

## ESTUDIO DE CATALIZADORES Y ADSORBENTES CANDIDATOS A LA ELIMINACION DE PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS EN AGUA

L. Michelena<sup>a, b\*</sup>, M. Casella<sup>a</sup>, B. Peroni<sup>a, b</sup> M.A. Jaworski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup>Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina.  
leandromichelena@quimica.unlp.edu.ar

### Introducción

Los plaguicidas organoclorados forman parte de los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COP), conocidos por resistir la biodegradación y descomposición, por lo que pueden permanecer activos en el medioambiente durante un tiempo muy largo. La exposición a los pesticidas puede provocar tumores malignos, cáncer, abortos espontáneos, trastornos reproductivos, defectos congénitos, entre otras afecciones (Debnath y colab., 2019). La mayoría de los pesticidas no son fácilmente biodegradables, por lo que no pueden ser eliminados en las plantas convencionales de tratamiento de agua potable que solo emplean productos y métodos básicos de tratamiento. Debido a ello, actualmente es de importancia el desarrollo y diseño de métodos eficientes para la eliminación de los diferentes pesticidas, en particular los COPs, de los depósitos de aguas.

Para tratar aguas contaminadas con pesticidas se han desarrollado una gran variedad de métodos físicos, químicos y biológicos, que implican adsorción, oxidación, degradación catalítica, filtración por membrana y tratamientos biológicos (Azam y colab., 2020; Rani y colab., 2017; Vagi y colab., 2019). En particular, la adsorción se muestra como la técnica más popular para la eliminación de los COPs debido a su adaptabilidad, simplicidad, bajo costo económico, y que no es perjudicial para el medio ambiente (De Carvalho Eufrásio Pinto y colab., 2016; Jinzhong y colab., 2019; Jusoh y colab., 2011). Diversos materiales han sido investigados como adsorbentes para la eliminación entre estos se encuentran arcillas (Wang y colab., 2018), polímeros (Liu y colab., 2018), carbón activado (Ioannidou y colab., 2010; Jusoh y colab., 2011), zeolitas (Braschi y colab., 2010) o biochar (Park y colab., 2016), siendo el carbón activado y las arcillas los más utilizados.

Un enfoque alternativo para el tratamiento de los COPs clorados es la hidrodechloración catalítica, es una metodología viable, de bajo costo y amigable con el medio ambiente, que se ha aplicado exitosamente a diferentes tipos de compuestos clorados como bencenos policlorados, clorofenoles, hidrocarburos halogenados, PCB, dioxinas, etc., convirtiéndolas en sustancias mucho menos nocivas (Wiltshchay colab., 2020). Este proceso muestra algunas ventajas con respecto a otros métodos para la eliminación de compuestos orgánicos clorados ya que se puede adaptar a aguas residuales con una amplia gama de concentraciones, permite trabajar en condiciones suaves de presión y temperatura y la selectividad hacia los diferentes productos de reacción se puede controlar mediante la selección de un catalizador adecuado (Alí y colab., 2020). Las fases activas más utilizadas para esta reacción están compuestas por metales nobles (Pd, Pt, Rh y Ru), aunque los metales de transición también han recibido atención debido a su menor costo y la resistencia a la corrosión de los catalizadores a base de Ni y Cu (Keane y colab. 2004; Martin-Martinez y colab., 2020). Los soportes más utilizados para la preparación de estos catalizadores son principalmente carbón, alúmina, sílice y zeolitas (Bustamante y colab., 2020).

La adsorción y dechloración simultáneas sobre soportes estructurados que impidan la pérdida del material preparado es un método prometedor para el tratamiento de aguas

subterráneas. En ese marco general, el presente trabajo se abocará al desarrollo de adsorbentes y catalizadores que permitan la degradación de pesticidas organoclorados, utilizando materiales de bajo costo, bajo impacto medioambiental y estables en reacción.

## Materiales y métodos

### Estudios de adsorción en batch

Se colocaron en un vaso de precipitados 0,1000 g de adsorbente junto con 100 ml de solución conteniendo 100 mg/L de clorobenceno en agua. Las soluciones se sometieron a agitación continua durante 24 hs. Después de transcurrido el tiempo de contacto, las suspensiones se centrifugaron y se recuperó el sobrenadante el cual se analizó por UV-visible a 210 nm de longitud de onda. La cantidad de clorobenceno retenido (%R) se determinó de la siguiente manera:

$$\%R = (C_i - C_e) / C_i \times 100$$

donde  $C_i$  es la concentración inicial del clorobenceno y  $C_e$  es su concentración después del tiempo de contacto entre el adsorbente y adsorbato. Como adsorbentes se emplearon carbón activado comercial debido a su uso doméstico e industrial como adsorbente universal,  $\text{SiO}_2$  y arcilla montmorillonita (Mt) proviene de una cantera ubicada a orillas del lago Pellegrini en la Patagonia Argentina (Castiglioni PES & Cia) modificada con octadecyltrimetilamonio (ODTMA)<sup>1</sup>. Estos dos últimos soportes fueron funcionalizados con compuestos de carga positiva ( $\text{NH}_4\text{OH}$  para el primer adsorbente y ODTMA para el segundo).



Figura 1. Equipo utilizado para las adsorciones.

Tabla 1. Adsorbentes utilizados y su procedencia.

<b>Adsorbente</b>	<b>Procedencia</b>
<b>Carbón activado</b>	Comercial
<b>Arcilla montmorillonita (Mt)</b>	Provista por "Castiglioni PES & Cia" modificada con octadecyltrimetilamonio (ODTMA)
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	Comercial "Aerosil 200" funcionalizada con $\text{NH}_4\text{OH}$

### Estudios de reacción en reactor agitado discontinuo

**Preparación de los catalizadores:** Los soportes  $\text{CeO}_2$  y  $10\text{ZrCeO}_2$  (10% w/w  $\text{ZrO}_2$  sobre  $\text{CeO}_2$ ) fueron preparados mediante el método de precipitación y coprecipitación en el caso del soporte mixto, empleando  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  y  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  como fuente de Ce y Zr respectivamente, y  $\text{NH}_4\text{OH}$  como precipitante. Los soportes fueron filtrados y calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , para luego adicionar Pd (1%), Cu (1%) o Ni (1%) mediante impregnación, empleando una solución de  $\text{PdCl}_2$  en HCl en el caso de los catalizadores a base de Pd, con una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , para obtener un 1% de Cu y a partir de una solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  para el Ni. Una vez preparados se calcinó cada uno de ellos a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{H}_2$  durante 90 minutos.

**Actividad catalítica:** En un ensayo típico batch, el catalizador previamente reducido se colocó en una solución acuosa conteniendo 100 mg/L de clorobenceno en agua. Las reacciones se llevaron a cabo durante 15 min a presión atmosférica, a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , con flujo de  $\text{H}_2$  y sujeto a agitación magnética. La concentración de clorobenceno luego del proceso fue determinada por UV-visible a 210 nm de longitud de onda.

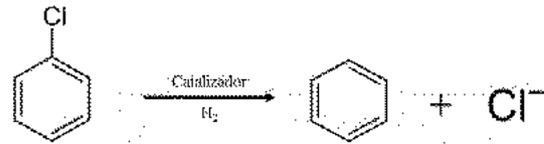


Figura 2. Reacción de declorinación del clorobenceno

Tabla 2. Catalizadores utilizados con su procedencia, preparación y área disponible.

Catalizador/Soporte	Procedencia	Método de preparación	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) soporte
Cu/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Comercial		160
Cu/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	Preparado por sol-gel <sup>2</sup>	Impregnación, sal: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1% p/p	66
Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Comercial		160
Pd/ $\text{ZrO}_2$	Preparado por sol-gel <sup>2</sup>		73
Pd/ $\text{CeO}_2$	Preparado por sol-gel <sup>2</sup>	Impregnación, sal: $\text{PdCl}_2$ 1% p/p	62
Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	Preparado por sol-gel <sup>2</sup>		66
Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Comercial		160
Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	Preparado por sol-gel <sup>2</sup>	Impregnación, sal: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1% p/p	66

### Resultados y discusión

Los resultados obtenidos, medidos por medio del espectrofotómetro UV-Visible a 210 nm, para los adsorbentes mencionados anteriormente, figura 3a, muestra un buen rendimiento para  $\text{SiO}_2$  con un 69% de remoción del clorobenceno, seguido por el Carbón Activado comercial con un 56% de remoción y, por último, la arcilla Mt con un 18% de remoción. Estos porcentajes de remoción dejan como mejor adsorbente al  $\text{SiO}_2$  y al Carbon activado, mostrando un buen rendimiento a la hora de adsorber al clorobenceno, la fuerte interacción electrostática y la gran disponibilidad de área es lo que marca la diferencia de ambos adsorbentes con respecto a la arcilla Mt.

En cuanto a la catálisis, los resultados se exponen en la figura 3b, siempre midiendo la concentración de clorobenceno en las muestras por el mismo método que en las adsorciones. La reacción que se lleva a cabo es la misma, figura 2, para todos los catalizadores, por lo tanto, en los valores obtenidos podemos identificar la eficiencia de cada catalizador la declorinación del clorobenceno, figura 3b. Teniendo al Cu como catalizador, al estar soportado por gamma-alúmina y zirconia-ceria dieron una remoción del 13% y 18% respectivamente,

con el Pd, soportado sobre todas las variantes,  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , zirconia, ceria y zirconia-ceria, se obtuvieron un 40%, 24%, 23% y 34% de remoción respectivamente. En el caso del Ni, soportado sobre  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , un 24% y 32% de remoción respectivamente. Se obtiene una mejor conversión en el caso de la mezcla de zirconia-ceria como soporte de catalizador, eso se puede ver en donde el metal es Ni y Cu, en la situación del Pd, la mezcla zirconia-ceria es obtiene un mejor rendimiento que la zirconia y ceria por separado, pero la gamma-alúmina le ofrece una mejor interacción y distribución al catalizador sobre su superficie por lo tanto un mejor desempeño. Un resultado esperado es la mayor reacción con Pd, ya que este es un metal mucho más activo que los otros dos, aunque el Ni soportado sobre  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  tiene un rendimiento comparable y al ser de más bajo costo se podría seguir avanzando con él.

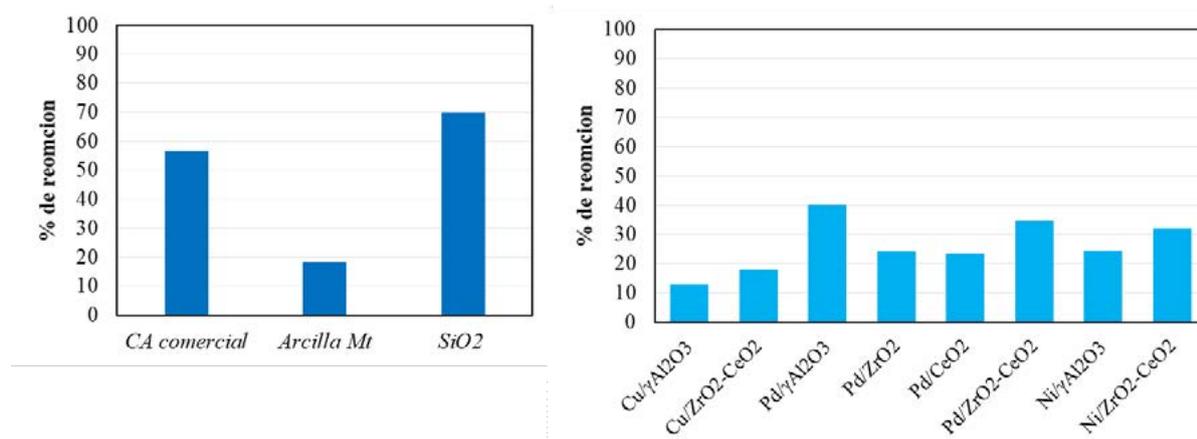


Figura 3. Resultados del porcentaje de remoción en (a) adsorción y (b) catálisis.

### Conclusiones

Se prepararon adsorbentes de carbón activado, arcilla montmorillonita modificada con ácido sulfúrico y sílice donde, a partir de los resultados obtenidos, se descarta a la arcilla como posible adsorbente de clorobenceno en agua por su bajo rendimiento frente a los otros dos. La sílice ofrece una remoción levemente mayor con respecto al carbón activado comercial, con la diferencia que la primera requiere de un tratamiento para ser manipulada y el segundo con un secado en estufa ya está disponible para su uso. En cuanto a las reacciones, el Cu no obtuvo un rendimiento aceptable, siempre por debajo del 20% de reacción, por lo que no es eficiente en la remoción de clorobenceno en agua. Por otro lado, el Pd tuvo un gran desempeño en todos los soportes, aunque se destacó con gamma-alumina con un 40% de dechlorinación, y el Ni también dio buenos resultados, soportado en zirconia-ceria, con un 32% de reacción, haciéndolo factible de uso por su bajo costo y alta disponibilidad.

### Referencias

- 1- Azaro M., Flores M., Casella M., Peroni B., Rodriguez C., Torres Sanchez R., Jaworski M., *Synthesis and characterization of adsorbents for the elimination of nitrates and bormates from water aiming to develop a continuous oxyanion water elimination system*. Water Science and Technology: water Supply 21, 3 (2021)
- 2- Navas M., Bideberripe H., Cabello C., Gazzoli D., Casella M., Jaworski M., *Use of PdCy catalysts supported on zirconia-ceria based supports for the elimination of oxyanions present in water*. Catalysis Today (2021).