

## REMEDIACION DE AGUA CONTAMINADA CON PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS USANDO CLOROBENCENO COMO MOLECULA MODELO

L. Michelena\*, B. Peroni, L. Méndez<sup>1</sup>, M.L. Casella, M.A. Jaworski

*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA, CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICIPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina*

*Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina.*

*\*leandromichelena@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras claves: REMEDIACION, AGUA, PESTICIDAS, CATALISIS, NIQUEL

### RESUMEN

Se estudió la reducción de clorobenceno (CB) (usado como molécula modelo de pesticidas organoclorados) en agua empleando un sistema semi-batch y usando H<sub>2</sub> como agente reductor. Se prepararon catalizadores utilizando Ni como fase activa variando su contenido (1%p/p o 5 %p/p) y el soporte: ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y carbón activado comercial. Todos los catalizadores estudiados fueron activos en la eliminación de CB independientemente de las características de los soportes empleados. Los resultados de eliminación de CB mostraron la mejor performance catalítica para los catalizadores preparados sobre carbón activado seguido por SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observó que un aumento de la carga de fase activa no influyó sobre la actividad catalítica, independientemente del catalizador analizado. Por lo tanto, con solo un 1% p/p de Ni sobre los soportes se obtuvo un buen rendimiento catalítico. No se evidenció una disminución del pH en la reacción por los H<sup>+</sup> generados en la dechlorinación de CB, probablemente los OH<sup>-</sup> generados a partir de la hidrólisis del H<sub>2</sub>O en presencia de exceso de H<sub>2</sub> neutralicen los H<sup>+</sup>. El uso del Ni como fase activa es apropiado para la dechlorinación del compuesto seleccionado, debido a su bajo costo, alta disponibilidad y correcto rendimiento en reacción.

## Introducción

Los plaguicidas organoclorados forman parte de los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COPs), conocidos por resistir la biodegradación y descomposición, por lo que pueden permanecer activos en el medioambiente durante un tiempo muy largo [1]. La hidrodechloración catalítica, es una metodología viable, de bajo costo y amigable con el medio ambiente para el tratamiento de COPs y se ha empleado exitosamente en la eliminación de compuestos clorados como bencenos policlorados, clorofenoles, hidrocarburos halogenados, PCB, dioxinas, etc., convirtiéndolas en sustancias menos nocivas [2]. Este proceso 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 [3]. 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 [4]. Los soportes más utilizados para la preparación de estos catalizadores son principalmente carbón, alúmina, sílice y zeolitas [5]. En ese marco general, el presente trabajo se abocará al desarrollo de catalizadores usando Ni como fase activa con el objeto de hidrogenar pesticidas organoclorados empleando clorobenceno como molécula modelo de compuestos organoclorados, utilizando soportes de bajo costo, bajo impacto medioambiental y estables en reacción.

## Experimental

### *Preparación de los catalizadores*

Los soportes usados fueron ZrCe (10% p/p ZrO<sub>2</sub> sobre CeO<sub>2</sub> preparado mediante el método de coprecipitación),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (molido y calcinado durante 3 h a 500°C). SiO<sub>2</sub> comercial (secado a 105°C y calcinado a 500°C durante 2 h). Carbón activado comercial marca NORIT® usado como fue recibido.

Todos los soportes fueron modificados con 1 %p/p Ni y 5 %p/p Ni mediante impregnación húmeda, empleando una solución acuosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y se dejaron en contacto por 24 h. Los materiales obtenidos se secaron en estufa y calcinaron a 400°C en mufla por 2 h.

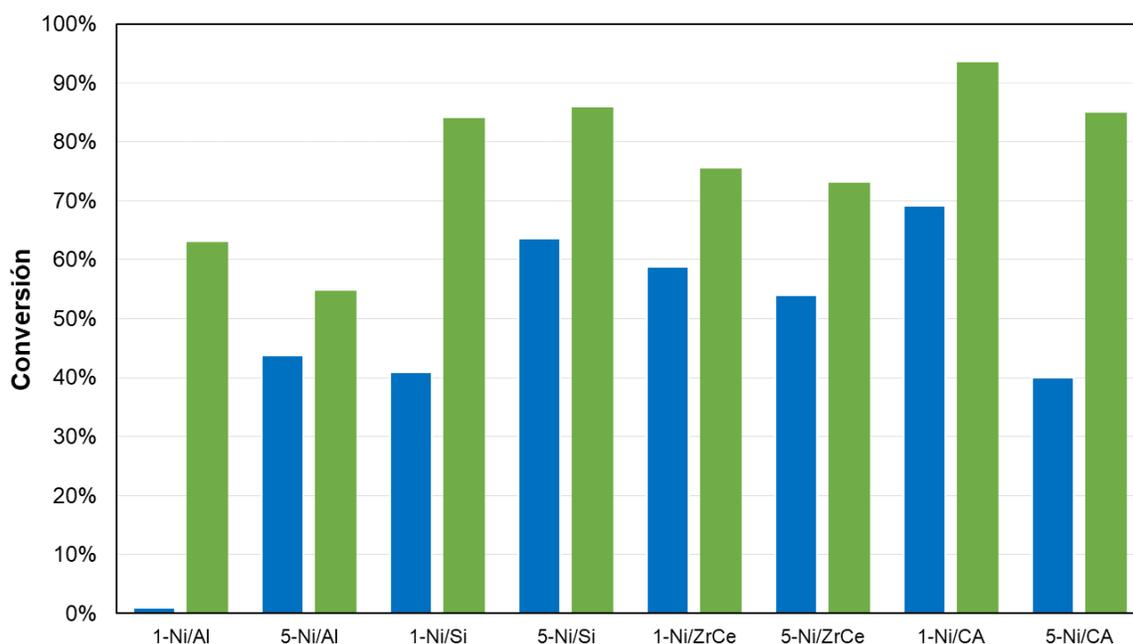
### *Actividad catalítica*

En un ensayo típico, el catalizador previamente reducido a 500°C se colocó en una solución acuosa desgasificada conteniendo 100 ppm de CB. Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica, temperatura de 25°C, con flujo de H<sub>2</sub> (0.5 mL/seg) y sujeto a agitación magnética.

La desaparición de CB fue determinada al tiempo 0, 15 y 360 min empleando un espectrofotómetro UV-Visible a  $\lambda=210$  nm.

## Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los resultados de eliminación de CB obtenidos para cada catalizador preparado a los 15 y 360 min de reacción los cuales se expresan como %Eliminación:  $(C_0 - C_f) / C_0 * 100\%$ .



**Figura 1:** Eliminación de CB con los catalizadores preparados, 15 min de reacción (azul) y 360 min de reacción (verde).

De la Fig. 1 se ve que es notable la alta eliminación de CB a los 15 min de reacción para todos los catalizadores excepto para 1-Ni/Al que presentó una actividad casi nula. La mejor performance fue obtenida utilizando el catalizador preparado sobre CA dando un 69% y 93% de eliminación del CB a los 15 y los 360 min, respectivamente. La performance catalítica de los otros catalizadores fue también alta en el tiempo de reacción estudiado. Es de destacar que a pesar del cambio de porcentaje de Ni sobre los soportes (1 o 5 %p/p), la eliminación de CB no se vio afectada, siendo independiente de las características texturales y cristalograficas de los soportes empleados.



El mecanismo de reducción más aceptado para la reducción de CB implica su transformación en benceno con la generación de HCl, según Tang et al [6].

## Conclusiones

Se prepararon catalizadores a base de Ni variando el soporte utilizado y la cantidad del metal presente. Se puede destacar que con el catalizador Ni/CA se obtuvo la mayor eliminación de CB en los tiempos de reacción estudiados, 15 y 360 min, alcanzando un 69% y 93% de remoción de CB, respectivamente. Por otra parte, el agregado de mayor cantidad de fase activa en los soportes no logró una mejora en la performance catalítica. El Ni ha demostrado ser una buena fase activa para la reacción de declorinación de CB ya que todos los catalizadores preparados fueron activos independientemente del soporte y cantidad de fase activa empleada. El uso de este metal es prometedor para la preparación de catalizadores para eliminar pesticidas organoclorados debido a su bajo costo, gran disponibilidad y la buena performance catalítica obtenida.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte de ANPCyT (PICT 2019-01668), CONICET (PUE 229 201801 00005, PIO 0037, PIP 0134) y Universidad Nacional de La Plata UNLP (X903, X922). LM agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) por la financiación de su Beca Doctoral.

## Referencias

- [1] Debjyoti Debnath, Ashok K. Gupta, Partha S. Ghosal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70, (2019), 51–69.
- [2] Wiltchka K, Neumann L, Werheid M, Bunge M, Düring R-A, Mackenzie K, Böhm L. *Applied Catalysis B: Environmental* 275, (2020), 119100.
- [3] Arshid M Ali, Seetharamulu Podila, Muhammad A Daous, Abdulrahim A Al-Zahrani & Aishah Mahpudz. *Trends in Food Science and Technology*, 97 301 (2020), 417–432.
- [4] Mark A. Keane, Gonzalo Pina, George Tavoularis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, (2004), 275–286.
- [5] Tatiana M. Bustamante, Cristian H. Campos, Marco A. Fraga, J.L.G. Fierro, Gina Pecchi. *Journal of Catalysis*, 385, (2020), 224-237.
- [6] Hanyu Tang, Bei Ma, Zhaoyong Bian, Hui Wang, *Journal of Hazardous Materials* Volume 443, Part B (2023), 130315.