

DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA CON ÓXIDO DE HIERRO (III) SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO

¹Leadina Sánchez B, ²Diana A. Posada M.

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”

¹lesanchez@unexpo.edu.ve, ²dposada@unexpo.edu.ve

RESUMEN: Los plaguicidas son sustancias que se utilizan para eliminar, reducir o repeler muchos tipos de plagas. La presencia de estos compuestos en los cuerpos de agua representa un problema a la salud pública. En este sentido, en busca de alternativas para remediar cuerpos de agua con presencia de estos compuestos se realizó la Oxidación Catalítica Húmeda con Aire (OCHA) de soluciones modelos de los plaguicidas “Dimetoato” y “Metomilo”. Se emplearon dos catalizadores, con 2,5% (en peso) de la fase activa en relación al carbón activo. La fase activa fue óxido de hierro. Las condiciones de la reacción oxidativa fueron: una presión de 14,7 psia de aire, una temperatura entre 80-85 °C, un flujo de aire de 5 L/min, un valor de pH de 11,30 y 2 gramos de catalizador por cada litro de solución contaminante. Los catalizadores se caracterizaron por Área Superficial Especifica y por Difracción de Rayos X. La evolución de la degradación de los plaguicidas se determinó mediante la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Los resultados muestran una disminución de la DQO del Dimetoato entre 57,8% y 67,2%, y una disminución de la DQO del Metomilo entre el 17,7 % y el 24,7 %, demostrando que mediante la OCHA es posible degradar a los plaguicidas Dimetoato y Metomilo en condiciones suaves de reacción.

Palabras Claves: Oxidación, degradación, catálisis, carbón activado, plaguicidas.

PESTICIDE DEGRADATION BY CATALYTIC OXIDATION WITH IRON OXIDE (III) SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

ABSTRACT: Pesticides are substances used to eliminate, reduce or repel many types of pests. The presence of these compounds in the bodies of water poses a public health problem. In this sense, in search of alternatives to remedy water bodies in the presence of these compounds were performed Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) in model solutions of pesticides "Dimethoate" and "Methomyl." Two catalysts were used, with 2,5% (w/w) of the active phase on the activated carbon. The active phase was iron oxide. The oxidative reaction conditions were: an air pressure of 14,7 psi, a temperature between 80-85 ° C, air flow of 5 L/min, a pH value of 11,30 and 2 grams of catalyst per liter of solution contamination. The catalysts were characterized by specific surface area and X-ray diffraction. The evolution of the degradation of pesticides was determined by chemical oxygen demand (COD). The results show a decrease in COD of Dimethoate between 57.8% and 67,2%, and a COD reduction of between 17,7% Methomyl and 24,7%, demonstrating that by CWAO is possible to oxidize to pesticides Dimethoate and Methomyl in gentle reaction.

Keywords: Oxidation, degradation, catalysis, activated carbon, pesticides.

NOMENCLATURA

MM	Masa Molar, g mol ⁻¹
S	Solubilidad en agua, g L ⁻¹
K _{OC}	Coeficiente de adsorción en el suelo
Fe/CA	Catalizador de oxido de hierro (III) soportado en carbon activo (2,5% p/p)
Fe/CAS	Catalizador de oxido de hierro (III) soportado en carbon activo tratado con acido sulfúrico (2,5% p/p)

1. INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias que se emplean para el control de las plagas; insectos, ácaros, roedores y otras especies indeseables de plantas y animales que son perjudiciales para el hombre o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, y productos agrícolas, entre otras. La contaminación de los cuerpos de agua por plaguicidas puede ocurrir por varias razones; por la descarga de residuos industriales durante el proceso de producción, por la descarga de las aguas del lavado de equipos, por su aplicación directa al agua (intencional o accidentalmente) y por las aplicaciones aéreas en superficies cercanas a los ríos, lagos, entre otros. En tal sentido, estas sustancias ingresan como componente no natural en el ciclo del agua [1]. Es decir, que el uso descontrolado o indiscriminado de estas sustancias están asociadas a la contaminación del aire, suelo y agua, y por otro lado, están asociadas a fenómenos de disrupción endocrina, alteraciones inmunológicas, malformaciones congénitas, enfermedades respiratorias, neurológicas y cancerígenas en el ser humano [2].

En concordancia con lo anterior, se puede decir que en Venezuela, se han detectado en cuerpos de aguas naturales plaguicidas organofosforados, entre éstos el plaguicida *Dimetoato* (el cual es uno de los plaguicidas oxidados en este trabajo, y también es de uso común en el Valle de Quíbor del Estado Lara), el cual se encontraba en el 89% de las muestras de agua analizadas en niveles de concentración comprendidos entre 0,3-16,5 µg/L [3]. Este trabajo de investigación se trazó como objetivo evaluar la degradación de plaguicidas en soluciones acuosas a escala de laboratorio mediante oxidación catalítica con aire empleando catalizadores de óxidos metálicos soportados en carbón activado con la finalidad de presentar alternativas para remediar cuerpos de agua con presencia de estos compuestos.

1.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA HÚMEDA CON AIRE (OCHA)

Es un proceso desarrollado a partir de la Oxidación Húmeda con Aire (OHA) donde se emplea un catalizador estable y activo. El efecto del catalizador es promover que la DQO disminuya en un grado mucho mayor que en el proceso OHA en condiciones comparables de temperatura y presión, o también disminuir el tiempo de residencia. La OCHA permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en agua a presión moderada (en cualquier caso superior a la presión de vapor del agua y en general en el rango 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99%: el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante a eliminar [4].

2. DESARROLLO

2.1. Materiales

2.1.1. Los plaguicidas

Los plaguicidas utilizados se encontraban disponibles comercialmente (grado técnico), y cuyas características son: para el Dimetoato (MM=229,28; S= 25 (21°C); Koc = 20) y para el Metomilo (MM= 162,21; S= 58 (25 °C); Koc = 72). Estos plaguicidas presentan un bajo coeficiente de adsorción y son muy solubles en agua; lo que indica que el plaguicida no va a ser retenido por el suelo y debido a su alta solubilidad el compuesto podrá ser transportado a los cuerpos de agua naturales. Además, son ampliamente utilizados en la depresión del Valle de Quíbor del Estado Lara de nuestro país. La Figura N° 1 muestra las estructuras moleculares de los plaguicidas.

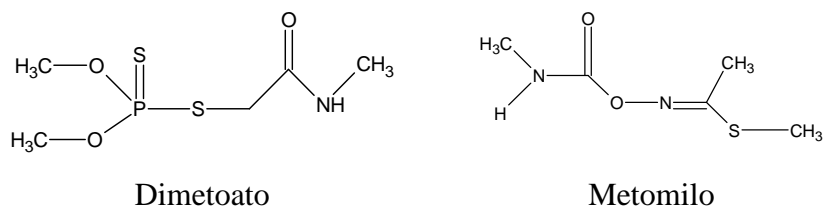


FIGURA N° 1. Estructuras moleculares de los plaguicidas.

2.1.2. El Carbón activo

Como soporte catalítico se empleó el carbón venezolano V-100. Este CA al ser de fabricación nacional es de fácil adquisición. Según los análisis de caracterización, éste material posee propiedades superficiales que lo clasifican como un sólido microporoso.

2.2. Procedimiento Experimental

2.2.1. Preparación del Soporte CA

Se tomó el carbón activo y se trituró hasta obtener un diámetro de partícula entre 500-1000 μm . Luego el CA triturado se lavó con agua bidestilada hasta que las aguas de lavado fuesen claras. Posteriormente se secó en la estufa a 135°C por 2 horas y más tarde en la mufla a 350°C por 4 horas. Las características del carbón V-100 se detallan más adelante en las secciones 3.1.1 y 3.1.2.

2.2.2. Preparación del Soporte CAS

Luego de realizar el procedimiento descrito en el inciso anterior, se sometió al CA a un tratamiento con ácido sulfúrico. Este tratamiento consistió en colocar a ebullición la muestra de CA durante 1 hora en ácido sulfúrico al 96% en una proporción de ácido a CA de 9:1. Posteriormente se lavó el CA con agua destilada hasta obtener un pH neutro. Se secó durante la noche en la estufa a 105°C.

2.2.3. Preparación de los catalizadores: Óxido de Hierro (III) soportado en Carbón Activado (Fe/CA) y Óxido de Hierro (III) soportado en Carbón Activado tratado con ácido sulfúrico (Fe/CAS).

Para preparar los catalizadores se pesó la cantidad de Nitrato de Hierro (III) nonahidratado (99% de pureza, Merck) requerida para obtener un 2,5% en peso en proporción al soporte catalítico (CA o CAS). La sal fue disuelta en la mínima cantidad de agua destilada para cubrir el soporte. Esta mezcla heterogénea se dejó reposar toda la noche a temperatura ambiente de forma que el sobrenadante se evaporará lentamente. De ser necesario, sí al siguiente día, aún existía sobrenadante, éste se calentó entre 50-60°C para terminar de

evaporar el solvente. Posteriormente el CA impregnado con la sal de hierro se llevó a la mufla a 300°C durante 4 horas.

2.2.4. Condiciones experimentales para evaluar la OCHA de las soluciones modelos de Dimetoato y Metomilo

Para la reacción de oxidación se empleó un reactor por lotes o cargas (discontinuo) de una capacidad de 5 L, el cual estaba conectado a un compresor de aire, provisto de un agitador, y de controladores de flujo y temperatura. En este reactor se colocó la solución acuosa del plaguicida contaminante (previamente alcalizada con Hidróxido de Sodio hasta obtener un valor de pH igual a 11,30) y el catalizador. Cuando en el reactor se llegó a la temperatura deseada se registró éste tiempo como el tiempo cero (0) de reacción y en ese momento se comenzó a pasar aire (medio oxidante).

Es pertinente mencionar, que, con la finalidad de poder hacer un análisis comparativo de la actividad y efectividad de los catalizadores empleados en esta investigación, en todas las reacciones de oxidación se utilizaron las mismas condiciones de operación. Estas condiciones se muestran en la tabla N° 1.

TABLA N° 1. Condiciones de operación para las oxidaciones de los plaguicidas

Parámetros	Valor/rango
Concentración inicial del plaguicida (mg/L)	290-300
Volumen de reacción (L)	2
Temperatura (°C)	80-85
Masa del catalizador (g)	4
Masa de la fase activa (% p/p)	2,5
Diámetro de partículas (µm)	500-1000
Presión de aire (lb/pulg ²)	14,7
Flujo de aire (L/min)	5
pH de la solución	11,30

2.2.5. Caracterización de los catalizadores

2.2.5.1. Caracterización Estructural (DRX)

Las medidas de Difracción de Rayos X de los sólidos en polvo se realizaron en el Laboratorio de DRX del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). El equipo utilizado fue un difractómetro de Rayos X Policristal XRD 3000 P Seifert, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre ($1,5406 \text{ \AA}$) con filtro de níquel.

Los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 5° y 90° con paso de barrido de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ y tiempo de acumulación de 5 s.

2.2.5.2. Caracterización Textural (ASE)

Este análisis fue realizado en el laboratorio de Fisicoquímica de Superficie del Centro de Química del IVIC. Se realizaron las medidas de ASE en m^2/g por triplicado en un equipo marca Quantachrome, modelo Quantasorb.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los soportes catalíticos: Carbón Activado (CA) y del Carbón Activado Tratado con Acido Sulfúrico (CAS)

3.1.1. Caracterización Textural (ASE)

Para la caracterización textural del carbón activo se realizaron análisis de área superficial específica (ASE), isoterma de adsorción y cenizas. La figura N° 2 muestra la isoterma de adsorción del carbón activo V-100, empleado como soporte catalítico. En esta figura se muestra una *isoterma tipo I*, la cual se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas, y es característica de los sólidos microporosos.

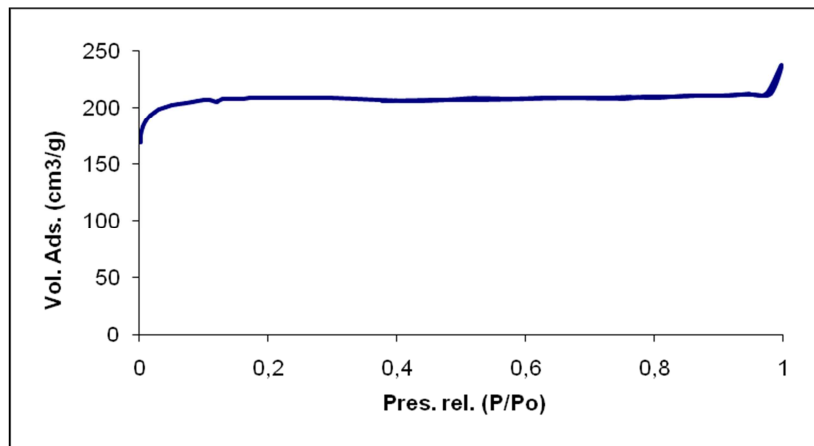


FIGURA N° 2. Isoterma de Adsorción del carbón activado V-100

En la tabla N° 2 se muestran los valores de área superficial (ASE) para CA y para el CAS, así como también el resultado del análisis de cenizas del CA. Para la medición del ASE se empleó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

TABLA N° 2. Propiedades de textura del CA y CAS

Carbón	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (nm)	% Cenizas
CA	538,5	0,3363	2,4987	7,82
CAS	496,2	0,2790	2,2497	---

En la tabla, se puede observar que tanto el ASE como el volumen de poro experimentan una reducción. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por [5,6], quienes oxidaron un carbón activo comercial empleando un ácido mineral con el fin de introducir varios grupos funcionales superficiales. Los autores aportaron que si bien es cierto que ocurre una reducción del ASE como el volumen de poro; también es cierto que la superficie del carbón adquiere un carácter ácido, proporcionándole mayor número de grupos funcionales como ácidos carboxílicos, lactonas, entre otros. Por otra parte, someter a un CA a un tratamiento ácido favorece la impregnación de la fase activa, y por consiguiente mejorar la actividad catalítica del sólido [7].

3.1.2. Caracterización Estructural (DRX)

El difractograma del soporte catalítico se muestra en la figura N° 3. En éste se aprecian las señales características del grafito, en primer lugar se tiene la señal que aparece alrededor de los 24,83° comprende el pico correspondiente a la familia de planos (002), en torno a los 43,11° aparece la flexión de la familia de planos (10) [8]. Lo ancho de las señales es característico de materiales carbonosos amorfos y desordenados [9]. Es pertinente mencionar que la presencia de la señal a 26,63° corresponde con la reflexión más intensa del cuarzo [8].

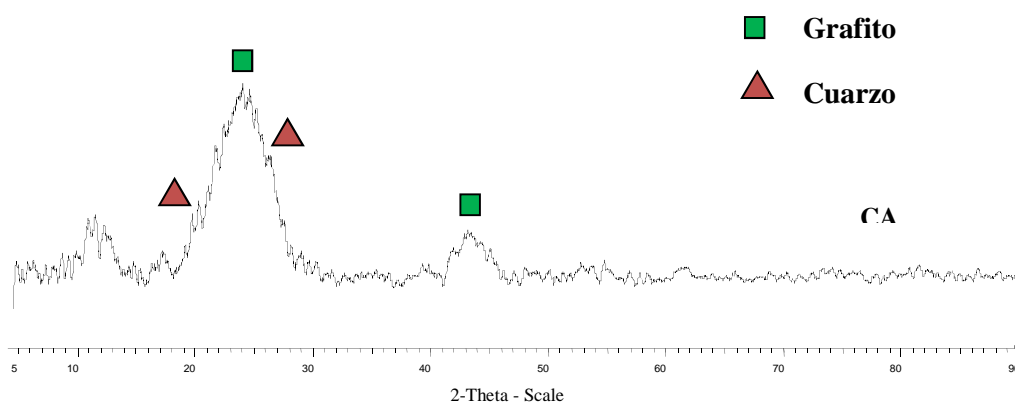


FIGURA N° 3. Difractograma de Rayos X del CA (fresco)

En otro orden de ideas, el porcentaje de cenizas cuantificado en el CA fue el de 7,82%. Este valor es congruente con la naturaleza del mismo, puesto que proviene de las conchas de coco [7]. El contenido de cenizas comprende; silicatos, calcio, aluminosilicatos, magnesio, hierro, óxido de sodio y óxido de potasio, los cuales son importantes ya que intervienen en procesos de adsorción, modificando la interacción entre el adsorbato y la superficie del CA.

3.2. Caracterización de los catalizadores (Fe/CA y Fe/CAS)

3.2.1. Caracterización Textural (ASE)

En la tabla N° 3 se muestran los valores de las ASE de los catalizadores empleados para degradar a los plaguicidas Dimetoato (D) y Metomilo (M), así como también los valores de concentración de Hierro (III) determinados en la solución después de la reacción oxidativa.

TABLA N° 3. Valores de ASE para los catalizadores frescos y usados en la oxidación de los plaguicidas Dimetoato (D) y Metomilo (M), y concentración de la fase activa (Fe^{3+}) cuantificada en la solución después de la OCHA.

Catalizador	ASE (m^2/g) (Frescos)	ASE (m^2/g) (Usados)		[Fase activa en solución] (ppm)
Fe/CA	475,0	Fe/CAU (M) ^a	542,6	9,470 (Fe^{3+})
		Fe/CAU (D) ^b	542,7	8,941 (Fe^{3+})
Fe/CAS	470,3	Fe/CASU(M) ^a	456,3	0,631 (Fe^{3+})
		Fe/CASU(D) ^b	368,8	0,578 (Fe^{3+})

^{a)} Usado en la OCHA del Metomilo, ^{b)} Usado en la OCHA del Dimetoato.

Ahora, en cuanto al **catalizador Fe/CA**, puede observarse que el ASE de éste catalizador fue de $475,0 \text{ m}^2/\text{g}$, y luego de la OCHA de los plaguicidas, el valor de ASE fue de $542,7 \text{ m}^2/\text{g}$ y $542,6 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se oxidó el Dimetoato y el Metomilo, respectivamente. Es decir, que luego de la reacción de oxidación el área superficial del catalizador Fe/CA resultó ser prácticamente la misma área del soporte (CA) antes de ser impregnado con hierro (la cual fue de $538,5 \text{ m}^2/\text{g}$). Lo anterior sugirió que la fase activa pudo desorberse del soporte, y por ende, debía estar en la solución. De tal manera, se realizó un análisis de absorción atómica (AA) para determinar y cuantificar la concentración de hierro (III) en la solución. El resultado fue el siguiente; para la solución resultante de la OCHA del Dimetoato se cuantificó una concentración de hierro (III) de 9,470 ppm, mientras que para la solución resultante de la OCHA del Metomilo se cuantificó una concentración de hierro (III) de 8,941 ppm (ver tabla N° 3). Lo anterior indica que luego de la OCHA, la concentración de la especie activa en el soporte disminuye, lo cual puede ser responsable de la atenuación de la actividad del mismo en la oxidación de los plaguicidas.

En cuanto a la **especie catalítica Fe/CAS**, puede decirse que el valor de ASE para éste catalizador fresco fue de $470,3 \text{ m}^2/\text{g}$, y luego de las reacciones de oxidación su área superficial disminuye hasta $456,3 \text{ m}^2/\text{g}$ para el catalizador usado en la OCHA del Metomilo, mientras que el área superficial del catalizador usado en la OCHA del Dimetoato fue de $368,8 \text{ m}^2/\text{g}$. De la misma forma que en los casos anteriores se realizó un análisis de AA para determinar la concentración de hierro en las soluciones resultantes de la OCHA de los plaguicidas en estudio, y se determinó una concentración de 0,631 ppm de hierro (III) en la solución de Metomilo, mientras que para la solución de Dimetoato se cuantificó una

concentración de 0,578 ppm de hierro (III) (ver tabla N° 3). El resultado anterior indicó que la fijación del hierro en el soporte tratado con ácido sulfúrico fue más efectiva.

3.2.2. Caracterización Estructural (DRX)

El difractograma del **catalizador Fe/CA** se muestra en la figura N° 4, en el cual se aprecian nuevamente las señales características al CA (antes discutidas), con excepción de la señal a 26,63° (característica del cuarzo) que no se aprecia bien en la imagen. Sin embargo, la señal a 20,86° es también propia del cuarzo, y también las reflexiones para el Fe₂O₃ aparecen a 33,11°; 35,67° y a 40,43°, con un 26,9; 39,6 y 19,6 % de intensidad (respecto a la señal en 25,05°, correspondiente a la señal del grafito) y son coherentes con las señales reportadas por [7,10,11].

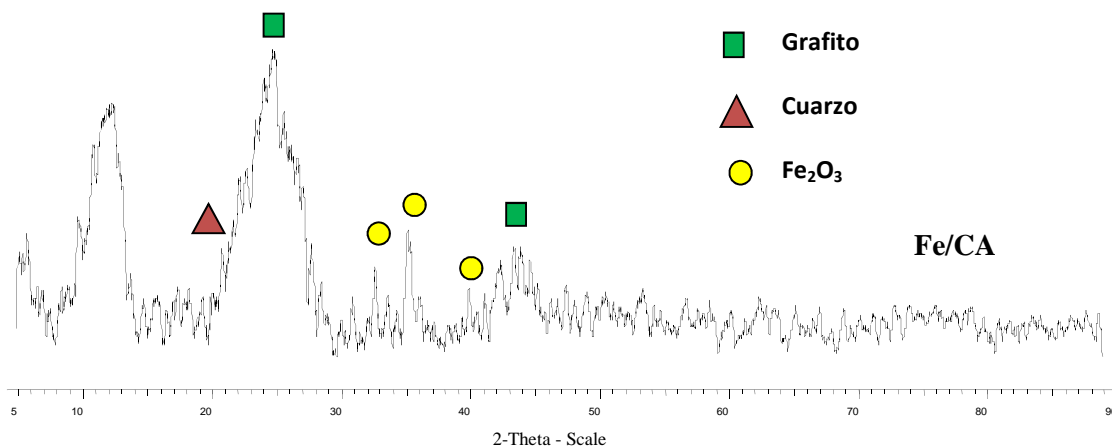


FIGURA N° 4. Difractograma de rayos X del catalizador Fe/CA.

En la figura N° 5 se muestra el difractograma del sistema Fe/CAS, en donde se aprecian las señales correspondientes al cuarzo en 20,8° y 26,6°. Las señales que muestran la presencia de la fase Fe₂O₃, aparecen en 33,2°; 35,6° y 40,7°, con intensidades del 31,9; 33,3 y 24,7%, respectivamente (respecto a la señal más intensa del grafito entre 25-26°).

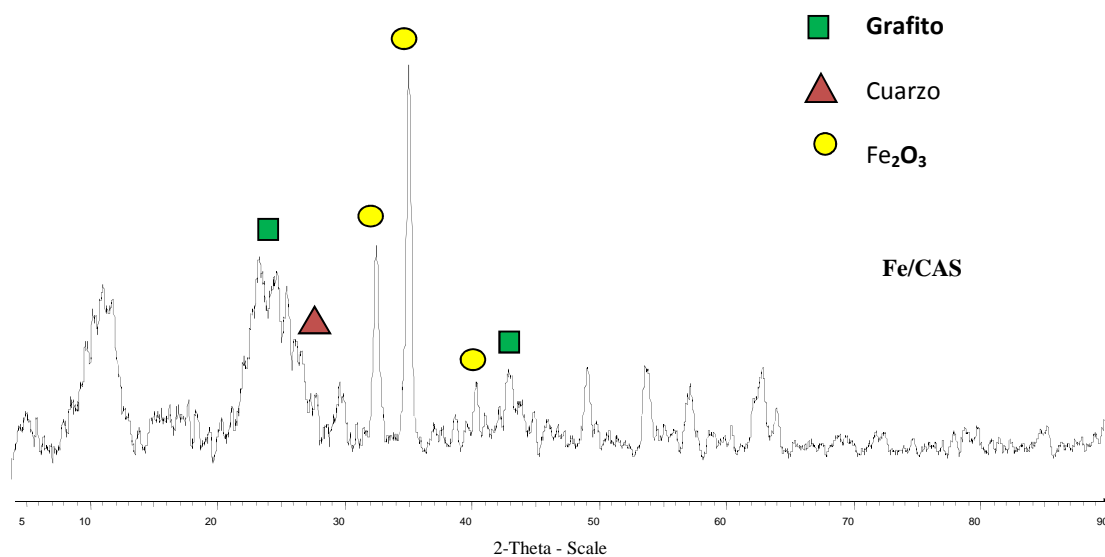


FIGURA N° 5. Difractograma de rayos X del catalizador Fe/CAS.

3.3. Oxidación de las soluciones modelos de los plaguicidas con los diferentes sistemas catalíticos

3.3.1. OCHA del Dimetoato y Metomilo con el catalizador Fe/CA

Para el caso del *Dimetoato*, puede notarse (figura N° 6) como la conversión de la DQO aumenta progresivamente en función del tiempo, hasta estabilizarse, logrando una conversión final (120 minutos) de **57,8%**. Para el *Metomilo* se alcanzó una conversión del **17,7%** en el tiempo final de la reacción oxidativa. En este sentido, para el caso del Metomilo se logra una menor conversión, lo cual indica que este plaguicida es más difícil de degradar que el Dimetoato. De las discrepancias en los valores de conversión obtenidos para los dos plaguicidas, se tiene que; tanto el Dimetoato como el Metomilo son estables en medio ácido, por lo cual las soluciones de estos insecticidas fueron alcalizadas antes de ser sometidas a la OCHA. El pH inicial de las soluciones (de ambos plaguicidas) fue de 11,30 (alcalino), luego se ajustaron el resto de los parámetros de la OCHA (presión de aire, temperatura, entre otros) y se llevó a cabo la OCHA. Luego de las 2 horas de reacción, se procedió a medir el pH de las soluciones resultantes. Para el caso del *Dimetoato*, el pH del medio se mantuvo prácticamente constante (pH=10,89), lo cual favorece la degradación del insecticida organofosforado. Por otro lado, el pH de la solución resultante de la OCHA del *Metomilo* al final de la reacción fue de 6,88; siendo éste un medio ácido en donde el insecticida carbamato es estable, y por ende, la conversión de la degradación oxidativa no puede incrementar. De este resultado se entiende

que a medida que la reacción catalítica se lleva a cabo se forman productos de degradación que en un principio neutralizan el pH del medio y luego acidifican la solución hasta obtener un valor de pH de 6,88. Para poder asegurar la formación de un producto (o un intermediario) de degradación ácido habría que utilizar una técnica analítica (como cromatografía de gases) que permita identificar la existencia (o formación) de ésta sustancia durante la OCHA. Sin embargo, esto no fue posible, ya que no se contaba con el equipo.

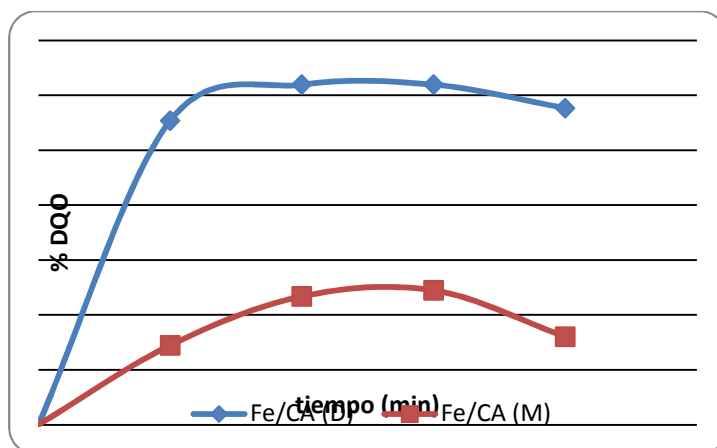


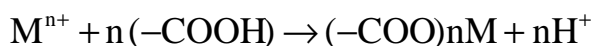
FIGURA N° 6. Conversión de la DQO de los Plaguicidas Dimetoato (D) y Metomilo (M) con el catalizador Fe/CA.

Por otro lado, en la figura N° 6 también se observa que la reacción oxidativa se estabiliza hasta el minuto 90, lo cual puede notarse por el porcentaje de remoción. Sin embargo, a partir de este tiempo comienza una disminución del porcentaje de oxidación; las razones de este comportamiento podrían estar ligadas a los procesos de desactivación que sufren los catalizadores, siendo estos originados por: acumulación de residuos, destrucción de la superficie porosa, lixiviación de la fase activa, entre otros [12]. En la presente investigación, se realizaron experimentos de lixiviación para determinar la estabilidad de la fase activa del catalizador, mostrándose en la tabla N° 3 y, los cuales indican que en efecto la fase activa pasa a la solución, propiciando o contribuyendo a la desactivación del catalizador y con ello la disminución del porcentaje de oxidación.

Ahora bien, en busca mejorar la actividad y la estabilidad del catalizador, se procede a realizar un tratamiento al soporte con ácido sulfúrico, lo cual según lo reportado por [6-8, 13], le proporciona al CA mayores propiedades superficiales y texturales. De tal manera, la OCHA de los plaguicidas Dimetoato y Metomilo se realizó con el catalizador Fe/CAS, y los resultados se muestran a continuación.

3.3.2. OCHA del Dimetoato y Metomilo con el catalizador Fe/CAS

Como es de notar (figura N° 7) el catalizador Fe/CAS resultó ser mas activo y estable que la especie catalítica Fe/CA. Para el caso específico del **Dimetoato** la conversión aumentó de 57,8% (con Fe/CA) a **67,2%** (con Fe/CAS), mientras que el **Metomilo** la conversión aumentó de 17,7% (con Fe/CA) a **24,7%** (con Fe/CAS), lo cual se debe a la oxidación de la superficie del carbón (con el ácido sulfúrico) y por consiguiente se aumenta el número de grupos ácidos (fenólicos, carboxílicos y lactonas). El incremento de los grupos ácidos favorece la impregnación efectiva de la especie activa (Fe). Lo anterior tiene su fundamento en las propiedades de intercambio iónico entre el metal activo y los grupos ácidos del material carbonaceo; es decir, los electrones de no enlace de los grupos ácidos de la superficie del carbón actúan como ácidos de Lewis; donan electrones a la especie activa metálica (Fe^{3+}), y de tal manera se favorece la adsorción, según la reacción:



En el mismo orden de ideas, la oxidación de la superficie del CA mejora la distribución del Fe en el carbón, lo cual se traduce en que el hierro se distribuye más y mejor en CA modificados con ácidos que en CA no modificados. Lo anterior tiene su basamento en que la especie activa (Fe) se encontraba en la misma proporción (2,5% p/p) en las especies catalíticas Fe/CA y Fe/CAS, y fue precisamente en ésta última que se obtuvo el mejor resultado de conversión. En otras palabras, el resultado parece indicar que no sólo el contenido de hierro es necesario para mostrar actividad catalítica, sino que también es preciso que la especie activa (Fe) esté disponible para actuar como catalizador. En el mismo sentido, en la tabla N° 3, se muestran los valores de hierro (III) que se determinaron en las soluciones resultantes de la OCHA. En esta tabla puede constatarse que la cantidad de especie activa que se desorbe del CAS es menor a la cantidad que se desorbe de CA; es decir, el tratamiento con ácido sulfúrico del soporte trae consigo una mejor fijación de la especie activa. El análisis anterior esta vinculado al realizado por [7].

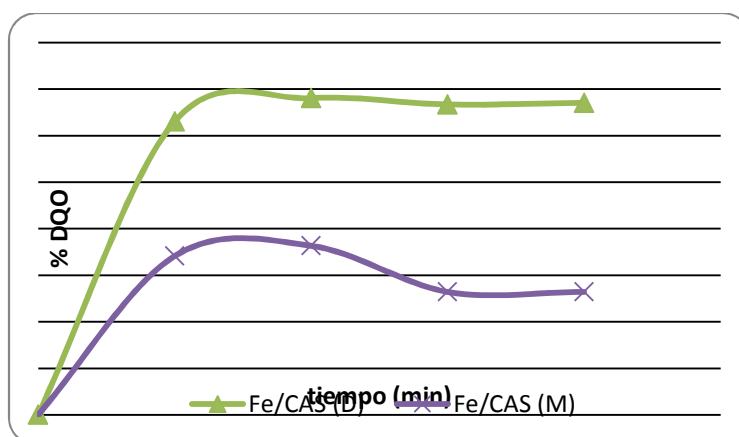


FIGURA N° 7. Conversión de la DQO de los Plaguicidas Dimetoato (D) y Metomilo (M) con el catalizador Fe/CAS.

Ahora, debido a que en el sistema Fe/CAS la cantidad de hierro lixiviado a la solución es mucho más pequeña que en el sistema Fe/CA, entonces la pérdida de estabilidad catalítica en el sistema Fe/CAS (a diferencia del sistema Fe/CA) puede asociarse a acumulación de residuos o destrucción de la superficie porosa [12], así como también podría estar asociada con la naturaleza microporosa del carbón activo utilizado como soporte en esta investigación, es decir, tal como se mostró en la figura N° 3, la isoterma de adsorción del soporte catalítico (CA), obedece al comportamiento de un sólido microporoso (isoterma tipo I), y aunque éstos facilitan la adsorción de la especie activa (Fe) en el CA, los mesoporos y los macroporos son extraordinariamente importantes puesto que éstos son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber en el interior de la partícula y en los microporos. En otras palabras, la poca presencia de poros de mayor tamaño conlleva a un taponamiento de poros, lo cual se traduce en que la estabilidad del catalizador disminuya. De tal manera, para incrementar la conversión en la OCHA de estos plaguicidas sería conveniente emplear un soporte con mejores propiedades superficiales o combinar varios procesos de tratamiento.

En el mismo contexto, es racional pensar que la oxidación de los plaguicidas Dimetoato y Metomilo podrían alcanzar un mejor resultado si se realizará con un PAOs como foto-fenton o con fotocatalisis. En tal sentido, en el trabajo de investigación realizado por [14] se utilizó la técnica fotocatalítica (TiO_2/UV) para degradar Metomilo y Dimetoato. Para el caso específico del Metomilo el resultado de este trabajo mostró que se alcanzó una degradación completa a los 105 minutos de iluminación (UV) y el tiempo requerido para disminuir el 80% del Carbono Orgánico Disuelto (COD) fue de 401 minutos, y mientras que el Dimetoato alcanzó una degradación completa a los 85 minutos de iluminación y el tiempo requerido para disminuir el 80% de la DQO fue de 222 minutos. Este resultado muestra una

vez más que el plaguicida Metomilo es más difícil a ser degradado que el plaguicida Dimetoato. Sin embargo, este resultado muestra la ventaja que tiene un proceso avanzado de oxidación (como la fotocatalisis) sobre un tratamiento convencional de oxidación (como la OCHA).

En síntesis, puede decirse que, al momento de elegir una técnica de oxidación química se debe realizar una selección en función de la materia orgánica a degradar, su naturaleza química y el porcentaje de conversión que se necesite, así como también los costos y la sostenibilidad. Sin embargo, y aunque los resultados se consideran favorables, hay que reconocer que el uso de la OCHA en condiciones de operación leves (menor temperatura y presión) conlleva a una disminución importante de los costos de inversión y operación. Esta técnica de oxidación se vuelve más atractiva si se combina con tratamientos fisicoquímicos o biológicos, lo cual elimina la necesidad de mineralizar completamente el contaminante del efluente líquido.

4. CONCLUSIONES

Se analizó la reactividad de los catalizadores mediante la conversión del plaguicida Dimetoato en la OCHA, en donde se obtuvieron los siguientes resultados; (a) 57,8% para el catalizador Fe/CA, (b) 67,2 % para el catalizador Fe/CAS.

Se analizó la reactividad de los catalizadores mediante la conversión del plaguicida Metomilo en la OCHA, en donde se obtuvieron los siguientes resultados; (a) 17,7 % para el catalizador Fe/CA, (b) 24,7 % para el catalizador Fe/CAS.

De la comparación de los valores de conversión (eficiencia de los catalizadores) obtenidos se tiene que el catalizador Fe/CAS fue más eficiente que el catalizador Fe/CA para oxidar a los plaguicidas en estudio.

El tratamiento del soporte con ácido sulfúrico proporciona un incremento del número de grupos ácidos superficiales, lo cual se traduce en que la impregnación del soporte con Fe sea más efectiva. En este soporte (CAS) fue mucho más estable, ya que en las soluciones resultantes de la OCHA las concentraciones determinadas de hierro (III) resultaron ser menores que cuando se utilizó Fe/CA.

Es posible degradar catalíticamente a través de la OCHA los plaguicidas Dimetoato y Metomilo en condiciones de baja severidad. Sin embargo, este tratamiento debe ir acompañado de un segundo tratamiento para lograr la mineralización total.

5. AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) por financiar el proyecto, al Laboratorio de Superficie y Catálisis del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por realizar los análisis de Área Superficial y, al Laboratorio de DRX del IVIC por realizar los análisis de DRX.

6. REFERENCIAS

- [1] Cáceres J. Evaluación Analítica y Optimización de Procesos de Oxidación Avanzada en Planta Piloto Solar. Tesis Doctoral. Almería, España, 2002. 368 p.
- [2] Carod E. Hablemos de Insecticidas Organofosforados. Medifan, VOL 12, No. 5, 2002. Pp: 333-340.
- [3] Brunetto R., Burguera M., Burguera J.L. Organophosphorus pesticide residues in some wastercourses form Mérida, Venezuela. The Science of the Total Environment, (114), 1992. Pp: 195-204.
- [4] Rodríguez A., Leton P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica de la Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), España, 2006. 136 p.
- [5] Strelko V y Malik D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. J. Colloid and Interface Science, VOL 250, No.1, 2002, Pp: 213-220.
- [6] Robles S., Silva R., García R., Ramos C., Carrizales G., Sandoval G., Castillo A. Carbón modificado como soporte para catalizadores prototipo de HDS. Rev. Mex. Ing. Quím, VOL 5, No. 3, 2006. Pp: 279-284.
- [7] Baricot M. Tailoring activated carbons as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol. Tesis Doctoral, Taragona, España. 2008. [consulta el 15/10/2010] 119 p. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8562/Baricot.pdf?sequence=1>
- [8] Rey A. Catalizadores de Hierro Soportado sobre Carbón Activo para la Oxidación Catalítica de Fenol con Peróxido de Hidrogeno. Tesis Doctoral, Madrid, España, 2010. 396 p.
- [9] Tascon J. Materiales de Carbono: estructuras y formas. Opt. Pura Apl. VOL 40, No 2, 2007. Pp: 149-159.
- [10] Millan F., Prato J., Lopez M. Retention of calcium ions by thermically modified materials from soils of San Juan de Lagunillas, Mérida, Venezuela. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, VOL 32, No 1, 2009. Pp: 48-54.
- [11] Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalyst. Applied Catalysis B: Enviromental 76, 2007. Pp: 135-145.

- [12] García, J., Castellanos, M., Uscátegui, A., Fernández, J., Pedroza, A., Daza, C. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*, Vol. 17, No 3, 2012.Pp: 18.
- [13] Quintanilla A., Menéndez N., Tornero J., Casas J.A., Rodriguez J.J. Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet oxidation of phenol: Influence on activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 81, 2008. Pp: 105-114.
- [14] Oller I. Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Tesis Doctoral, Almería, España. 2008. 303 p.