

**ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS EN CARBÓN
ACTIVADO DE BAGAZO DE CAÑA:
EL PAPEL DE LOS GRUPOS SUPERFICIALES ÁCIDOS**

AUTORES PRINCIPALES: Ulises Javier Jáuregui Haza, Sarra Gaspard

OTROS AUTORES: Daniel Hernández Valdés, Carlos Enriquez Victorero, Juan José Gamboa Carballo, Axelle Durimel, Kenia Melchor Rodríguez, Ana Lilian Montero Alejo, Nady Passé-Coutrin, Roger Gadiou

COLABORADORES: Sandro Altenor, Ramón Miranda Quintana, Pierre Couespel Du Mesnil, Corine Jean- Marius, Pablo Hernández Valdés, Susana González Santana

INSTITUCIONES :

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Universidad de La Habana, Cuba

Laboratorio COVACHIM, Universidad de las Antillas, Guadalupe

Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba

Instituto de Ciencias de los Materiales de Mulhouse, Francia

RESUMEN:

1. Se desarrolló y validó una estrategia general de trabajo para la modelación de las interacciones de los GS de CA con dos plaguicidas organoclorados. La misma se compone de tres métodos realizados consecutivamente y dependientes entre sí. Primero la metodología de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH) para la exploración del espacio configuracional de los complejos de asociación molecular, lo que permite definir las estructuras distintivas correspondientes a los mínimos locales del sistema. Estos se optimizan posteriormente mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), cuyas informaciones electrónica y geométrica constituyen los datos de entrada para el análisis topológico de la densidad electrónica según la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas. Se usó un modelo simplificado de carbón activado con un grupo funcional (COOH, OH) situado en el borde. Con el fin de evaluar la influencia de las condiciones de pH del medio sobre la estructura de los grupos superficiales se tuvo en cuenta la deprotonación parcial de los grupos carboxilo e hidroxilo. El modelo descrito no toma en cuenta las características morfológicas y topológicas de las redes de poros presentes en los carbones activados, pero permite enfocarnos en los aspectos relacionados con las interacciones presentes a nivel de grupo superficial, entre el CA y las moléculas que se adsorben [Enriquez-Victorero, 2014; Gamboa-Carballo, 2016a].

2. Se modificó el programa GRANADA, lo que permitió ampliar las utilidades de la metodología MMH para poder restringir la ubicación de las moléculas de disolvente a una zona del espacio respecto al soluto, en este caso dos plaguicidas. El empleo de la

restricción posibilita la mejor reproducción de la realidad física y la disminución del costo computacional en algunos estudios de interacciones débiles [Hernández-Valdés, 2013].

3. Se caracterizaron los complejos de asociación molecular $GS/(H_2O)_{n=0-3}$ y $GS/HCH/(H_2O)_{n=0-3}$ a diferentes condiciones de pH y solvatación con dos modelos de CA. La afinidad de las moléculas de agua por los GS sigue el orden $COO^- > O^- > COOH > OH > \text{grafeno}$. La saturación de los grupos $COOH$, COO^- y O^- ocurre con la primera molécula de agua, mientras que se necesitan dos moléculas de agua para saturar al grupo OH . El tamaño del modelo de CA, en las condiciones estudiadas, no tiene una influencia significativa en la evaluación del papel de los GS sobre el proceso de adsorción de la molécula conta-minante. La adsorción del β -HCH sobre CA está ligeramente favorecida respecto a la del γ -HCH, y la adsorción de ambos a pH neutro se debe favorecer con el aumento del contenido de grupos ácidos (COO^-) [Enriquez-Victorero, 2014].

4. Todos los complejos de asociación $GS/CLD/(H_2O)_{n=0-3}$ son estables y muestran una mayor asociación para condiciones de pH neutro, sobre todo para el COO^- (90 % deprotonado a $pH=7$), donde los resultados sugieren quimisorción. Las interacciones son mayormente de carácter dispersivo. Sin embargo, se corroboró mediante Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) la presencia de interacciones covalentes fundamentales en la adsorción de la CLD para el grupo superficial COO^- , a través de la formación de un aducto CLD-GS [Gamboa-Carballo, 2016a].

5. Se caracterizaron los complejos de asociación molecular $COO^-/CLD/(H_2O)_{n=0-3}$ y $COO^-/ICLD/(H_2O)_{n=0-3}$ mediante la metodología de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos utilizando el hamiltoniano semiempírico PM7. Se evidenció la presencia de interacciones covalentes fundamentales en la adsorción de la CLD e ICLD para el grupo superficial COO^- . Estas interacciones sugieren una quimisorción entre la clordecona y el grupo superficial. Se corroboró la similitud entre la CLD y la ICLD mediante la modelación usando MMH-PM7, demostrando, de manera cualitativa, la factibilidad de usar la ICLD marcada con yodo radiactivo como radiotrazador análogo a la CLD [Gamboa-Carballo, 2016b].

6. Se obtuvieron cuatro carbones activados a partir de bagazo de caña por activación con vapor de agua y por vía ácida, que fueron convenientemente caracterizados. En el CA activado con vapor de agua prevalecen los grupos superficiales básicos sobre los ácidos, mientras que en los activados con ácido fosfórico los GS son mayoritariamente ácidos y la cantidad de los mismos aumenta con el aumento de la concentración del ácido empleado en la activación. Los resultados de cinética de adsorción y las isotermas de adsorción de la CLD en los cuatro CA muestran que el aumento en el contenido de carbono y de grupos ácidos en los CA favorece la adsorción de la CLD, confirmando los resultados teóricos. Igualmente, se confirma el fenómeno de quimisorción, según los resultados de la desorción térmica programada (TPD), que mostraron el papel de los grupos superficiales carboxilos y los estudios a varios valores de pH, que mostraron la mayor adsorción de la CLD a $pH = pH_{pzc}$, justo cuando la superficie del CA no está cargada [Durimel, 2013].

7. Se determinaron las isotermas de adsorción de la β -HCH en los tres CA de bagazo de caña activados por vía ácida. La capacidad de adsorción aumentó con el aumento de GS ácidos en los CA, lo que corrobora los resultados teóricos. Los estudios de

correlación demostraron que para los CA estudiados la capacidad de adsorción no depende del volumen micro y mesoporoso ni de la presencia de otros grupos funcionales oxigenados en la superficie del CA [Durimel, 2015].

COMUNICACIÓN CORTA

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son un conjunto de compuestos orgánicos tóxicos producidos y utilizados por el hombre, que tienen un tiempo de persistencia en el ambiente muy largo. La persistencia puede estar dada por su resistencia química o biológica, o porque los volúmenes de vertidos al entorno son mayores que la capacidad del medio natural para degradarlos [McLeod, 2014]. Entre los COPs se encuentran los plaguicidas e insecticidas organoclorados, presentes en aguas residuales y en cuerpos de agua naturales [Peng, 2015]. Todos los plaguicidas presentan la propiedad común de bloquear procesos metabólicos vitales de los organismos. Debido a sus características fisicoquímicas, los plaguicidas se han identificado en todo tipo de muestras ambientales (agua, lluvia, nieve, aire, sedimento y suelos), en todas las zonas del mundo incluyendo aquellas que son muy remotas del sitio de su liberación ambiental [Szlinder-Richert, 2008; Geyer, 2000; Cabidoche, 2009]. Los primeros reportes de aguas contaminadas con plaguicidas en Cuba han sido publicados recientemente y muestran la presencia de plaguicidas en aguas superficiales. Entre los más difundidos a nivel mundial se encuentran el hexaclorociclohexano (HCH) y la clordecona (CLD), plaguicidas de uso muy extendido en el control de plagas entre los años 1951 y 1993 [RPOP, 2006; Vijgen, 2006], ambos con una gran persistencia en el medio ambiente. En las islas caribeñas de Guadalupe y Martinica, por solo citar dos ejemplos, el uso de estos plaguicidas fue suspendido hace más de veinte años, pero los niveles de ellos en suelos y aguas superficiales no ha disminuido significativamente [Cabidoche, 2009], por lo que las plantas de tratamiento de agua potable están dotadas de filtros de carbón activado (CA) para su eliminación. Uno de los principales problemas con los plaguicidas es que son transparentes a los procesos convencionales de tratamiento de residuales como la coagulación, la floculación y la sedimentación, mientras que la adsorción sobre carbones activados ha demostrado una mayor eficiencia para la potabilización de aguas contaminadas [Rashed, 2013].

Los carbones activados se emplean comúnmente en el tratamiento de agua, y se ha reportado su empleo como materiales adsorbentes para la separación y concentración de plaguicidas [Rashed, 2013; Pham, 2013; Sousa, 2011]. A pesar del interés que revisten estos sistemas, estos presentan una elevada complejidad en cuanto a los métodos usados para su estudio. Además, tanto el conocimiento acerca de los mecanismos de adsorción de los contaminantes ambientales en disolución acuosa, como el papel de los grupos superficiales (GS) en estos procesos aún resulta insuficiente. Esta complejidad viene dada por el reto que representa, desde el punto de vista experimental, la analítica de muchos de estos contaminantes, así como porque su estudio experimental se ve limitado a un reducido número de combinaciones debido a limitaciones económicas y de tiempo.

La selección del CA adecuado para la eliminación de un contaminante específico

representa un gran costo en tiempo y recursos. En este sentido, la modelación computacional constituye una alternativa que permite el ahorro de tiempo, así como la disminución de los costos económicos y los riesgos para la salud [de Ridder, 2009], empleándose también como una poderosa herramienta para la interpretación de los resultados experimentales [Terzyk, 2011].

En este contexto, el foco de atención de este trabajo se centra en la búsqueda de los GS que mejoren el proceso de adsorción de HCH y CLD en medio acuoso, a través de una metodología de modelación molecular. , al tiempo que no se tiene en cuenta la influencia del resto de los factores.

Por otra parte, las concentraciones de los plaguicidas en el medio ambiente son bajas, incluso para los métodos analíticos actuales, lo cual convierte su determinación en un problema analítico que es común a muchos contaminantes ambientales. Por ello, el marcaje radioisotópico de los contaminantes para su empleo como radiotrazadores representa una solución alternativa al problema de la analítica identificado para los plaguicidas. En el caso de esta investigación, el marcaje de la clordecona con un isótopo radiactivo de yodo, puede ser una alternativa para la solución de estos problemas analíticos. La modelación teórica de este compuesto marcado debe ser el primer paso a realizar para la evaluación de su desempeño, segundo punto de atención del presente trabajo.

Los estudios teóricos pueden servir de base para el diseño de nuevos CA eficientes para la adsorción de HCH y CLD. De especial interés para Cuba y el área de Caribe es la obtención de estos adsorbentes a partir de nuestros recursos naturales y de desechos de nuestra agroindustria, entre los que se encuentra el bagazo de caña. Por tanto, la última diana de interés es la obtención y caracterización de CA a partir de bagazo de caña con propiedades específicas y su evaluación en la adsorción de los plaguicidas en estudio.

Objetivo general:

Estudiar teóricamente las interacciones de dos plaguicidas organoclorados con GS de CA y evaluar experimentalmente la adsorción de los mismos en CA obtenidos a partir de bagazo de caña.

Objetivos específicos

1. Diseñar una metodología basada en la modelación molecular (método de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos (MMH), teoría del funcional de la densidad y procedimiento de átomos en moléculas) con el objetivo de estudiar el papel de diferentes GS sobre la adsorción de dos plaguicidas en medio acuoso.
2. Caracterizar teóricamente las interacciones de dos isómeros (γ - y β -) del hexaclorociclohexano y de la clordecona en medio acuoso con un modelo de carbón activado, para proponer los grupos superficiales y las condiciones más favorables para la adsorción de los plaguicidas sobre carbón activado.
3. Evaluar teóricamente la posibilidad de usar la 1 yodoclordecona marcada con yodo radiactivo como radiotrazador análogo a la clordecona en estudios de adsorción en carbón activado.
4. Obtener, caracterizar y evaluar cuatro carbones activados a partir de bagazo de caña como adsorbentes de HCH y CLD.

Aporte científico:

- Diseño metodológico original para la modelación molecular de las interacciones de los GS de CA con plaguicidas organoclorados. La misma integra tres métodos realizados consecutivamente: la metodología de Hipersuperficie de Múltiples Mínimos, la Teoría del Funcional de la Densidad y la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas. El procedimiento se validó y empleó en la estimación de la interacción de grupos superficiales ácidos con dos plaguicidas persistentes en el medio ambiente (HCH y CLD). El procedimiento servirá para el estudio de otros contaminantes ambientales y como herramienta para el diseño *in silico* de CA más eficientes.
- Evaluación teórica, por primera vez, de las interacciones en los complejos de asociación molecular $GS/(H_2O)_{n=0-3}$, $GS/(\beta\text{- y } \gamma\text{-})HCH/(H_2O)_{n=0-3}$ y $GS/CLD/(H_2O)_{n=0-3}$ a diferentes condiciones de pH y solvatación con dos modelos de CA. Se predijo la mayor afinidad del proceso de adsorción en presencia de GS ácidos y la posible quimisorción del CLD en CA.
- Obtención de cuatro carbones activados a partir de bagazo de caña por activación con vapor de agua y por vía ácida, que fueron convenientemente caracterizados. Los resultados de cinética de adsorción y las isotermas de adsorción del β -HACH y de la CLD en los cuatro CA, que se realizan por primera vez para estos sistemas, muestran que el aumento en el contenido de carbono y de grupos ácidos en los CA favorece la adsorción de los dos plaguicidas, confirmando los resultados teóricos. Igualmente, se confirma el fenómeno de quimisorción de la CLD en los CA con GS ácido, según los resultados experimentales de la desorción térmica programada.

Estos resultados han sido avalados por seis publicaciones en artículos científicos.

Aporte ambiental esperado:

- Tanto los resultados teóricos como los experimentales abren el camino para la obtención de CA eficientes a partir de materia prima nacional sostenible (bagazo de caña, un subproducto agroindustrial) como adsorbentes para la descontaminación de aguas que contienen plaguicidas de alta persistencia (HCH y CLD) en el medio ambiente, lo que puede tener un impacto positivo en la mejora de la calidad del agua de fuentes de agua contaminadas en Cuba y en el Caribe y su uso seguro en la agricultura y en el consumo humano.

Aporte social esperado:

- La presencia de los plaguicidas HCH y CLD en el agua es responsable de problemas de salud humana, por lo que su eliminación de las aguas de uso agrícola y de consumo ayudará a resolver un importante problema social.

REFERENCIAS

- 1.- Cabidoche, Y.M., R. Achard, P. Cattan, y col., Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: a simple leaching model accounts

for current residue. *Environmental Pollution*, 2009. 157(5): p. 1697-1705.

2.- de Ridder, D.J. y M. McConville, Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking Water Engineering Science*, 2009. 2: p. 57-62.

3.- Geyer, H.J., et al., Bioaccumulation and Occurrence of Endocrine- Disrupting Chemicals (EDCs), Persistent Organic Pollutants (POPs), and Other Organic Compounds in Fish and Other Organisms Including Humans *, B. Beek, Editor. 2000, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

4.- McLeod, A.M., G. Paterson, K.G. Drouillard, y col., Ecological factors contributing to variability of persistent organic pollutant bioaccumulation within forage fish communities of the Detroit River, Ontario, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014. 33(8): p. 1825-1831.

5.- Peng, L., X. Dai y A. Yu, Assessment of the spatial and temporal distribution of legacy persistent organic pollutants and recommendations for sample collection from the surficial sediments of estuaries and seas in China. *Chemosphere*, 2015. 119: p. S138-S144.

6.- Pham, T.T., V.A. Nguyen y B. Van der Bruggen, Pilot-scale evaluation of GAC adsorption using low-cost, high-performance materials for removal of pesticides and organic matter in drinking water production. *Journal of Environmental Engineering*, 2013. 139(7): p. 958-965.

7.- Rashed, M.N., Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, en *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. 2013, INTECH Open Access Publisher.

8.- RPOP. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Addendum: Risk profile on Chlordecone, en *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Second meeting 2006*, UNEP: Geneva. p. 1-27.

9.- Sousa, S., P. Jiménez-Guerrero, A. Ruiz, y col., Organochlorine pesticides removal from wastewater by pine bark adsorption after activated sludge treatment. *Environmental Technology*, 2011. 32(6): p. 673-683.

10.- Szlinder-Richert, J., I. Barska y Otros, Organochlorine pesticides in fish from the southern Baltic Sea: levels, bioaccumulation features and temporal trends during the 1995-2006 period. *Marine Pollution Bulletin*, 2008. 56(5): p. 927-940.

11.- Terzyk, A.P., P.A. Gauden, W. Zielinski, y col., First molecular dynamics simulation insight into the mechanism of organics adsorption from aqueous solutions on microporous carbons. *Chemical Physics Letters*, 2011. 515: p. 102-108.

12.- Vijgen, J., et al., The legacy of lindane and technical HCH production. *Organohalog. Comp.*, 2006. 68: p. 899-904.