto se pueden generar problemas de salubridad por presencia de sustancias de interés sanitario como los garrapaticidas y antiparasitarios que contienen sustancias activas altamente tóxicas; para identificar esto se realizaron encuestas en los establecimientos veterinarios de la ciudad de Bogotá donde se obtuvo que el antiparasitario Triclorfon es usado frecuentemente y presenta una concentración letal de $CI_{50} = 0,49 \text{ mg L}^{-1}$ (bioindicador en los alevinos de Bocachico). Se decidió aplicar la técnica de destrucción fotooxidativa para su remoción, ya que ha demostrado ser útil al momento de remover éste tipo de contaminantes. El oxidante escogido para trabajar la fotooxidación fue el Peróxido de Hidrógeno y los resultados obtenidos arrojaron una efectividad en remoción de materia orgánica del 96 % en términos de Carbono Orgánico Total (COT). Lo anterior evidencia una alta efectividad en remoción del material orgánico y la posibilidad de su uso de una manera sencilla en cualquier establecimiento veterinario.

Palabras Claves: Foto-oxidación, Vertimientos, triclorfon, antiparasitario-organofosforado.

Abstract

Veterinarians establishments found in Bogota employ a variety of products for the care and grooming of pets which are discharged into the sewer without any control and / or treatment, because this can cause health problems for presence of substances of health interest as garrapaticidas and antiphrastric containing highly toxic active substances; to identify this surveys were conducted in veterinary establishments in the city of Bogota where it was found that the antiphrastric Triclorphos is frequently used and presents a lethal concentration of $IC_{50} = 0.49 \text{ mg L}^{-1}$ (bio indicator in Bocachico fingerlings). It was decided to apply the technique of photo-oxidative destruction for removal because it has proven useful when this type of contaminants removed. The oxidizer chosen to work photooxidation was the Hydrogen Peroxide and the results yielded an effectiveness in removing organic matter from 96 % in terms of Total Organic Carbon (TOC). This evidence is highly effective in removing organic material and the possibility of its use in a simple manner in any veterinary facility.

Keywords: Photo-oxidation, wastewater, trichlorfon organophosphate.

1. Introducción

Los establecimientos veterinarios diseminados en la ciudad de Bogotá emplean una variedad de productos para el aseo y cuidado de los animales domésticos. Estos productos se vierten al alcantarillado generando posibles problemas de salubridad por presencia de sustancias de interés sanitario altamente tóxicas que quedan presentes en los vertimientos como garrapaticidas, antiparasitarios y plaguicidas; llegando a ocasionar impactos negativos al medio ambiente como la afectación a la flora y fauna nativa de los cuerpos de agua receptores, convirtiéndose en un problema de residuos peligrosos difíciles de tratar por métodos convencionales por la naturaleza química del material.

Por lo anterior se dispuso a realizar una investigación que permita desarrollar una gestión ambiental en el manejo de vertimientos orgánicos. Entre ellos, se escogió el Triclorfon (medicamento organofosforado) como producto a tratar debido a la naturaleza tóxica y su uso comercial. Para remover el compuesto orgánico se realizó un proceso de foto-oxidación, ya que es un método eficaz para el tratamiento de contaminantes farmacéuticos. [1]. Esta técnica es una alternativa eficiente en un período relativamente corto de tiempo [2]; recurriendo a oxidantes, tales como el permanganato, peróxido de hidrógeno y persulfato. Para el presente estudio se emplea el peróxido de hidrógeno que puede oxidar los contaminantes orgánicos más recalcitrantes a través de la generación de especies radicales altamente reactivas, incluyendo radicales hidroxilo que son elevadamente oxidativos y reactivos frente a la mayoría de los contaminantes orgánicos [3].

Para hacer posible esto se empleó un sistema de foto-oxidación homogénea UV/H₂O₂ que implica la formación de radicales hidroxilos por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación UV para formar dos radicales hidroxilo [4].

1.1. Triclorfon

Este proyecto se centra en la eliminación del Triclorfon, un fármaco organofosforado que una vez administrado externamente actúa mediante acción de

contacto sobre los ectoparásitos y gracias a su poder de penetración a través de la piel, alcanza niveles terapéuticos en sangre y linfa que le permiten reforzar internamente su efecto sobre los parásitos externos, cumpliéndose así su acción sistémica; este antiparasitario tiene como compuesto activo el *trichlorphon* [dimetilo, (2,2,2-tricloro-1-hidroxi)etil] fosfonato] al 97 % [5].

Para evidenciar la alta toxicidad del Triclorfon; se han realizado estudios en Noruega donde se efectuaron pruebas de supervivencia con cangrejos, langostas y mejillones azules existentes en los depósitos de agua de mar estando sometidos a concentraciones de Triclorfon de 10, 1, 0,5 y 0,1 ppm; demostrando que los cangrejos fueron la especie más susceptible y que los animales murieron dentro de las siguientes 24 h en concentraciones de Triclorfon de 0,5 ppm y superiores [6].

Otro estudio se efectuó en peses juveniles de tilapia del Nilo, que fueron expuestos durante 96 horas a Triclorfon subletal con una concentración de 0.5 mg/L. Esto produjo estrés oxidativo en el corazón, redujo la absorción de O₂ y aumentó la tensión de oxígeno crítico, lo que trajo como consecuencia que descendiera la capacidad de las especies para sobrevivir a condiciones de hipoxia prolongada; haciendo que el corazón sea el órgano más sensible cuando se expone al Triclorfon [7].

Aunque el Triclorfon es efectivo en la eliminación de nematodos tanto en animales de razas grandes como pequeñas, también es tóxico y perjudicial para los peces; según estudios realizados se ha identificado que la cachama blanca (*Piaractus brachypomus*) se constituye en un bioindicador de contaminación de este producto [8]. Por tal razón cuando se haga uso externo del Triclorfon se hace necesaria la reducción o eliminación de este compuesto de las aguas residuales antes de que llegue a los cuerpos hídricos evitando grandes problemas de toxicidad.

Teniendo en cuenta que el Triclorfon es un organofosforado, se opta por el parámetro de medición de COT (Carbono Orgánico Total) para comprobar la eficiencia del reactor de foto-oxidación y la reducción del Triclorfon.

2. Métodos y materiales

Se realizaron pruebas hidráulicas, técnicas y eléctricas de un reactor foto-oxidativo disponible en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Universidad de La Salle, en las cuales se sellaron fugas, se realizaron las conexiones eléctricas y se verificó su correcto funcionamiento; luego de ello se determinó la concentración de trabajo en el reactor y después se efectuó el proceso de remoción a través de la foto-oxidación utilizando la luz UV y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante, finalmente se evaluaron los resultados obtenidos en el laboratorio con la prueba de COT (Carbono Orgánico Total) para determinar el grado de remoción del compuesto.

2.1. Pruebas del Reactor

El reactor foto-oxidativo se puede observar en la figura 1.

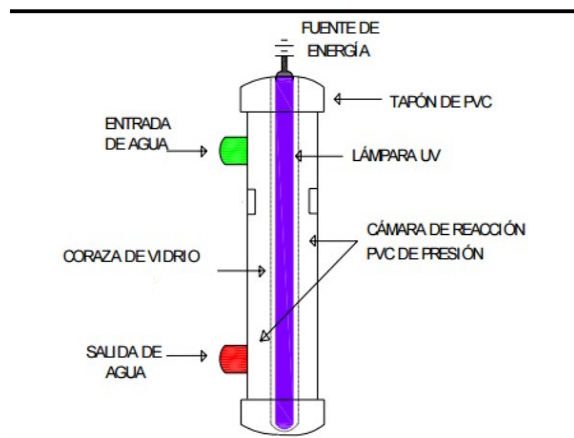


Figura 1. Corte longitudinal del reactor foto-oxidativo [9].

Este dispositivo consiste en una cámara de reacción cilíndrica de PVC de 72 cm cerrada en sus extremos por dos tapones de PVC de 4" cada uno, en el exterior cuenta con dos tubos de PVC de $\frac{1}{4}$ " y $\frac{1}{2}$ " para la entrada y salida del agua; en su interior se encuentra una coraza de vidrio en forma tubular de 1" de diámetro la cual protege la lámpara UV germicida de mercurio (longitud de onda de 254nm) y al balastro (modelo T8 para lámparas fluorescentes de 110 a 127 Voltios, 160 Hz de frecuencia y 40 W) del agua que pasa a través del reactor. Para la re-circulación se instalaron mangueras transparentes para la entrada y salida del reactor las cuales llegan a un tanque de plástico con una capacidad de 9 L que en su interior contiene la bomba sumergible

referencia HJ1181, 110 V, 60 Hz, 22 W, altura máx. 1,6 m y un caudal máx. de $1000 \frac{L}{h}$.

Para realizar los ensayos de laboratorio con el antiparasitario se siguieron los siguientes pasos:

1. Se verificó que la cámara de reacción y el tanque se encontraran limpios y que la lámpara funcionara correctamente.
2. Se llenó el tanque con 6L de agua desionizada.
3. Se agregó la cantidad de producto necesaria a trabajar.
4. Se tomó la muestra inicial.
5. Se cerró el tanque y se conectó la bomba y la lámpara para que empezara a funcionar el sistema.
6. A las dos horas se apagó, se tomó muestra, se agregaron 5 mL de H_2O_2 y se prendió de nuevo.
7. Se repitió el último paso hasta completar 40 mL de oxidante en total.
8. Cuando se obtuvieron todas las muestras de los ensayos, estas se llevaron al laboratorio y se les realizó la prueba de COT para evidenciar la disminución del contaminante.

El esquema del reactor foto-oxidativo conectado en su totalidad, se evidencia en la figura 2.

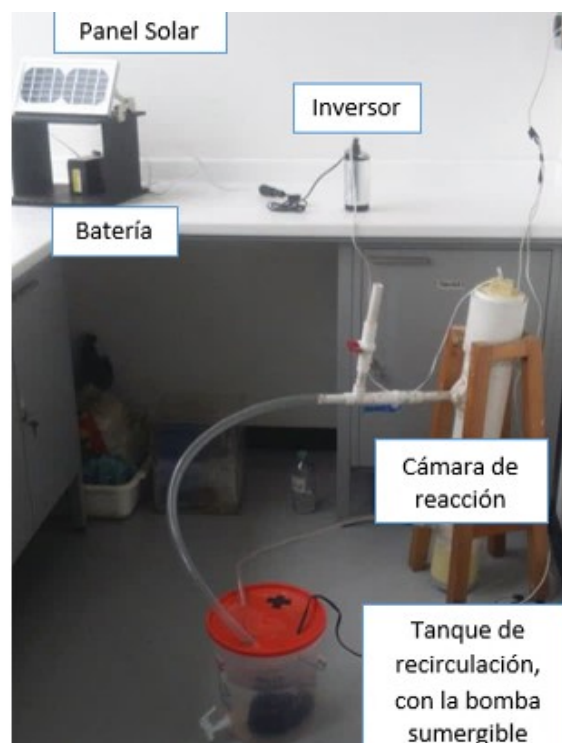
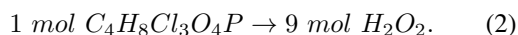
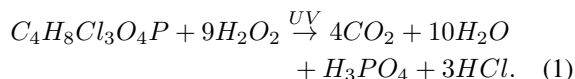


Figura 2. Conexión general del reactor foto-oxidativo.

2.2. Muestra de Sintética

En las ecuaciones 1 y 2 se presenta la reacción entre el Triclorfon y el peróxido de hidrógeno como oxidante, obteniendo como resultado que si se llega a una mineralización en condiciones ideales para 1 mol de Triclorfon sería necesario agregar 9 moles de oxidante.



Para realizar la muestra sintética se tomó el antiparasitario que contenía Triclorfon y se siguieron las indicaciones del producto, bañando a un perro de 38 kg para determinar la cantidad de agua gastada en remover el producto del animal.

La dosis aplicada según la etiqueta fue 15 g del producto comercial en 1,5 L de agua, esta solución se le suministró externamente al animal y según las indicaciones de los veterinarios que respondieron las encuestas previamente realizadas se dejó actuar por 10 minutos. Posterior a ello se retiró lo que quedó del producto en el cuerpo del animal; para esto se consumieron 12 L de agua adicionales.

Con estos datos se realizaron los respectivos cálculos para identificar la cantidad de Triclorfon requerida para el tanque del reactor foto-oxidativo con una capacidad máxima de 6 L de agua, llegando a una concentración de 1080 mg/L y una cantidad de masa a agregar en el tanque de 7g de producto.

2.3. Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno H_2O_2 es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno [10] lo que facilita la formación de radicales hidroxilo y aumentando sus propiedades oxidativas de la materia orgánica presente en el Triclorfon con estructura química de organofosforado, haciendo que los radicales libres reaccionen rápidamente con otras sustancias, mientras que se forman nuevos radicales y se lleva a cabo una reacción en cadena permitiendo la reducción total o parcial del compuesto. A continuación, se presenta la ficha técnica del oxidante

Aspecto físico	Líquido, incoloro
H_2O_2	50 %
pH	1.4 Unidades
Densidad	1.245 $\frac{g}{cm^3}$
Punto de fusión	-52° C
Punto de ebullición	115°C
Punto de ignición	No inflamable
Solubilidad	Miscible con el agua
Peso molecular	34.02 $\frac{g}{mol}$
Gravedad específica a 20°C	1.195 – 1.198
Especificaciones microbiológicas	No aplica
Especificaciones demetales pesados	No aplica
Datos nutricionales	No aplica

Tabla 1: Ficha técnica del Peróxido de Hidrógeno H_2O_2 [11].

2.4. Prueba de medición TOC

El TOC es un parámetro significativo que se ha seleccionado para representar la materia orgánica contaminante en algunos estudios [12]. Debido a su complejidad, la materia orgánica se mide comúnmente indirectamente como carbono orgánico total (TOC) determinada por un número de métodos. El método a trabajar en este estudio es el Method 10129 HACH, low range 0–20 $\frac{mg}{l}$, organic carbón total.

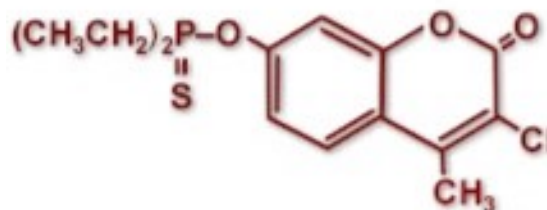


Figura 3. Estructura química del Triclorfon [13].

Este es uno de los parámetros en el estudio de la contaminación del agua por compuestos orgánicos, dado que incluye todos los compuestos de carbono en una sola masa, está definido exactamente y es una cantidad absoluta [14]. De este modo, puede

determinarse directamente ya que es una herramienta de evaluación importante, que utiliza principalmente ecuaciones empíricas [15].

Según [16], el análisis de TOC es adecuado para determinar el contenido de materia orgánica, debido a que toma en cuenta todos los diferentes estados de oxidación. Además este análisis proporciona una valoración puntual de los compuestos orgánicos totales que se encuentran en una muestra de agua, ya sea potable o residual en comparación con la DBO o DQO, sin producir residuos tóxicos analíticos [17]. El TOC se puede cuantificar midiendo el CO_2 que se genera al momento de oxidar los compuestos orgánicos; por lo tanto, el análisis de TOC excluye los compuestos de carbono inorgánico con el fin de obtener resultados más precisos de la contaminación orgánica presente en el agua analizada [18].

3. Resultados y análisis

En la figura 4 se observa que la eficiencia de remoción presenta una relación de tipo exponencial entre el peróxido de hidrógeno y la eficiencia de remoción, es decir, entre más volumen de peróxido se agregue mayor es el porcentaje de eficiencia de remoción del proceso. Sin embargo, si se quiere comprobar el comportamiento de las moléculas es necesario hacer un estudio con HPLC (cromatografía líquida) en donde se evidencie que el peróxido de hidrógeno absorbe la luz UV generando un rompimiento de las moléculas, permitiendo así que la materia orgánica presente en la muestra se oxide.

Concentración Antiparasitario ($\frac{mg}{L}$)	COT ($\frac{mg}{L}$)	DQO ($\frac{mg}{L}$)
1127.04	697	570
988.47	611	498
641.27	397	317
554.28	343	272
210.17	130	93
150.12	93	62
92.96	58	33
44.46	28	7

Tabla 2: Relación entre la concentración de Triclorfon con COT y DQO en $\frac{mg}{L}$.

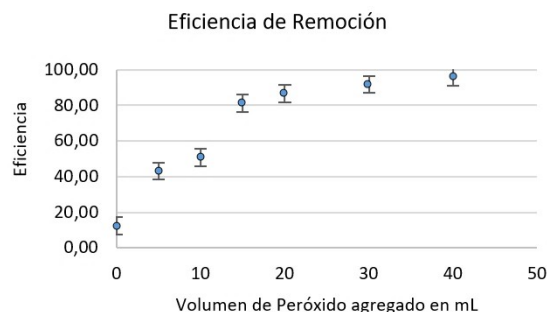


Figura 4. Eficiencia de Remoción de Triclorfon.

Por otra parte, dado que en la Resolución 631 de 2015 “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones” no está presente el valor de Carbono Orgánico Total (COT), se optó por realizar una relación entre el COT y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de tal manera que fuera posible comparar la aplicabilidad del proceso y el nivel de degradación del contaminante con la norma legal vigente. La ecuación de la recta para la relación entre DQO y COT es

$$DQO = 0,8395(COT) - 15,658DQO. \quad (3)$$

Considerando la ecuación 3, se obtienen los valores de DQO correspondientes a la concentración de antiparasitario y COT, los cuales se presentan en la tabla 2. Según el artículo 8 de la resolución 631 de 2015 [19] en donde se establecen los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales domésticas – ARD de las actividades industriales, comerciales o de servicios; y de las aguas residuales (ARD y ARnD) de los prestadores de servicio público de alcantarillado a cuerpos de agua superficial con una carga menor o igual a 625 kg/día DBO5 se tiene un máximo permisible de la DQO de 180 mg/L O_2 .

En relación a lo anterior el tratamiento con el reactor foto-oxidativo empieza a cumplir la norma legal vigente a partir de una dosis de peróxido de hidrógeno que facilita la degradación a valores inferiores de la norma, es decir, concentraciones inferiores de Triclorfon desde 210.17 mg/L. Con esto se puede indicar que la mayoría de establecimientos veterinarios no cumplen el valor mínimo establecido de DQO para vertimientos de alcantarillado a cuerpos de agua superficial.

4. Conclusiones

- Se acondicionó el reactor foto-oxidativo presente en la Universidad de La Salle con sus respectivas pruebas hidráulicas donde se determinaron fugas, reparaciones y cableado para su correcto funcionamiento.
- Se revisó la literatura existente respecto a la oxidación química y se tomaron datos relevantes como tiempo de recirculación, oxidante a trabajar y método a ejecutar para la realización de las pruebas de foto-oxidación.
- Se evidenció una reducción del 96 % de eficiencia en términos de COT para los ensayos realizados con el Triclorfon.
- Con el valor de COT obtenido, se identificó el valor de DQO correspondiente para cada concentración de Triclorfon, con el fin de determinar el cumplimiento de la resolución 631 de 2015 [19] en términos de DQO estableciendo una concentración óptima menor a 210.17 ppm de Triclorfon.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Transferencia de la Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia por brindar su apoyo económico en la realización del proyecto "Aplicación de técnicas de oxidación química para la gestión ambiental en el manejo de vertimientos de interés sanitario generados en clínicas y prácticas académicas veterinarias" ya que de éste se realizaron las pruebas presentadas en el presente artículo.

Referencias

- [1] J. Monteagudo, A. Durán, R. González, and A. Expósito, "In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, uv light, Fe₂₊ ions, and H₂O₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 120–129, 176–177, 2015.
- [2] J. Lemaire, M. Bués, T. Kabeche, K. Hanna, and M.-O. Simonnot, "Oxidant selection to treat an aged pah contaminated soil by in situ chemical oxidation," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 1261–1268, 2013.
- [3] D. Deng, X. Lin, J. Ou, Z. Wang, S. Li, M. Deng, and Y. Shu, "Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate," *Chemical Engineering Journal*, vol. 265, pp. 176–183, 2015.
- [4] P. C. Fung, Q. Huang, S. M. Tsui, and C. S. Poon, "Tratability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by uv/us system combined with hydrogen peroxide," *Water Technology*, vol. 40, pp. 153–160, 1999.
- [5] Bayer, "Bayer: Science for a better life." Available, Octubre 2013. http://www.bayerandina.com/negocios/ah/animal_produccion_neguvon.htm.
- [6] E. E. and M. B., "Effect of neguvon and nuvan treatment on crabs (cancer pagurus, c. maenas), lobster (homarus gammarus) and blue mussel (mytilus edulis)," *Aquaculture*, pp. 165–168, 1987.
- [7] J. Thomaz, N. Martins, D. Monteiro, F. Rantin, and A. Kalinin, "Cardio-respiratory function and oxidative stress biomarkers in nile tilapia exposed to the organophosphate insecticide trichlorfon (neguvon)," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72, pp. 1413–1424, 2009.
- [8] G. A. M. Méndez, R. A. C. Novoa, Á. E. C. Rubio, and I. S. R. Barragán, "Efectos toxicológicos generados por la exposición a triclorfón en un modelo inducido experimentalmente en cachama blanca (*Piaractus brachyomus*)," *Revista CES*, vol. 9, no. 2, pp. 190–202, 2014.
- [9] D. R. C. Alarcón and J. E. M. Fuentes, "Evaluación a nivel de laboratorio de un sistema de remoción fotocatalítico de tensoactivos aniónicos." Bogotá, Cundinamarca, 2006.
- [10] A. M. O. Socha and D. K. P. Báez, "Evaluación a nivel laboratorio de un sistema de oxidación fotocatalítica heterogénea para la degradación de un colorante reactivo usado en la industria textil," tech. rep., Universidad de la Salle, Bogotá, 2010.
- [11] C. S.A.S, "Insumos y tecnología para la industria alimentaria." Available, Julio 2013. <http://www.cimpaltda.com/modulo/quimicos/peroxido%20de%20hidrogeno50%20tecnico.pdf>.
- [12] J. A. S. Tsuneda, Y. Inoue, and Y. Hashimoto, "Modelo cinético para la respuesta dinámica de trifásico reactor de biopelícula de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas residuales," *Biochem. Ing.*, pp. 31–37, 2002.
- [13] Parasitipedia.net, "Parásitos del ganado, caballos, perros y gatos: Biología y control." Available, Enero 2016. http://parasitipedia.net/index.php?option=com_content&view=article&id=376&Itemid=453.
- [14] L. P. A. AG, "Toc analysis," 2011. <https://www.lar.com/es/productos/analisis-de-cot.html>.
- [15] M. Tan, X. Song, X. Yang, and Q. Wu, "Support-vector-regression machine technology for total organic carbon content prediction from wireline logs in organic shale: A comparative study," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, pp. 792–802, 2015.
- [16] APHA, *Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales*. Washington, DC, 1998.
- [17] D. Dubber and N. Gray, "Replacement of chemical oxygen demand (cod) with total organic carbon (toc) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste," *J. Environmental Sci. Health A*, 45 (12), pp. 1595–1600, 2010.
- [18] C. F. B. Lecompte, M. Mehrvar, and E. Q. nones – Bolaños, "Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H₂O₂ processes," *Journal of Environmental Management*, vol. 134, pp. 145–152, 2015.
- [19] "Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, resolución 0631," 2015. http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/dl-res_631_marz_2015.pdf.