

# Avances y Retos del Tratamiento de Aguas Residuales con Contaminantes Organoclorados mediante Hidrodecloración Catalítica.

E. Díaz<sup>\*1</sup>, A.F. Mohedano<sup>1</sup>, J.A. Casas<sup>1</sup>, J.J. Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. c/ Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049, Madrid.

[elena.diaz@uam.es](mailto:elena.diaz@uam.es)

## Resumen

La Hidrodecloración Catalítica (HDC) se presenta como un proceso catalítico avanzado con gran potencial para la disminución de la toxicidad de corrientes acuosas que contienen contaminantes organoclorados. La HDC se ha llevado a cabo con éxito en condiciones ambientales a escala de laboratorio, empleando catalizadores con metales preciosos, sin embargo, su aplicación a mayor escala presenta limitaciones, como la desactivación que suelen sufrir los catalizadores durante su uso en reacción.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la actividad y estabilidad de diferentes catalizadores soportados constituidos por Pd y Rh como fase activa, empleados en la HDC del herbicida clorado ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA).

El análisis de los resultados obtenidos en la HDC de MCPA con catalizadores de Pd y Rh soportados sobre sólidos inorgánicos (alúmina, sílice pirogénica, sílice mesoporosa y zeolita) permitió identificar al catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como el más activo. La actividad del catalizador pudo relacionarse con la superficie específica y la porosidad del catalizador, la dispersión metálica de la fase activa y la distribución de especies metálicas y oxidadas de la misma. La pérdida de actividad exhibida por este catalizador se atribuyó al ensuciamiento y la formación de complejos Pd-Cl. Por su parte, la desactivación de un catalizador de Pd soportado en carbón activo (Pd/CA), se relacionó con la adsorción/deposición de productos de reacción sobre los centros activos del catalizador. En este caso, el empleo como soporte de un carbón activo sometido a un tratamiento oxidante, que genera grupos oxigenados superficiales en la superficie del carbón, minimizó de manera significativa este fenómeno.

**Palabras Clave:** Catalizadores soportados; Contaminantes organoclorados; Desactivación; Hidrodecloración catalítica; Metales preciosos.

## Introducción

La reacción de hidrodecloración catalítica (HDC) se presenta como un proceso catalítico avanzado con potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes organoclorados (clorofenol, clorobenceno, cloroetileno, herbicidas clorados, etc.) (Calvo et al., 2012). El tratamiento de efluentes acuosos mediante HDC se fundamenta en la transformación de los compuestos clorados en otros de menor toxicidad mediante su hidrogenación, en condiciones suaves de operación (presión y temperatura ambiente), siendo posible alcanzar altas conversiones del compuesto a tratar si se emplean catalizadores constituidos por metales preciosos como Pd, Rh o Pt como fase activa (Keane, 2011). Respecto al soporte, la alúmina y el carbón activo aparecen como los más utilizados debido a su elevada estabilidad y resistencia mecánica (Díaz et al., 2009).

La aplicación de esta técnica presenta algunas limitaciones como son el alto coste de los catalizadores y la pérdida de actividad que éstos suelen sufrir a lo largo de la reacción. Generalmente, la desactivación se atribuye a la formación de depósitos carbonosos, a la sinterización o lixiviación de la fase activa, o al envenenamiento del catalizador por especies presentes en el medio de reacción (Ordoñez et al., 2010; de Pedro et al., 2011).

En este trabajo se estudia la HDC del ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, comúnmente conocido como MCPA, herbicida clorado ampliamente utilizado en agricultura y clasificado como contaminante prioritario por la EPA, empleando catalizadores de Pd y Rh soportados sobre sólidos inorgánicos (alúmina, sílice y zeolita), con el fin de determinar las propiedades del catalizador con mayor influencia en la actividad catalítica. Asimismo, se evalúa la estabilidad de aquel que presenta mayor actividad y se compara con la exhibida por catalizadores soportados en carbón activo, analizando las principales causas de su desactivación.

## Materiales Y Métodos

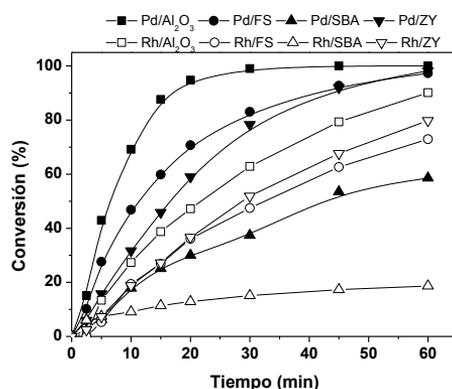
Los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron suministrados por BASF, mientras que el resto se prepararon por el método de impregnación incipiente empleando como soporte comercial sílice pirogénica (FS) (CAB-O-SIL® M-5, CABOT), sílice mesoporosa (SBA), preparada de acuerdo a Sentorum-Shalaby et al. (2011), zeolita Y (ZY) (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio: 30) suministrada por Zeolyst International y carbón activo (CA) (Merck) y como sales precursoras de la fase activa PdCl<sub>2</sub> y RhCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich). El contenido en metal fue en todos los casos del 0,5 % en peso. Tras la impregnación, el catalizador se sometió a un proceso de secado, calcinación (200 °C, 3 h, atmósfera de aire) y reducción (150 °C, 1,5 h, atmósfera H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Para la síntesis del catalizador Pd/CA<sub>OX</sub>, el carbón activo se trató con HNO<sub>3</sub> (Gil et al., 1997), previamente a la incorporación de la fase activa.

Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor tanque agitado (30 °C, 1 atm, 600 rpm, 25 mLN H<sub>2</sub>/min, 0,25 g<sub>cat</sub>/L) empleando catalizadores con un tamaño de partícula inferior a 100 μm, mientras que los ensayos de estabilidad se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado tipo cesta (30 °C, 1 atm, 600 rpm, 25 mLN H<sub>2</sub>/min, 2,95 kg<sub>cat</sub>·h/mol<sub>MCPA</sub>, 100 h), utilizando catalizadores con tamaño de partícula comprendido entre 1 y 2 mm. En todos los casos se alimentó una disolución acuosa de MCPA de 0.8 mM.

La concentración de los compuestos de reacción se cuantificó empleando cromatografía líquida con detector UV a 280 nm (HPLC, Varian Prostar 325). Se utilizó como fase estacionaria una columna C-18 (Valco Microsorb-MW 100-5 C18) y como fase móvil una mezcla de una disolución acuosa de ácido acético (0,1 %) y acetonitrilo, con un caudal de 0,5 mL/min. La concentración de Pd en el efluente de reacción se determinó mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Las propiedades físico-químicas de los catalizadores, frescos y usados, se determinaron tras el análisis de los mismos por medio de las siguientes técnicas: espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), isoterms de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, análisis elemental, quimisorción de CO, análisis elemental y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

## Resultados y Discusión

La HDC de MCPA dio lugar a la formación del ácido 2-metilfenoxiacético con una selectividad del 100 %. Los resultados de conversión de MCPA frente al tiempo en función del catalizador utilizado de Pd o Rh sobre soporte inorgánico se muestran en la Figura 1. Los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultaron ser los más activos, siguiendo la actividad la siguiente tendencia: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FS > ZY >> SBA-15, y en relación a la fase activa, los catalizadores de Pd mostraron mayor actividad que los de Rh. El análisis de las propiedades de los catalizadores (Tabla 1) permitió relacionar la actividad catalítica con la estructura del soporte catalítico, siendo preferible un sólido mesoporoso (d<sub>poro</sub> ≥ 13 nm), con la dispersión metálica (D), maximizándose la actividad para diámetros de partícula metálica (d<sub>METAL</sub>) comprendidos entre 3.1 – 3.7 nm, y una proporción de especies oxidada y reducida de la fase activa (M<sup>n+</sup>/M<sup>0</sup>) cercana a la unidad (Diaz et al., 2016-a).



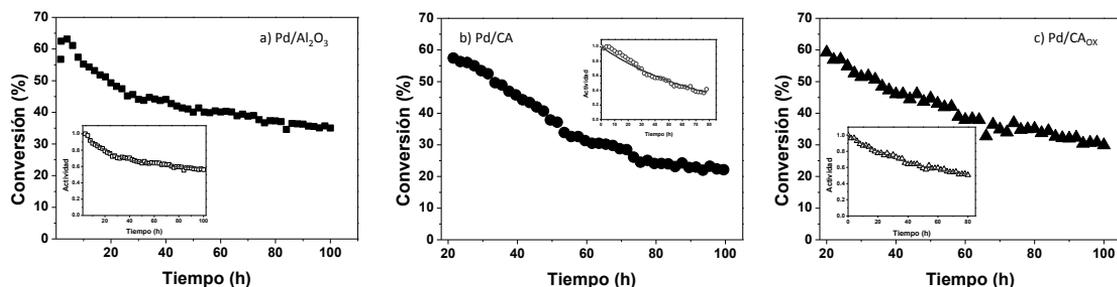
**Figura 1.** HDC de MCPA con catalizadores de Pd y Rh soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FS, SBA y ZY.

**Tabla 1.** Caracterización de los catalizadores de Pd y Rh soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FS, SBA y ZY.

| Catalizador                       | A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | d <sub>poro</sub> (nm) | M <sub>bulk</sub> (wt.%) | M <sub>XPS</sub> (wt.%) | M <sub>XPS</sub> /M <sub>bulk</sub> | M <sup>III</sup> /M <sup>0</sup> | D (%) | d <sub>METAL</sub> (nm) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------|-------------------------|
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 94                                   | 0,36                                   | 13                     | 0,47                     | 0,95                    | 2,02                                | 1                                | 34    | 3,3                     |
| Pd/FS                             | 200                                  | 0,87                                   | 14                     | 0,45                     | 0,31                    | 0,69                                | 0,69                             | 30    | 3,7                     |
| Pd/SBA                            | 720                                  | 1,12                                   | 6                      | 0,48                     | 0,42                    | 0,88                                | 0,27                             | 10    | 11,2                    |
| Pd/ZY                             | 772                                  | 0,57                                   | 2,5                    | 0,49                     | 0,20                    | 0,41                                | 0,50                             | 49    | 2,3                     |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 110                                  | 0,38                                   | 13                     | 0,51                     | 0,92                    | 1,80                                | 1,7                              | 35    | 3,1                     |
| Rh/FS                             | 206                                  | 0,95                                   | 17                     | 0,48                     | 0,20                    | 0,42                                | 0,67                             | 30    | 3,7                     |
| Rh/SBA                            | 733                                  | 1,10                                   | 5,5                    | 0,47                     | 0,30                    | 0,64                                | 1,1                              | 17    | 6,5                     |
| Rh/ZY                             | 640                                  | 0,47                                   | 2,9                    | 0,50                     | 0,31                    | 0,62                                | 0,61                             | 67    | 1,6                     |

La Figura 2 recoge la evolución de la conversión de MCPA con el tiempo de operación empleando los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/CA y Pd/CA<sub>OX</sub>. El primero se seleccionó por su elevada actividad en los ensayos en discontinuo, mientras que la estabilidad de los catalizadores soportados en CA se estudió debido a la alta resistencia a la desactivación exhibida por los mismos en la HDC de tricloroetileno y 4-clorofenol (Ordoñez et al., 2010; Diaz et al., 2011). Una vez alcanzado el estado estacionario, la conversión de MCPA con el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 65 %, mientras que valores cercanos al 60 % fueron obtenidos por los otros dos catalizadores. Posteriormente un continuo decaimiento de la actividad hasta alcanzar un valor de conversión más o menos constante se observó en los 3 casos. El ajuste de un modelo cinético de primer orden, que tiene en cuenta la actividad residual del catalizador, a los datos de la actividad exhibida, confirmó la mayor estabilidad del catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida por el catalizador Pd/CA<sub>OX</sub> (Figura 2; Tabla 2) (Diaz et al., 2015, 2016-a, 2016-b). El análisis del comportamiento frente a la desactivación de los catalizadores de CA indica que la creación de grupos superficiales oxigenados minimiza el fenómeno de desactivación.

A partir de los resultados de caracterización de los catalizadores frescos y usados en la HDC de MCPA (Tabla 3) se estableció como principal causa de desactivación, el ensuciamiento de la superficie catalítica por adsorción de los compuestos de reacción y la formación de complejos Pd-Cl, asociados con el aumento del contenido en carbono (C) y cloro superficial (Cl<sub>XPS</sub>) en los catalizadores usados. Este hecho se relacionó también con el taponamiento de la estructura porosa detectado en los catalizadores de CA. Se descartó la posible sinterización de la fase activa debido a que la reacción de HDC tiene lugar a 30 °C y el descenso de la dispersión metálica (D) se relacionó con el ensuciamiento, que limita la accesibilidad de reactivos a los centros activos. Tampoco se consideró la lixiviación de Pd como causa relevante de la pérdida de actividad de los catalizadores, ya que no se detectó Pd en el efluente de reacción, y en los casos en los que la concentración de la fase activa disminuyó significativamente (catalizadores de CA) el fenómeno de adsorción adquiere gran relevancia.



**Figura 2.** Conversión de MCPA frente al tiempo de operación con los catalizadores a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Pd/CA y c) Pd/CA<sub>ox</sub> y ajuste de los datos experimentales al modelo de desactivación.

**Tabla 2.** Valores de la constante de desactivación ( $k_d$ ) y actividad residual ( $a_\infty$ ).

| Catalizador                       | $k_d$ (h <sup>-1</sup> ) | $a_\infty$    | $\Sigma\chi^2$ |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.041 ± 0.002            | 0.587 ± 0.006 | 0.001          |
| Pd/CA                             | 0.017 ± 0.002            | 0.114 ± 0.054 | 0.001          |
| Pd/CA <sub>ox</sub>               | 0.021 ± 0.001            | 0.402 ± 0.020 | 0.001          |

**Tabla 3.** Caracterización de los catalizadores de Pd frescos y usados (U) en ensayos de larga duración. (n.d.: no determinado)

| Catalizador                          | A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mesoporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | D (%) | C (%) | Pd <sub>bulk</sub> (wt.%) | Pd <sub>XPS</sub> (wt.%) | Cl <sub>XPS</sub> (wt.%) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|-------|-------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 94                                   | 0,052                                       | n.d.                                       | 34    | n.d.  | 0,47                      | 0,95                     | 0,19                     |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -U | 84                                   | 0,048                                       | n.d.                                       | 28    | 1,7   | 0,45                      | 0,70                     | 0,57                     |
| Pd/CA                                | 1025                                 | 0,350                                       | 0,040                                      | 32    | 88    | 0,48                      | 2,55                     | 1,9                      |
| Pd/CA-U                              | 93                                   | 0,009                                       | 0,024                                      | 8     | 82    | 0,20                      | 0,98                     | 4,1                      |
| Pd/CA <sub>ox</sub>                  | 1004                                 | 0,350                                       | 0,050                                      | 38    | 83    | 0,41                      | 0,86                     | 0,66                     |
| Pd/CA <sub>ox</sub> -U               | 184                                  | 0,031                                       | 0,023                                      | 25    | 88    | 0,34                      | 1,65                     | 2,42                     |

## Conclusiones

Los catalizadores de Pd soportados sobre alúmina o carbón activo exhiben elevada actividad en la HDC de MCPA, siendo preferible el empleo de un catalizador mesoporoso con tamaño de partícula de Pd cercano a 3,5 nm y relación de especies (Pd<sup>n+</sup>/Pd<sup>0</sup>) cercana a la unidad. La desactivación de los mismos se relaciona principalmente al ensuciamiento del catalizador por interacción con los compuestos de reacción.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM y del MICINN a través de los proyectos REMTAVARES (S-2013/MAE-2716) y CTQ 2013-41963-R, respectivamente.

## Referencias

- Calvo L., Diaz, E., de Pedro, Z.M., Muñoz, M., Gilarranz, M.A., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. (2012) *Hidrodechloración Catalítica en Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales*, Ed. J. Aguado. Dykinson, S.L. Madrid.
- de Pedro Z.M., Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2011) *Compared activity and stability of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media*, *Appl. Catal. B* 103, 128-135.
- Diaz E., Casas J.A., Mohedano A.F., Calvo L., Gilarranz, M.A., Rodriguez J.J., (2009) *Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3351-3358.
- Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Calvo L., Gilarranz, M.A., Rodriguez J.J. (2011) *Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination*, *Appl. Catal. B* 106 (2011) 469-475.
- Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Calvo L., Gilarranz, M.A., Rodriguez J.J. (2015) *Deactivation of a Pd/AC catalyst in the hydrodechlorination of chlorinated herbicides*, *Catal. Today* 241, 86-91.
- Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Shalaby C., Eser S., Rodriguez J.J. (2016-a) *On the performance of Pd and Rh catalysts over different supports in the hydrodechlorination of the MCPA herbicide*, *Appl. Catal. B* 186, 151-156.
- Diaz E., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2016-b) *Analysis of the deactivation of Pd, Pt and Rh on activated carbon catalysts in the hydrodechlorination of the MCPA herbicide*, *Appl. Catal. B* 181, 429-435.
- Gil A., de la Puente G., Grange P. (1997) *Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments*, *Micropor. Mat.* 12, 51-61.
- Keane M.A. (2011) *Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions*, *ChemCatChem* 3, 800-821.
- Ordóñez S., Vivas B.P., Díez F.V. (2010) *Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters*, *Appl. Catal. B* 95, 288-296.
- Sentorun-Shalaby S., Saha, S.K., Ma X., Song C. (2011) *Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel*, *Appl. Catal. B* 101, 718-726.