

# Rápida eliminación de microcontaminantes organoclorados contenidos en aguas mediante hidrodechloración catalítica

M. Muñoz\*, J. Nieto-Sandoval, Z.M. de Pedro, J.A. Casas

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar, km. 15, 28049, Madrid.

macarena.munnoz@uam.es

## Resumen

Los microcontaminantes constituyen un amplio grupo de compuestos entre los que se incluyen medicamentos, productos de higiene y cosméticos, aditivos industriales y biocidas. En general, se trata de compuestos químicos complejos que no son completamente eliminados con los tratamientos convencionales y que, consecuentemente, alcanzan con frecuencia el medio acuático. Los microcontaminantes organoclorados representan una amenaza particularmente significativa debido a su elevada toxicidad. Hasta el momento, las principales tecnologías aplicadas para su eliminación han sido la adsorción sobre carbones activos y los procesos de oxidación. La hidrodechloración catalítica (HDC) apenas ha sido aplicada, aunque representa una alternativa prometedora para tal fin. En este trabajo se ha estudiado la aplicación de esta tecnología para la eliminación de un grupo representativo de microcontaminantes organoclorados, que aparecen frecuentemente en los efluentes de depuradora. Los compuestos seleccionados son: el agente bactericida triclosán (TRI), el antiinflamatorio diclofenaco (DCF), el antidepresivo setralina (SRT), el antibiótico cloranfenicol (CPC) y el antipsicótico clopromazina (CPZ). Como catalizador, se ha empleado el sólido comercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% en peso), dada su alta actividad y estabilidad en procesos de HDC. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado (500 mL) al que se alimentó una corriente continua de H<sub>2</sub> (50 mL N min<sup>-1</sup>). La concentración inicial de contaminante se fijó en 3 mg L<sup>-1</sup> y la de catalizador en 0,25 g L<sup>-1</sup>. Por su parte, la temperatura de operación se varió en el intervalo de 17 a 35 °C. Los contaminantes fueron completamente eliminados en tiempos cortos de reacción (10, 15, 20, 45 y 90 min para CPC, TRI, DCF, SRT y CPZ, respectivamente). Su degradación se describió adecuadamente mediante una ecuación cinética de primer orden, obteniéndose valores de las constantes de velocidad en el rango de 0,04 a 0,79 min<sup>-1</sup>. Los valores de energía de activación se situaron entre 30 y 52 kJ mol<sup>-1</sup>. Por último, cabe destacar que la eliminación de los microcontaminantes permitió disminuir la ecotoxicidad del efluente en más de un 95%.

**Palabras Clave:** Ecotoxicidad, fármacos clorados, hidrodechloración catalítica, microcontaminantes, paladio.

## Introducción

La presencia de microcontaminantes en el medio acuático, especialmente los organoclorados, representa un problema ambiental de creciente preocupación. Estos compuestos presentan una baja biodegradabilidad, lo que dificulta su eliminación en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), y conlleva que frecuentemente se encuentren presentes en los efluentes tratados. Dada su continua introducción al medio, se ha detectado la presencia de estos compuestos en aguas superficiales, subterráneas, suelos e incluso agua potable (Barbosa et al., 2016). Aunque aparecen en bajas concentraciones (ng L<sup>-1</sup> - µg L<sup>-1</sup>), su alta toxicidad, carácter carcinogénico y larga persistencia en los ecosistemas hace que sean una gran amenaza para el medio ambiente y la salud.

Las principales tecnologías estudiadas hasta la fecha para la eliminación de los microcontaminantes han sido la adsorción sobre carbones activos y los procesos de oxidación. Sin embargo, la aplicación de estas tecnologías presenta ciertas limitaciones. La adsorción solo consigue la separación del contaminante de la fase acuosa, por lo que requiere un tratamiento adicional del adsorbente saturado. Por su parte, los procesos de oxidación, pueden dar lugar a intermedios de reacción aún más tóxicos que los compuestos de partida (Sein et al., 2008) y, en general, requieren tiempos de reacción largos (Hofmann et al., 2012). En este contexto, la hidrodechloración catalítica (HDC) se presenta como una interesante alternativa para eliminar los microcontaminantes clorados. En este proceso, el hidrógeno reacciona con el contaminante clorado en presencia de un catalizador, dando lugar al compuesto dechlorado y ácido clorhídrico. La reacción suele llevarse a cabo en condiciones de operación suaves, generalmente presión y temperatura ambientales.

El objetivo de este trabajo es demostrar la efectividad de la hidrodechloración catalítica para la eliminación de un grupo representativo de microcontaminantes organoclorados. Se han seleccionado para tal fin el agente bactericida triclosán (TRI), el antiinflamatorio diclofenaco (DCF), el antidepresivo setralina (SRT), el antibiótico cloranfenicol (CPC) y el antipsicótico clopromazina (CPZ). Como catalizador se ha utilizado paladio sobre alúmina (1% en peso), dada su alta actividad y estabilidad en este proceso. Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones ambientales (25 °C y 1 atm) empleando una baja concentración de catalizador (0,2 g L<sup>-1</sup>). Además del seguimiento de la concentración de los contaminantes, se identificaron los productos generados durante el proceso y se propusieron las correspondientes rutas de reacción. Asimismo, se determinó la ecotoxicidad de los efluentes obtenidos tras el tratamiento.

## **Materiales y Métodos**

El catalizador utilizado en el presente trabajo (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% en peso) fue suministrado por Alfa Aesar. Su contenido en paladio fue corroborado mediante fluorescencia de Rayos-X por reflexión total con un espectrómetro TXRF 8030c. El tamaño de partícula fue de 24 μm, mientras que el área superficial fue de 270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Los ensayos de HDC se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 500 mL de volumen al que se alimentó continuamente un caudal de H<sub>2</sub> de 50 mL N min<sup>-1</sup>. La concentración inicial de microcontaminante se fijó en 3 mg L<sup>-1</sup>, buscando un compromiso entre la aplicación del proceso con cantidades representativas de los contaminantes en aguas reales y la posible cuantificación de los mismos con las técnicas de análisis disponibles. La concentración de catalizador se estableció en 0,25 g L<sup>-1</sup>. La temperatura de operación se estudió en el intervalo de 17 a 35 °C.

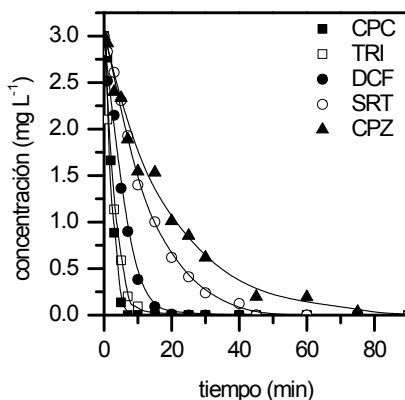
Las muestras líquidas se extrajeron periódicamente del reactor y tras su filtrado (PTFE 0.45 μm) para separar el catalizador fueron inmediatamente analizadas. La concentración de los microcontaminantes, así como la evolución de los intermedios de reacción, se determinaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Prostar, Varian modelo 410). La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante un cromatógrafo HPLC con detector de masas (LC/MS SQ Agilent 6120). Los cloruros liberados a lo largo de la reacción fueron cuantificados por cromatografía iónica (Metrohm 883 Basic IC Plus). Por su parte, la ecotoxicidad de los efluentes de HDC se determinó mediante el test de ecotoxicidad Microtox (ISO11348-3, 1998) utilizando *Vibrio fischeri*.

## Resultados y Discusión

La Figura 1 recoge los resultados obtenidos en la HDC de los cinco microcontaminantes tratados a 25 °C. Como se puede observar, todos los compuestos fueron completamente eliminados a lo largo de la reacción, aunque la reactividad de los mismos en este sistema varió significativamente en función de la naturaleza del compuesto organoclorado. En general, se observó que la reactividad de los microcontaminantes decrece en el orden: CPC>TRI>DCF>SRT>CPZ. Los principales motivos que afectan a la velocidad de reacción en el proceso de hidrodechloración son el número de átomos de cloro y su posición en el anillo, así como la naturaleza de los átomos adyacentes al cloro (Keane et al., 2004). De acuerdo con Gioia et al. (1993), un mayor número de cloros en la molécula da lugar a un incremento en la velocidad del proceso, lo que podría explicar que el TRI, con tres cloros, sea el segundo compuesto más rápidamente eliminado mientras que el CPZ, monoclorado, fuera el contaminante menos reactivo.

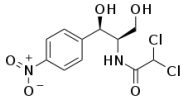
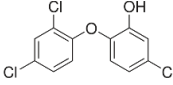
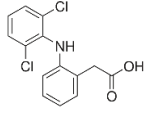
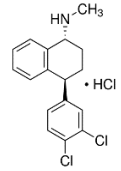
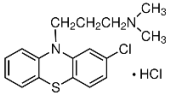
Los resultados obtenidos se describieron adecuadamente mediante una ecuación cinética de pseudo-primer orden. Las constantes aparentes de velocidad obtenidas para todos los microcontaminantes en un intervalo de temperatura de operación de 17 a 35 °C se muestran en la Tabla 1. Además, se recogen las energías de activación correspondientes, las cuales se situaron en el intervalo de 30 a 52 kJ mol<sup>-1</sup>, valores similares a los previamente reportados en la literatura en la HDC de diferentes pesticidas organoclorados con el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en similares condiciones de operación (Munoz et al., 2016).

La eliminación de los microcontaminantes dio lugar a una liberación progresiva de cloruros al medio de reacción. Cabe destacar que el balance de cloro se cerró en aproximadamente un 95%. Esta transformación de los compuestos dio lugar a una disminución rápida y progresiva de la ecotoxicidad. Así, las 10 UT de la disolución inicial de la mezcla de contaminantes se redujo en más de un 90% en tan sólo 15 min de reacción.



**Figura 1.** Evolución de los cinco microcontaminantes objeto de estudio mediante HDC sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 25 °C ([microcontaminante]<sub>0</sub> = 3 mg L<sup>-1</sup>; Q<sub>H2</sub> = 50 mL N min<sup>-1</sup>; [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,25 g L<sup>-1</sup>).

**Tabla 1.** Constantes cinéticas obtenidas en la HDC de los microcontaminantes sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas ([microcontaminante]<sub>0</sub> = 3 mg L<sup>-1</sup>; Q<sub>H2</sub> = 50 mL N min<sup>-1</sup>; [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 0,25 g L<sup>-1</sup>).

T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )				
	CPC 	TRI 	DCF 	SRT 	CPZ 
17	0,27	0,18	0,11	0,05	0,04
25	0,39	0,28	0,23	0,08	0,06
35	0,74	0,55	0,39	0,18	0,08
<b>Ea</b> ( k J mol <sup>-1</sup> )	52	45	52	42	30

Además de activo, el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una alta estabilidad en el proceso de HDC. Tras cinco ciclos sucesivos de uso, el catalizador no mostró signos de desactivación a excepción de los resultados obtenidos con el microcontaminante CPZ. En este caso, el producto de reacción obtenido dio lugar a un envenenamiento del catalizador.

## Conclusiones

En este trabajo, se ha demostrado que la HDC representa una solución eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la eliminación de microcontaminantes organoclorados en medio acuoso. La completa eliminación de los compuestos se alcanzó en tiempos de reacción relativamente cortos (10-90 min) operando en condiciones ambientales y utilizando un catalizador comercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, los intermedios organoclorados también fueron completamente eliminados, obteniéndose como productos finales de reacción especies no cloradas. La liberación progresiva de cloruros y la formación del correspondiente hidrocarburo permitieron disminuir drásticamente la ecotoxicidad del efluente hasta valores despreciables. Adicionalmente, el sistema catalítico mostró una aceptable estabilidad en cinco usos consecutivos con cuatro de los cinco estudiados. En el caso de CPZ, se observó un progresivo envenenamiento del catalizador. En conclusión, la HDC es una técnica rápida, respetuosa con el medio ambiente y con un gran potencial para el tratamiento de microcontaminantes clorados en aguas.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado mediante los proyectos CTM2016-76454-R (MINECO) y S2013/MAE-2716 (Comunidad de Madrid). Macarena Munoz agradece al MINECO su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648).

## Referencias

- Barbosa MO, Moreira NDD, Ribeiro AR, Pereira MFR and Silva AMT. (2016) Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.*, 94, 257-279.
- Hofmann J, Freier U, Wecks M and Hohmann S. (2007) Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B*, 70, 447-451.
- Keane MA, Pina G and Tavoularis G. (2004) The catalytic hydrodechlorination of mono-, di- and trichlorobenzenes over supported nickel. *Appl. Catal. B*, 48, 275-286.
- Munoz M, Kaspereit M and Etzold BJM. (2016) Deducing kinetic constants for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol using high adsorption capacity catalysts. *Chem. Eng. J.*, 285, 228-235.
- Sein MM, Zedda M, Tuerk J, Schmidt TC, Golloch A and Von Sonntag C. (2008) Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6656-6662.