

# TRATAMIENTO DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

Beatriz Padilla Vivas, Fernando V. Díez Sanz y Salvador Ordóñez García.

## Resumen:

Los compuestos organoclorados son un tipo de residuos que han adquirido especial relevancia en los últimos tiempos, debido a sus características tóxicas y peligrosas, tanto para el medio ambiente como para los seres humanos. Su especial peligrosidad ha potenciado la búsqueda de alternativas para su tratamiento en las distintas corrientes donde se presentan. En este artículo se describe la problemática real de este tipo de compuestos, se exponen los principales contaminantes y se muestra una visión general de las alternativas para la eliminación de estos organoclorados de corrientes acuosas, detallándose en profundidad una de las alternativas de eliminación consideradas: la hidrodechloración catalítica en fase acuosa.

**Palabras clave:** Compuestos organoclorados; Tratamientos del agua contaminada; Procesos avanzados de oxidación; Oxidación con aire húmedo; Degradación por métodos reductivos; Hidrodechloración catalítica; Catalizador de paladio soportado sobre carbón; Desactivación del catalizador; Regeneración del catalizador.

## INTRODUCCIÓN

En primer lugar, en este artículo sobre la eliminación de compuestos orgánicos clorados de las aguas, se expone una visión general de la problemática actual de este tipo de contaminantes, tomando como base la creciente preocupación gubernamental sobre el problema, lo que ha llevado a la inclusión de estas sustancias en la normativa para vertidos. A continuación, se exponen los principales compuestos organoclorados, que por su elevada presencia, peligro potencial y niveles de producción, son considerados en la legislación española. Una suma de todo lo anterior, se hace presente en los datos reales que se proporcionan, abordando la realidad de este problema.

Todo esto nos conduce a que este tipo de contaminantes han de ser tratados en origen y eliminados dentro de lo posible, exponiéndose las distintas alternativas. Dentro de las mismas, se hace especial hincapié en la hidrodechloración catalítica en fase

acuosa, la cual es objeto de un estudio en profundidad, incluyendo un resumen de los trabajos encontrados hasta el momento actual sobre esta técnica.

## LOS COMPUESTOS ORGANOCLORADOS EN AGUAS: MARCO LEGAL

Dentro del gran abanico de residuos peligrosos con los que nos podemos encontrar en la actualidad, los compuestos organoclorados (compuestos orgánicos que en su molécula contienen uno o más átomos de cloro) tienen especial relevancia. Las corrientes acuosas que contienen este tipo de compuestos han de recibir el tratamiento de residuo peligroso, puesto que constituyen un foco de sustancias tóxicas para los seres humanos y para el medio ambiente, como se verá a continuación, y tienen capacidad para propagarse con mucha facilidad, ya que el agua transporta los compuestos a lo largo de grandes distancias, contaminándose así lugares lejanos a la fuente emisora.

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Oviedo.  
c/ Julián Clavería s/n. 33071 Oviedo. Tfno. 985103437 – sordonez@uniovi.es

Artículo recibido el 5 de noviembre de 2004, recibido en forma revisada el 14 de febrero de 2005 y aceptado para su publicación el 21 de junio de 2005. Pueden ser remitidas discusiones sobre el artículo hasta seis meses después de la publicación del mismo siguiendo lo indicado en las "Instrucciones para autores". En el caso de ser aceptadas, éstas serán publicadas conjuntamente con la respuesta de los autores.

Estas corrientes acuosas pueden tener su origen como efluentes residuales de determinadas industrias, eliminados sin previo tratamiento al medio, o bien tratarse de aguas subterráneas contaminadas debido a la filtración de pesticidas u otros organoclorados a través del terreno. En ambos casos, el problema medioambiental es de gran importancia. En el primer caso, muchos de estos efluentes industriales terminan en un río, en el mar, etc., contaminando a su paso distintos medios naturales, donde se bioacumulan. En el segundo caso, se está contaminando un recurso hídrico muy importante, puesto que las aguas subterráneas son fuente de muchos regadíos, de industrias y de agua potable en muchos lugares, con la gravedad que implica su contaminación.

Como ha sido comentado, los compuestos organoclorados presentes en estas aguas suponen un grave riesgo para la salud humana. La mayoría de estas sustancias son muy estables y difícilmente biodegradables, permaneciendo algunos en el medio durante cientos de años, de ahí su denominación como compuestos orgánicos persistentes (COP). Estos compuestos son liposolubles, lo que significa que tienen tendencia a concentrarse en los tejidos grasos de los seres vivos a lo largo de su vida. Los efectos bioacumulativos de estos compuestos se manifiestan al incrementarse su concentración al ascender en la cadena trófica. La mayor parte de los compuestos organoclorados son sustancias cancerígenas y causan efectos sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de muchas otras afecciones. Además de las características negativas anteriormente indicadas, estas sustancias son capaces de viajar grandes distancias, lo que provoca que, independientemente de vivir o no cerca de un foco

emisor de compuestos organoclorados, existe el peligro de su presencia en el medio ambiente si las emisiones no son tratadas en origen. La amenaza que presentan estos compuestos se agrava ya que sus efectos fisiológicos a menudo tardan en aparecer o son indirectos, es decir, aunque la exposición a corto plazo pueda parecer no peligrosa, a largo plazo sí lo es.

Una muestra significativa de la importancia creciente que van adquiriendo estos compuestos organoclorados, es su presencia en la normativa, tanto nacional como internacional, sobre los vertidos que se pueden realizar con las corrientes acuosas de estas sustancias. En España existen una serie de normas sobre la cantidad máxima de sustancias nocivas o peligrosas que pueden formar parte de determinados vertidos. En el RCL 1989\613, en el RCL 1989\2425 y en el RCL 1992\2386 se fijan los límites de vertido para ocho sustancias organocloradas: cloroformo (CF), tetraclorometano (TCM), pentaclorofenol (PCP), 1,2-dicloroetano (DCA), tricloroetileno (TCE), triclorobenceno (TCB), tetracloroetileno (TTCE) y hexaclorobutadieno (HCB). Además, en el RCL 1987\2475, en el RCL 1989\613, en el RCL 1989\2425 y en el RCL 1991\1244 se fijan los límites de vertido para los siguientes plaguicidas organoclorados: hexaclorociclohexano o lindano (HCH), diclorodifeniltricloroetano (DDT), aldrín, dieldrín, endrín, isodrín y hexaclorobenceno (HCB). El HCB se emplea como plaguicida y es también una sustancia química industrial. Por otro lado, existen una serie de sustancias cuyos objetivos de calidad en aguas vienen fijados en el RD 995/2000, tales como el 1,1,1-tricloroetano, clorobenceno y diclorobenceno (orto, meta y para).

Tabla 1. Valores límite para compuestos organoclorados en la normativa española

Compuesto	Tipo de instalación industrial	Tipo de valor medio	Valor límite
PCP	Producción de PCP-Na	Media mensual	1 mg/l
TCE	Producción de TCE y de TTCE	Media mensual	0,5 mg/l
TTCE	Producción de TC y TTCE	Media mensual	0,5 mg/l
TCM	TCM por percloración o producción de clorometanos	Media mensual	1,5 mg/l
CF	Producción de clorometanos	Media mensual	1 mg/l
DCA	Producción única de DCA	Media mensual	1,25 mg/l
TCB	Producción TCB a partir de hexaclorobenceno	Media mensual	1 mg/l

En toda esta normativa (Tabla 1), además de especificarse el valor límite medio mensual para diferentes modos de producción del compuesto en cuestión, se da el valor límite medio diario, los objetivos de calidad y los métodos de medida de referencia.

Un aspecto de elevada importancia que ha de considerarse a la hora de tratar los efluentes acuosos contaminados con estas sustancias, es la solubilidad de estos compuestos en agua, puesto que la concentración del vertido es generalmente la de saturación de dicha sustancia. Por tanto, las condiciones de tratamiento de las corrientes van a variar en función de la cantidad de contaminante presente en las mismas, así como los métodos analíticos para su medición.

A la vista de las propiedades que presentan estos compuestos, queda sobradamente demostrada la gran peligrosidad que entrañan para los seres vivos, así como su elevado consumo e importancia en nuestra sociedad actual, participando en procesos tan diversos como pueden ser la agricultura (uso de pesticidas, herbicidas, etc.), el desengrasado de metales como paso previo al procesado y mecanizado de metales y aleaciones (de gran relevancia en Asturias), la protección de la madera, etc. Debido a esta multitud de usos y a sus propiedades específicas, hoy en día son muy difíciles de reemplazar.

Por todo ello, en la actualidad existen un gran número de efluentes acuosos industriales contaminados con compuestos organoclorados, que en muchos casos son vertidos directamente a los ríos o al mar sin tratamiento previo. Como resultado, se ha detectado la presencia de compuestos organoclorados en numerosas corrientes industriales, tales como aguas de plantas químicas de fabricación de monómeros o pesticidas, de procesos de desengrasado de metales, procesado de maderas, etc.

Muchos estudios han detectado estos compuestos en aguas superficiales y subterráneas, en Europa y EE.UU. (Cuevas, 1998; EPA, 1998; Euro Chlor, 2002). En España se ha denunciado la contaminación de aguas subterráneas en Cataluña con TCE y TTCE (Cuevas, 1998). Las aguas subterráneas son un recurso hídrico muy importante ya que son la fuente de muchos regadíos, industrias y de agua potable. Sin embargo, estas aguas son muy susceptibles a la contaminación por filtración, por ejemplo, con pesticidas organoclorados o por el vertido de efluentes contaminados directamente a

pozos o a los suelos. Como contaminantes industriales destacados de las aguas subterráneas tenemos de nuevo el DCA, TCE, TTCE y TCM entre otros (EPA, 2003).

Un tipo de industria especialmente contaminante de este tipo de compuestos es la industria papelera. El uso de compuestos de cloro para el blanqueo del papel da lugar a la formación de compuestos organoclorados con elevada toxicidad, por ejemplo ligninas cloradas. En España existen 180 fábricas de este tipo en funcionamiento, las cuales ocasionan un vertido de unos 2,3 millones de toneladas anuales de organoclorados. De esta cantidad total, unas 15000 toneladas anuales se vierten al mar Mediterráneo (Araujo, 1993; Ministerio de Medio Ambiente, 2001). Entre los organoclorados vertidos por este tipo de industrias destacan los clorofenoles, las resinas ácidas cloradas y los hidrocarburos clorados (Ali & Sreekrishman, 2001).

### CONTAMINANTES ORGANOCORORADOS DE MAYOR IMPORTANCIA

**Clorofenoles.** Dentro de esta familia existen diversos contaminantes. Su toxicidad depende del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro. El más tóxico dentro de esta familia es el PCP. Es posible que sea carcinogénico y no puede descartarse su potencial mutagénico (Energy Research Group, 2003).

**Tricloroetileno y tetracloroetileno.** Ambos compuestos se presentan juntos en los vertidos. Entre sus aplicaciones, como disolventes orgánicos, se destaca el uso de ambos para limpieza y desengrasado de metales. El TTCE está catalogado como un probable cancerígeno. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el TCE es probablemente carcinogénico en humanos (ATSDR, 2002).

**Tetraclorometano y cloroformo.** El TCM es considerado posiblemente carcinogénico en seres humanos por la IARC. A su vez, se comprobó en ensayos con animales que el CF es carcinógeno (Energy Research Group, 2003).

**1,2-Dicloroetano.** Como vertido al medio acuoso, se produce mayoritariamente en las instalaciones de limpieza de metales y de la producción de cloruro de vinilo monómero,

materia prima de las resinas de PVC (García Ara, 2002). El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el DCA produce cáncer.

**Triclorobenceno.** El 1,2,4-TCB es usado como intermediario químico para la producción de herbicidas, pigmentos y tintes. Una larga exposición a este compuesto afectaría al hígado. Sin embargo, no está catalogado como carcinógeno para humanos (EPA, 1999).

**Hexaclorobutadieno.** Es usado como intermediario químico en la fabricación de materiales de caucho. La EPA ha determinado que el HCBT es posiblemente carcinogénico en seres humanos (ATSDR, 2002).

## ALTERNATIVAS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

A continuación se exponen una serie de alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos organoclorados, presentando todas ellas ventajas e inconvenientes, pero que de manera global, contribuyen al hallazgo de una solución definitiva mediante investigación para el reciclado de estas corrientes.

### Métodos convencionales de eliminación

Los métodos más convencionales para la eliminación de los compuestos organoclorados en aguas han sido la desorción con aire (arrastre) y la adsorción con carbón activo. Ambos métodos presentan el grave inconveniente de requerir el tratamiento posterior de la corriente de desorción o del carbón activo, puesto que el contaminante no se destruye al separarlo del agua. Por este motivo, se han ido desarrollando alternativas que permitan tratar las aguas contaminadas destruyendo los compuestos organoclorados, de modo que no sea necesaria una segunda etapa de tratamiento.

### Métodos biológicos

Los métodos de tratamiento de compuestos orgánicos clorados en agua que suponen menor coste son, probablemente, los biológicos, tanto de tipo aerobio como anaerobio. En este caso, son los microorganismos los encargados de transformar o eliminar los compuestos. Sin embargo, estos métodos son generalmente problemáticos dada la

baja biodegradabilidad de estos compuestos. En la bibliografía (Buitrón *et al.*, 1998; Janssen *et al.*, 2001; Jechorek *et al.*, 2003; Schmidt *et al.*, 1999) se indica que la degradación biológica de estos compuestos requiere tiempos de residencia muy altos, típicamente dos órdenes de magnitud mayores que en un proceso químico, aunque se debe considerar que precisan de condiciones menos drásticas de operación que en un proceso químico. Por ejemplo, se han considerado tiempos de 32 días para una eliminación prácticamente total de PCP mediante un tratamiento biológico (Schmidt *et al.*, 1999), mientras que con otros métodos, los tiempos normales para el tratamiento son del orden de horas. Esto se agrava debido al periodo necesario de aclimatación de los microorganismos antes de comenzar la metabolización de estas moléculas. Un ejemplo de este tiempo se presenta con una bacteria que realiza la degradación biológica de compuestos fenólicos, que requiere 70 días para su apropiada aclimatación al medio (Buitrón *et al.*, 1998).

Así los modelos biocinéticos a considerar son más complejos, tales como el de Haldane (Brauer, 1985), ya que debe considerarse la inhibición producida por el sustrato. Además, los microorganismos presentan metabolismos complejos y han de trabajar en condiciones de presión y temperatura controladas y estables, pues de manera contraria podrían perder su funcionalidad. Como dato a considerar, se presenta también la dificultad que tiene llegar a conocer las rutas metabólicas para la degradación de estos compuestos mediante biodegradación, puesto que en las mismas intervienen un gran número de enzimas y de intermedios químicos (Janssen *et al.*, 2001) lo que complica la mejora de estos procesos, al no saber trabajar en las condiciones óptimas que requerirían estos mecanismos, por su desconocimiento.

Como una alternativa a la elección de cultivos puros a la hora de realizar el tratamiento biológico para la degradación de estos compuestos nocivos, nos encontramos en la bibliografía (Jechorek *et al.*, 2003; Kargi & Eker, 2004; Young *et al.*, 2002) con tratamientos llevados a cabo con cultivos mixtos aclimatados. Se degradan gracias a esta técnica clorobenceno (Jechorek *et al.*, 2003), 1,1-dicloroetileno y 1,1-dicloroetano (Young *et al.*, 2002) y 2,4-diclorofenol (Kargi & Eker, 2004), entre los ejemplos citados en la bibliografía, viéndose así el amplio rango de compuestos tratables mediante este método.

### Procesos avanzados de oxidación

Otra alternativa estudiada para la degradación de estos compuestos sería la oxidación química, empleando distintos oxidantes, tales como  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $MnO_4^-$ , etc. Un ejemplo de este tipo de tratamiento, utilizando oxígeno como oxidante, se presenta en la bibliografía (Lomnicki *et al.*, 2003). Muchos de estos procesos de oxidación han sido investigados y están hoy en día en uso. Recientemente, se ha comenzado a investigar sobre los llamados "Procesos avanzados de oxidación", cuya efectividad parece ser superior a la de la oxidación clásica. Con todos estos métodos se busca transformar estas sustancias, la mayoría de ellas refractarias a la biodegradación, en sustancias inorgánicas, tales como el  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $HCl$  (gracias a un proceso de mineralización), o en sustratos fácilmente biodegradables.

Los procesos avanzados de oxidación aprovechan el alto poder oxidante del radical hidroxilo ( $OH^\cdot$ ), la principal especie reactiva usada en este tipo de tratamiento. Entre los más variados procesos avanzados de oxidación tenemos los siguientes:

- 1) Oxidación solar fotocatalítica heterogénea. Consiste en la utilización de radiación UV cercana a la solar (longitud de onda menor de 380 nm) con el fin de fotoexcitar un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno. Bajo estas circunstancias se generan especies oxidantes provocando la oxidación de los contaminantes. Normalmente se usa como catalizador el semiconductor  $TiO_2$ .
- 2) El tratamiento con ozono ( $O_3$ ) normalmente combinado con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), rayos UVA o ambos.
- 3) Las reacciones de tipo foto-Fenton. Se trata de una oxidación solar fotocatalítica homogénea. En ella se producen radicales  $OH^\cdot$  mediante el reactivo Fenton ( $H_2O_2$  con sales de  $Fe^{2+}$ ). La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos con esta reacción se acelera fuertemente con radiaciones UV-VIS.

El inconveniente de algunos de estos procesos es el uso de reactivos caros, como son el ozono y el peróxido de hidrógeno. Además, si el efluente a tratar presenta una elevada demanda química de oxígeno (DQO), bien por tratarse de compuestos más solubles (por ejemplo los clorofenoles), bien por la presencia de materia orgánica no halogena-

da, se van a requerir elevadas cantidades de estos reactivos, con lo que saldrá más rentable otro tipo de tratamiento, como una oxidación con aire húmedo (Malato *et al.*, 2002), o la posibilidad de combinar un proceso de oxidación avanzado con coagulación-floculación, proceso conocido como Coagulación Fenton. Un ejemplo de este tipo de proceso se presenta en la bibliografía (Peres & Heredia, 2004), para el tratamiento de aguas residuales procedentes del procesado de corcho.

El problema de un consumo excesivo de reactivos podría mejorarse si, en el caso del proceso foto-Fenton, se fija el hierro en el interior de los reactores y se emplea luz solar en lugar de artificial. Como ejemplo de mejora aparece en la bibliografía (Fernández *et al.*, 2004) el empleo de iones tanto de hierro como de cobre combinados con la radiación solar para la mejora del proceso de mineralización del pesticida clorado Orange II.

Además del problema de un consumo excesivo de reactivos, la elevada demanda de energía eléctrica se presenta como un inconveniente a la hora de elegir un proceso avanzado de oxidación. Sin embargo, no todos los procesos que necesitan luz requieren la misma longitud de onda ni la misma energía. Las reacciones foto-Fenton pueden usar fotones de baja energía de la parte visible del espectro, y convierten estos procesos en métodos potencialmente viables económicamente que podrán ser llevados a cabo con radiación solar (Torrades *et al.*, 2003).

La mayoría de los trabajos actuales se centran en la utilización de la luz solar en este tipo de procesos, por los ahorros económicos ya comentados. Así, se presentan como alternativas la fotocatalisis heterogénea con  $TiO_2$  y la catálisis homogénea mediante el proceso foto-Fenton. En el primer caso, la luz solar (cercana a la radiación UV) sirve para fotoexcitar el catalizador semiconductor ( $TiO_2$ ) en presencia de oxígeno, lo que inducirá la oxidación de las especies contaminantes. El catalizador  $TiO_2$  es barato, no tóxico y un producto abundante. En el segundo caso, se utiliza el reactivo Fenton -peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II)-, que va a producir radicales hidroxilo. Su poder oxidante es acelerado por la radiación solar (Malato *et al.*, 2002).

Un ejemplo de la aplicabilidad de la fotocatalisis heterogénea con  $TiO_2$  ha sido estudiado para subproductos clorados en aguas (TCE y TTCE) y se muestra en la bibliografía (Glaze *et al.*, 1993).

Por otro lado, una muestra de los procesos Fenton (sin radiación solar) y foto-Fenton (combinando el reactivo Fenton con la radiación UV) se presenta también en la bibliografía (Torrades *et al.*, 2003) para la eliminación de compuestos clorados y contaminantes orgánicos de un efluente industrial. Ambos métodos son eficientes para la eliminación de estos contaminantes, pero el uso combinado del reactivo Fenton y de la luz solar presenta claras ventajas.

Estas técnicas están siendo ampliamente estudiadas internacionalmente. En España trabajan en este campo varios grupos, como el que trabaja en la Plataforma Solar de Almería (Malato *et al.*, 2002) y el de la Universidad Politécnica de Cataluña (Torrades *et al.*, 2003). En la Plataforma Solar de Almería se está investigando desde los años 90, para encontrar usos innovadores para la energía solar. Sin embargo, aún es necesaria mucha investigación y estos sistemas presentan elevada complejidad técnica, debido a la utilización de la radiación luminosa.

### Oxidación con aire húmedo

La oxidación con aire húmedo se basa en realizar la oxidación con oxígeno molecular en la fase líquida a temperaturas altas (alrededor de 300°C) y presiones elevadas (hasta 175 bar), (Cybulski & Trawczynski, 2004; Debellefontaine & Foussar, 1999; Lin *et al.*, 2001). El fundamento de este proceso es aumentar el contacto entre el oxígeno molecular y la materia orgánica que va a ser oxidada, en este caso, los compuestos organoclorados. La fase líquida se mantiene a presiones altas para elevar la cantidad de oxígeno disuelto y así la velocidad de la oxidación, a la vez que se evita la evaporación del efluente a tratar. Este método de tratamiento es adecuado para los efluentes contaminados industriales, pudiendo tratar cualquier tipo de residuo orgánico, incluso compuestos tóxicos como los organoclorados, y es capaz de eliminar elevadas cargas orgánicas (DQO). Además, no presenta apenas problemas para el medio ambiente, es un proceso cerrado y es económico en las condiciones de operación, aunque requiere grandes inversiones para su puesta en marcha. Sin embargo, los principales problemas de esta técnica son que precisa presiones y temperaturas muy elevadas y, por otra parte, en el caso de compuestos clorados, no se produce la mineralización completa, sino que se forman compuestos de estados orgánicos parcialmente oxidados, cuya toxicidad puede ser aún mayor que la de partida.

El diagrama de flujo básico de una unidad típica de oxidación con aire húmedo se muestra en la Figura 1.

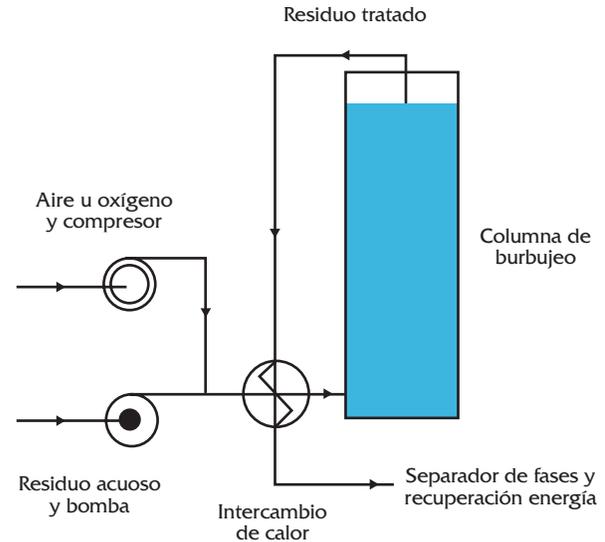


Figura 1. Diagrama de flujo de un proceso de oxidación con aire húmedo (Debellefontaine & Foussard, 2000)

En España existen varios grupos de investigación en este campo, como el de la Universidad de Cataluña, el de la Universidad "Rovira i Virgili" de Tarragona, el de la Universidad de Extremadura y el de la Universidad de Cádiz. Ejemplos de sus trabajos se encuentran en la bibliografía (Alejandro *et al.*, 2000; Fortuny *et al.*, 1999; Portela *et al.*, 1997; Rivas *et al.*, 1998).

### Métodos reductivos de tratamiento con agentes distintos al hidrógeno

El último tipo de métodos a considerar son los reductivos. Estos métodos aprovechan que las moléculas cloradas son más susceptibles de ser reducidas que sus homólogas no halogenadas. En este caso, la molécula clorada se transforma en el hidrocarburo resultante de la eliminación del cloro (se cambia el cloro por hidrógeno), lo que disminuye mucho su toxicidad y aumenta su volatilidad, lo que la hace fácilmente desorbible.

Entre los agentes reductores empleados se encuentran los metales, como el hierro, zinc, aluminio, etc., que se emplean en forma de polvo y activados catalíticamente. Este proceso es simple, porque precisa un bajo número de equipos y tiene bajos costes operativos y de inversión. Las condiciones de operación son suaves, llevándose a cabo generalmente a temperatura ambiente (Sweeny, 1981).

Utilizando el hierro como ejemplo, uno de los modelos que trata de representar el proceso global que ocurre en la reducción del organoclorado es el siguiente:



Algunos de los ejemplos estudiados en la bibliografía (Sweeny, 1981) que han sido tratados de manera efectiva por este método (reducción con metales mezclados con arena) son los compuestos siguientes: cloroformo y otros trihalometanos, TCE y TTCE, clorobenceno (generando ciclohexanol), PCBs (bifenilos policlorados), clordano (pesticida) y otros compuestos no clorados. De manera general, el hierro es el material elegido, debido al bajo coste y a su disponibilidad. Sin embargo, según el agente reductor que se elija, cambia el mecanismo de reacción y, como consecuencia, el producto obtenido.

Estudios más recientes han obtenido nuevas conclusiones sobre los mecanismos de reacción a través de los cuales transcurren estas dechloraciones, a la vez que se han determinado las cinéticas de las mismas. La dechloración con hierro en polvo de TCM y CF se produce de una manera rápida, como se expone en la bibliografía (Matheson & Tratnyek, 1994). También se comprobó la degradación de TCE. Todo ello fue llevado a cabo en ausencia de oxígeno disuelto en el medio.

En cuanto al PCP, se muestra (Kim & Carray, 2000) cómo se produce la dechloración de este compuesto gracias al uso de hierro y otros metales (con valencia cero), ya sea de manera individual o con un efecto combinado de dos metales (bimetálico). Estos autores también demuestran la gran importancia de la adsorción de estos compuestos a los metales de cara a la eficacia de la reacción de dechloración.

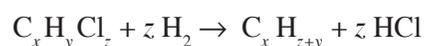
Otro ejemplo de reducción efectiva de los enlaces carbono – cloro (Trabuco & Ford, 1999), utiliza como agente reductor gas CO, en presencia de un catalizador homogéneo de rodio dentro de una disolución acuosa de aminas aromáticas con el agente contaminante, en este caso 1,2-dicloroetano. Sin embargo, la aplicabilidad de esta técnica no parece muy prometedora, dada la toxicidad del gas.

Existen muchos más estudios sobre este tipo de tratamiento, que se presenta como una gran alternativa a los métodos anteriores, aunque su

principal problema es que requiere la adición de cantidades importantes de metales, generalmente en forma de polvo. Y durante el proceso, parte de estos metales se oxidarán formando cationes metálicos difíciles de eliminar de la corriente acuosa.

### Hidrodechloración catalítica

Este nombre específico hace referencia al tratamiento reductor de los compuestos organoclorados, empleando hidrógeno como agente reductor. Dada la gran inercia química de este gas, bajo unas condiciones moderadas de presión y temperatura, se precisa de un catalizador para poder llevar a cabo la reacción en estas condiciones. En este caso, los productos de la reacción son el hidrocarburo dechlorado, iones cloruro y protones (que provocarían una acidez fácilmente neutralizable), con lo que no se está añadiendo ningún elemento extraño a la corriente a tratar. La reacción típica de hidrodechloración es la siguiente:



A pesar de existir diferentes variantes de este proceso de tratamiento, puesto que la hidrodechloración se puede llevar a cabo en fase gas, en fase orgánica (donde el organoclorado se disuelve dentro de una fase orgánica, que será tratada a continuación por este método) y en fase acuosa, en la segunda parte de esta publicación se tomará como referencia el tratamiento de corrientes acuosas, ya sean industriales o subterráneas, y es por esto, que sólo se tendrá en cuenta la hidrodechloración catalítica en fase acuosa, donde el organoclorado está presente en una disolución acuosa con una determinada concentración (limitada por la solubilidad), y el tratamiento se aplica directamente a este agua.

Los procesos de hidrodechloración catalítica en medio acuoso han sido estudiados por distintos autores. Estos procesos, presentan un potencial muy prometedor para la eliminación de estos efluentes acuosos. Aunque por otro lado, a pesar de sus notables ventajas, existen limitaciones para este proceso, entre las cuales cabe destacar el incremento en los costes que suponen los catalizadores empleados, además de la necesidad de realizar un cambio periódico de los mismos debido a su progresiva pérdida de actividad. Por otro lado, el uso de hidrógeno como agente reductor exige la necesidad de tomar medidas de seguridad especiales debido a la peligrosidad de este elemento.

Entre las ventajas caben destacar lo moderado de las condiciones de operación requeridas, así como la alta selectividad (por ejemplo se asegura la no formación de compuestos clorados parcialmente oxidados, que presentan una elevada toxicidad).

**APLICACIÓN DE LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA: CLOROOLEFINAS**

En un primer grupo de trabajos (Lowry & Reinhard, 1999; Lowry & Reinhard, 2000; McNab *et al.*, 2000; Schreier & Reinhard, 1995), se ha centrado mayoritariamente la investigación en la hidrodechloración catalítica de compuestos organoclorados presentes en aguas subterráneas y en agua de grifo, es decir, con bajas concentraciones de los contaminantes, empleando siempre Pd como catalizador soportado sobre distintos materiales, como alúmina (el más utilizado), carbón o zeolitas. Entre todos los compuestos estudiados, los más empleados han sido el TCE y el TTCE. Además, gran parte de su investigación está orientada a los estudios de la desactivación del catalizador por iones presentes en las aguas reales y a la posible regeneración del mismo. En lo que se refiere a condiciones de operación, se trabaja siempre a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La completa dechloración de todos los etilenos clorados, incluyendo el TTCE y el cloruro de vinilo, de un agua de grifo (concentraciones en torno a 1 ppm) utilizando hidrógeno y Pd como catalizador y bajo temperatura ambiente y baja presión, ha sido demostrada por Schreier & Reinhard (1995). Como producto final de estos compuestos se ha obtenido el alcano correspondiente, es decir, etano. En el esquema siguiente (Figura 2) se describen los posibles mecanismos de reacción para conseguir el alcano (4) a partir del etileno halogenado (1). Ambos caminos son posibles y probablemente compiten en la reacción. Si el etileno es polihalogenado, existirían más mecanismos competitivos de reacción.

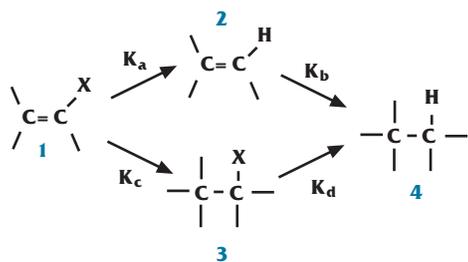


Figura 2. Posibles mecanismos de reacción para la dehalogenación de un etileno halogenado (Schreier & Reinhard, 1995)

En este mismo trabajo, el compuesto más estudiado ha sido el TTCE, aunque también se han utilizado el TCE, el cloruro de vinilo y *cis*- y *trans*- dicloroetileno, comparando su hidrodechloración con tres catalizadores diferentes: Pd sobre alúmina, Pd sobre carbón activo granulado y Pd sobre carbón en polvo activado, resultando el Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el más eficaz para el TTCE. Los experimentos fueron realizados en pequeñas botellas de cristal equipadas con válvulas para el control de gases (hidrógeno y nitrógeno). Otro de los estudios llevados a cabo fue la determinación de los efectos de determinados iones presentes en agua. Entre los iones que no causaron un efecto importante sobre la reacción están el nitrito, el nitrato, el sulfato y el cloruro. Sin embargo, el bisulfuro es capaz de desactivar el catalizador.

En el siguiente artículo (Lowry & Reinhard, 1999), se trata la hidrodechloración de contaminantes de las aguas subterráneas, con concentraciones en torno a 1-10 ppm, bajo condiciones similares a las anteriores, es decir, con H<sub>2</sub> y Pd como catalizador soportado sobre distintos metales y a temperatura y presión ambiente. El Pd es capaz de catalizar reacciones de hidrodechloración (hidrodehalogenación en general) e hidrogenación, como se ha comentado anteriormente. Y como un ejemplo, la hidrodechloración e hidrogenación de TCE se puede sintetizar así (Figura 3):

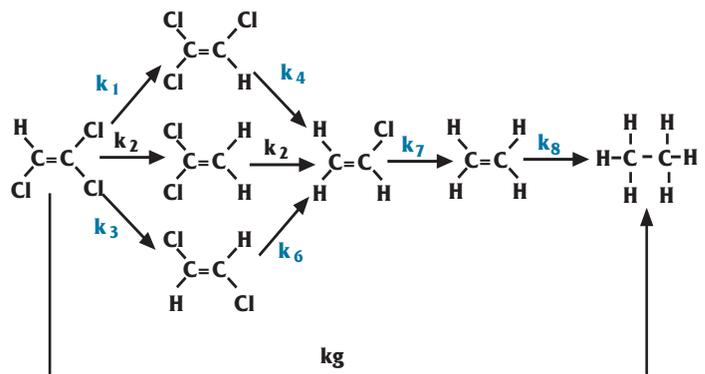


Figura 3. Rutas de reacción secuenciales y directa para la conversión de TCE en etano (Lowry & Reinhard, 1999)

El Pd cataliza las reacciones de hidrodechloración (k<sub>1</sub>-k<sub>7</sub>), donde los átomos de cloro son eliminados y reemplazados por átomos de hidrógeno, al tiempo que se forma HCl. El doble enlace también se hidrogena para formar etano (k<sub>8</sub>). Todo esto sería un mecanismo de reacción secuencial, yendo de compuestos más clorados a menos de una manera paulatina. El camino directo sería k<sub>9</sub>.

## TRATAMIENTO DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

Los compuestos objeto de estudio fueron organoclorados y otros organohalogenados de 1 a 3 átomos de carbono, incluyéndose: TCE, TTCE, *cis*- y *trans*- 1,1-dicloroetileno, TCM, CF, cloruro de metileno, 1,1,-dicloroetano y DCA, entre otros.

Eligiendo como modelo el TCE, en (Lowry & Reinhard, 2000) se describe la dechloración de bajas concentraciones de este compuesto (sobre 9 ppm) en agua sintética y en agua subterránea real, utilizando Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Se estudia, de esta manera comparativa, el efecto de los diferentes iones presentes en el agua real (carbonatos, sulfuros y cloruros), el pH y la actividad biológica sobre el catalizador. Además, se presenta la posible regeneración oxidativa del catalizador. De los iones estudiados, solamente el SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y el HS<sup>-</sup> causan la rápida desactivación del catalizador, que puede ser regenerado con una disolución diluida de hipoclorito sódico.

Y, por último, como trabajo aplicado a un caso real, en McNab *et al* (2000) se detalla la destrucción in-situ de distintos organoclorados mediante un sistema de tratamiento instalado en un acuífero para aguas subterráneas. De igual manera a las anteriores, el agente reductor es H<sub>2</sub> y el catalizador empleado es Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el fin de transformar los organoclorados en hidrocarburos no clorados. Entre los compuestos tratados, destacan el TCE (3 ppm) y el TTCE (0.4 ppm). Con este sistema, no es necesario extraer el agua del acuífero a la superficie para ser tratada en un sistema exterior, sino que se hace pasar por un circuito de tratamiento en su lugar natural, quedando descontaminada en un solo paso, gracias a una bomba impulsora del agua contaminada a través de un lecho catalítico que expulsa el agua una vez tratada hacia otra zona del acuífero. Tanto el TTCE, el TCE como el 1,1-dicloroetileno, fueron completamente dechlorados por este sistema. El CF presentó una mayor resistencia aunque se transformó en gran medida. Sin embargo, el DCA fue altamente resistente y no experimentó ninguna reacción durante el tratamiento.

Como otra alternativa (Perrone *et al.*, 1997), se demuestra la hidrodechloración de TCE en presencia de un agente reductor (hidrógeno o hidracina) usando un catalizador de Pd/C. La reacción se realiza en condiciones suaves de operación, ya sea en fase acuosa o en TCE preadsorbido sobre el catalizador. En este último modo, el catalizador es usado con una doble función: primero adsorbe los organoclorados del agua y después cataliza su hidrodechloración (regeneración del catalizador).

El proceso es llevado a cabo con dos dispositivos experimentales distintos, uno en continuo (reactor de vidrio tubular de lecho fijo, al que se bombean los reactivos) y otro en discontinuo (reactor autoclave al que se bombea continuamente H<sub>2</sub> para conseguir una presión constante). Figura 4:

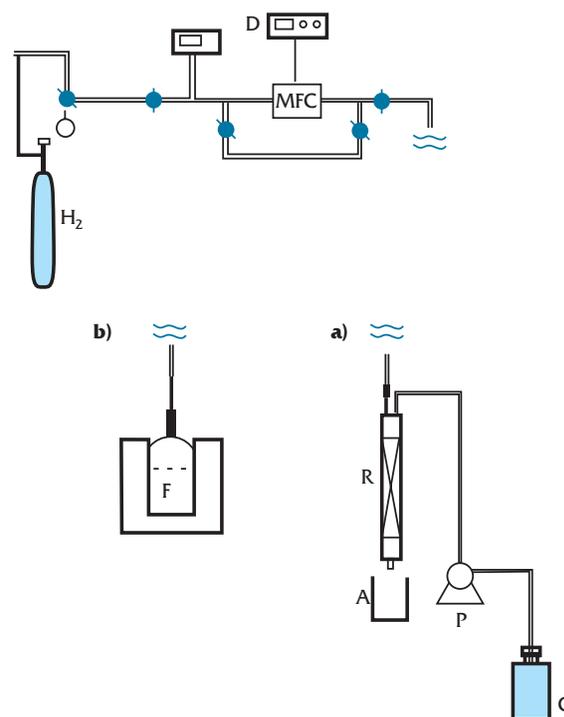


Figura 4. Dispositivo experimental para la hidrodechloración catalítica de TCE (Perrone *et al.*, 1997).

a) Modo continuo : R = reactor; P = bomba; A = colector de líquido; C = suministrador de líquido  
b) Modo discontinuo : F = reactor autoclave; O = horno; MFC = controlador de flujo másico de gas

Tanto en el modo continuo como en el discontinuo, se emplean dos agentes reductores distintos: H<sub>2</sub> y NaBH<sub>4</sub>. En el proceso continuo, se trabaja con una concentración de TCE de 10 ppm a temperatura ambiente y presión de 1 atm para el H<sub>2</sub>. Como resultado, se obtiene una elevada eficacia para un corto periodo de tiempo, puesto que el HCl desactiva el catalizador incluso con unas pocas ppm de concentración. En el proceso discontinuo, se trabaja con una concentración de TCE de 200 ppm a temperatura ambiente y 2 atm de presión de H<sub>2</sub>, lo que permite la completa conversión del TCE en presencia de una cantidad importante de Pd/C. Sin embargo, si la cantidad de catalizador empleada es mucho menor, la hidrodechloración es eficaz solamente en presencia de una base.

Como una alternativa probada, el uso de  $\text{NaBH}_4$ , tanto en el modo continuo como en el discontinuo, es eficaz para la hidrodechloración, sobre todo cuando se usa en condiciones alcalinas. Sin embargo, tiene como inconvenientes la contaminación y su viabilidad económica.

Por otro lado, y encontrándose las cloroolefinas entre los compuestos objeto de este estudio, Muftikian *et al.* (1995) hacen referencia a la hidrodechloración en fase acuosa de distintos compuestos organoclorados de bajo peso molecular presentes en aguas subterráneas, como el TCE, 1,1-dicloroetileno, *cis*- y *trans*-1,2-dicloroetileno y PCE, con concentraciones de 20 ppm. Todos ellos fueron rápidamente hidrodechlorados a etano (en pocos minutos) sobre la superficie de hierro paladizado. Los experimentos se realizaron en viales cerrados. No se detectaron productos intermedios (menos clorados) en concentraciones superiores a 1 ppm.

#### APLICACIÓN DE LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA: CLOROAROMÁTICOS

En un primer trabajo (Schüth & Reinhard, 1998), se prueba la hidrodechloración catalítica de una serie de compuestos aromáticos clorados y no clorados en agua saturada con hidrógeno, usando Pd sobre alúmina como catalizador, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los compuestos tratados (para concentraciones en torno a 1 ppm) son: 1,2-diclorobenceno, clorobenceno, 4-clorobifenilo y lindano (HCH) entre los clorados.

La hidrodechloración de 1,2-diclorobenceno se produce completamente, produciendo benceno como producto final. El modelo que satisface los datos cinéticos es el que se presenta en la Figura 5, donde la hidrodechloración se produce de manera secuencial (en dos pasos) en paralelo con la reacción R3, que sería de manera directa.

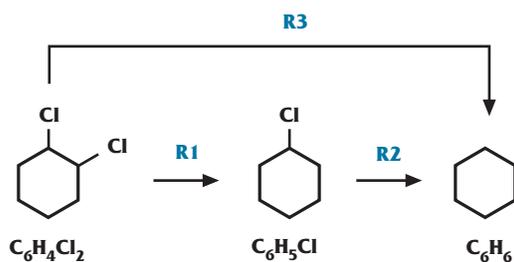


Figura 5. Modelo para la hidrodechloración de 1,2-diclorobenceno (Schüth & Reinhard, 1998)

La dehidrodechloración (se eliminan los cloros de la molécula gracias a la formación de dobles enlaces) del lindano, se produce de manera casi completa, produciendo benceno.

En un segundo trabajo, se presenta un estudio detallado sobre el soporte idóneo de zeolita para Pd, optimizando su hidrofobicidad y tamaño de poro óptimo para que no se produzca desactivación del catalizador por los iones presentes en el agua. Este trabajo es abordado por Schüth *et al.* (2000) tomando como modelo 1,2-diclorobenceno en una concentración de 2 ppm, como si se encontrara presente en un agua subterránea real, y tomando como modelo de sustancia envenenadora del catalizador el sulfuro. Las condiciones experimentales fueron las mismas que las ya comentadas por Schüth & Reinhard (1998).

#### APLICACIÓN DE LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA: CLOROFENOLES

En un primer grupo de cuatro trabajos (Matatov-Meytal & Sheintuch, 1998; Matatov-Meytal & Sheintuch, 2000; Matatov-Meytal & Sheintuch, 2002; Shindler *et al.*, 2001), el compuesto modelo tratado es el 4-clorofenol (*p*-clorofenol) y se comparan distintos soportes para Pd, viendo las distintas actividades que se pueden conseguir con ellos, según sus características físicas. Además, no solamente se centran en la hidrodechloración en fase acuosa, sino que se establecen comparaciones con la hidrodechloración en fase gas, en el caso de un tratamiento alternativo para regenerar adsorbentes contaminados con organoclorados.

Matatov-Meytal & Sheintuch (1998) presentan un resumen de los diferentes métodos de tratamiento mediante oxidación y reducción con catalizadores sólidos de contaminantes en las aguas subterráneas, incluyéndose la hidrodechloración catalítica para los organoclorados como una alternativa en fase de estudio. Entre los catalizadores empleados para la hidrodechloración se presentan los metales nobles y los metales de transición, sobre soportes de sílice, alúmina y carbón. Además, se expone el Pd como el catalizador más efectivo.

Describen Matatov-Meytal & Sheintuch (2000) una alternativa para la regeneración de carbón activo saturado con organoclorados mediante hidrodechloración. En el primer paso, la corriente de agua contaminada con organoclorados (en este caso el modelo es el 4-clorofenol,

el cual es totalmente hidrodechlorado) se hace circular por una columna donde se encuentra el catalizador sobre carbón activo granulado. Así, los organoclorados quedan adsorbidos en la columna y la corriente de agua sale limpia. En el segundo paso, se somete al adsorbente a condiciones de hidrodechloración, de forma que el 4-clorofenol es transformado en fenol. Y en el tercer paso, se produce la regeneración oxidativa del catalizador soportado en carbón activo.

Usando como modelo el 4-clorofenol (sobre 1300 ppm) analizan Shindler *et al.* (2001) la hidrodechloración en fase acuosa de este compuesto, con temperaturas entre 35-80°C, y con Pd soportado sobre fibras de carbón activo. Tanto la selectividad como la actividad del catalizador es buena, llegando a una conversión del 100%. Estas fibras de carbón activo tienen estructuras abiertas y grandes áreas superficiales, lo que las convierte en un soporte muy prometedor de cara a los catalizadores metálicos para la hidrodechloración en fase acuosa, puesto que presentan una gran capacidad de adsorción, de desorción y baja limitación a la transferencia de materia. El equipo de experimentación considerado ha sido un reactor discontinuo agitado de acero inoxidable.

Una vez más, tomando el 4-clorofenol como compuesto de referencia, presentan Matatov-Meytal & Sheintuch (2002) el estudio de la hidrodechloración de este compuesto en fase acuosa, usando Pd soportado sobre diferentes materiales: carbón activo en fibras, carbón activo granulado y fibras de vidrio, siendo mayor la actividad del Pd soportado en fibras de carbón activo. Además, se demuestra la regeneración total de Pd soportado en carbón activo granulado saturado con 4-clorofenol mediante la hidrodechloración en fase gas con H<sub>2</sub> seguido de oxidación con aire (estudio similar al descrito por Matatov-Meytal & Sheintuch (2000)).

En un segundo grupo de tres trabajos (Yuan & Keane, 2003a; Yuan & Keane, 2003b; Yuan & Keane, 2003c), se encuentra una exposición de los experimentos llevados a cabo con clorofenoles (2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol) en medio acuoso y con una concentración cercana a 8000 ppm. Las temperaturas usadas están por debajo o cercanas a la temperatura ambiente. Como catalizadores, se emplea el Pd soportado sobre distintos materiales, como carbón y alúmina. Se estudian las posibles limitaciones de la hidrodechloración por transferencia de materia o por reacción química, así como la desactivación de los catalizadores.

La hidrodechloración catalítica de 2,4-diclorofenol en una disolución acuosa sobre un catalizador de Pd/C a 30°C se presenta en Yuan & Keane (2003a). De una manera cuantitativa, el 2,4-diclorofenol se convierte en fenol, siendo el 2-clorofenol el único producto intermedio detectado. Se trabaja con concentraciones del contaminante en torno a 8000 ppm y en la fase acuosa se ha añadido NaOH. El equipo de experimentación consiste en un reactor continuo agitado, siendo éste un tanque de vidrio. El H<sub>2</sub> es alimentado de manera continua al sistema (Figura 6).

Se demuestra, por otro lado, la capacidad de realizar la hidrodechloración en fase líquida de mono- y diclorofenoles por debajo de la temperatura ambiente (Yuan & Keane, 2003b). Los catalizadores comerciales empleados son los siguientes: Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/C. Además, se evalúa la importancia relativa del transporte físico y de la cinética química para hidrodechloración de 2,4-diclorofenol a 0°C (273 K) con Pd/C y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El equipo experimental consta de un reactor continuo agitado de vidrio, al cual se alimenta H<sub>2</sub> de manera constante (Figura 6).

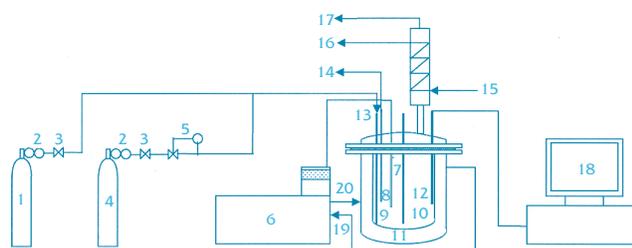


Figura 6. Diagrama del reactor de tanque agitado usado para la hidrodechloración catalítica del 2,4-diclorofenol (Yuan & Keane, 2003)

(1) Botella de Helio; (2) Regulador de presión; (3) Válvula de aguja; (4) Botella de Hidrógeno; (5) Controlador de flujo másico; (6) Baño de agua y recirculador; (7) Termopar; (8) Tubo de muestreo; (9) Tubo inserción de gas; (10) Agitador; (11) Reactor encamisado; (12) PH metro; (13) Entrada de gas; (14) Toma de muestras (con filtro); (15) Entrada de agua de refrigeración; (16) Salida de agua de refrigeración; (17) Venteo de gas; (18) Adquisición de datos de pH; (19) Entrada de agua recirculada; (20) Salida de agua recirculada

Una vez más, el compuesto utilizado es el 2,4-diclorofenol, sometido a hidrodechloración catalítica sobre Pd soportado. En este caso se estudia la desactivación del catalizador y la influencia del soporte en este problema (Yuan & Keane, 2003c). Se trabaja con Pd/C y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como estudio alternativo, Felis *et al.* (1998) analizan la hidrodechloración catalítica y la hidrodearomatización de 13 clorofenoles distintos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentaclorofenol) bajo condiciones moderadas de temperatura (25-80°C) y presión (3-5 atm) y en concentraciones cercanas a 13000 ppm. El producto final de estos compuestos es el ciclohexanol (no tóxico) y el catalizador empleado es Ru/C. El compuesto modelo empleado ha sido el 4-clorofenol.

La hidrogenación de clorofenoles obedece a la siguiente estequiometría (Figura 7):

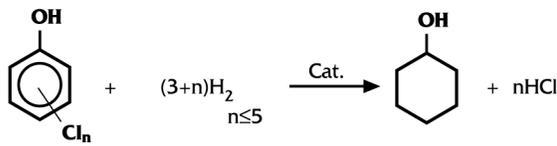


Figura 7. Estequiometría para la hidrogenación de clorofenoles (Felis *et al.*, 1998)

El hidróxido sódico actúa como un co-catalizador, siendo su papel en la reacción de hidrodechloración el siguiente: neutraliza el HCl formado durante la reacción evitando que envenene la superficie del catalizador, neutraliza los sitios ácidos del carbón activo y reacciona con los grupos funcionales ácidos de los clorofenoles facilitando su desorción del carbón activo y haciéndolos más reactivos a la hidrogenación.

En el artículo de Hoke *et al.* (1992) se demuestra la posibilidad de destruir completamente clorofenoles mediante hidrodechloración catalítica en condiciones suaves de reacción y utilizando un catalizador de Pd/C. Utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor, todos los clorofenoles investigados fueron hidrodechlorados limpiamente a fenol a 35°C y 2.4 atm. Se requirió el uso de una base para que la reacción ocurriera, siendo el hidróxido amónico superior al hidróxido sódico, al acetato sódico y a la trietilamina. Usando como compuesto el 4-clorofenol, que tiene una solubilidad en agua significativa, tanto el agua como una mezcla al 50% de agua y etanol, fueron mejores disolventes para la reacción que el etanol puro (hidrodechloración en fase orgánica). Todas las dechloraciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente, excepto para el PCP, el cual se hidrodechloró a 50°C.

Este artículo intercala el tratamiento en fase orgánica (con etanol), una mezcla entre fase orgánica y acuosa, y fase acuosa pura.

## APLICACIÓN DE LA HIDRODECHLORACIÓN CATALÍTICA: ALIFÁTICOS CLORADOS

Kopinke *et al.* (2002) establecen una comparación entre la hidrodechloración catalítica en fase gas y en fase acuosa del compuesto 1,1,2,2-tetracloroetano (100 ppm) con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se comprueba la desactivación del catalizador debido a la presencia de compuestos sulfurados, el cual se regenera completamente gracias a una oxidación a elevadas temperaturas. Por otro lado, se observa que los organoclorados saturados e insaturados reaccionan según distintos mecanismos.

Se han considerado, como se observa en la figura siguiente, dos rutas principales para la dechloración catalítica del 1,1,2,2-tetracloroetano. Preferiblemente, el organoclorado se reduce directa y completamente a su alcano correspondiente, etano en este caso. Si la sustitución de los átomos de cloro ocurre en varios pasos, se formarán compuestos parcialmente clorados, que son más resistentes a la dechloración cuantos menos átomos de cloro queden en su molécula. La contribución de cada ruta a la reacción global depende fuertemente de la temperatura a la que se esté trabajando. Cuanto más baja es la temperatura elegida en los experimentos en fase gas, se encuentran más subproductos parcialmente clorados (Figura 8).

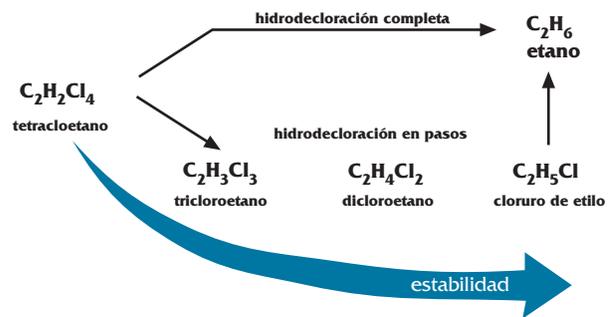


Figura 8. Mecanismos de reacción para la hidrodechloración catalítica del 1,1,2,2-tetracloroetano (Kopinke *et al.*, 2002)

Describen Kovenklioglu *et al.* (1992) la hidrodechloración directa de compuestos organoclorados en disolución acuosa sobre metales nobles en condiciones suaves de operación: presión atmosférica y con temperaturas entre 16-55°C. Los compuestos estudiados son: 1,1,2-tricloraetano, TCE, CF, TCM, diclorometano, TCB y 1,1,1-tricloraetano con concentraciones cercanas a las 100 ppm. Entre los catalizadores empleados están: Pd/C, Pt/C, Rh/C y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el carbón que actúa como soporte proviene de distintas fuentes naturales con distintos tipos de activación.

Se emplean dos tipos de reactor: un reactor de vidrio agitado y un reactor autoclave en el que se presuriza hidrógeno a 2.74 bar, con un espacio de cabeza para los gases mucho mayor que en el reactor de vidrio agitado.

Tanto el artículo de Kovenklioglu *et al.* (1992) como el de Hoke *et al.* (1992), referenciado en la parte relativa a los clorofenoles, son del año 1992, lo que hace que se encuentren entre las primeras referencias de la hidrodechloración catalítica en fase acuosa.

Por último, Heinrichs *et al.* (2001) utilizan una alternativa para la hidrodechloración en lo referente a los catalizadores: el empleo de un catalizador bimetálico. Se estudian distintos aspectos de la hidrodechloración catalítica de 1,2-dicloroetano para convertirse en etileno en presencia de un catalizador de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>.

En este punto se termina el resumen de las alternativas presentadas hasta el momento actual para el tratamiento de estos contaminantes tan peligrosos.

### REFERENCIAS

- Alejandro A., Medina F., Rodríguez X., Salagre P., Cesteros Y., Sueiras J. E. (2000). *Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions*. Appl. Catal. B. 30:195-207
- Ali M., Sreekrishnan T. R. (2001). *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. Advances in Environmental Research. 5:175-196
- Aramendia M. A., Boráu V., García I. M., Jiménez C., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. J. (2002). *Liquid-phase hydrodehalogenation of substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts*. Appl. Catal. B. 43:71-79
- Araujo J. (1993). *Naturaleza y Ecología en España. La Muerte Silenciosa*. Ed.. Círculo de Lectores
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). *ToxFAQs™*. EEUU.
- Brauer H. (1985). *Biotechnology Fundamentals of Biochemical Engineering*. Volumen 2.
- Buitrón G., González A., López-Martín L. M. (1998). *Biodegradation of phenolic compounds by an acclimated activated sludge and isolated bacteria*. Water Science and Technology. 37:371-378
- Cuevas M. A. (1998). *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Valencia.
- Cybulski, Trawczynski J. (2004). *Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts*. Appl. Catal. B. 47:1-13
- Debellefontaine H., Foussard J. (1999). *Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe*. Waste management. 20:15
- Energy Research Group (2003). Centre for Ecological Sciences, Bangalore, India.
- EPA (1998). *The inventory sources of chlorinated pollutants in the United States (EPA/600/P-98/002Aa)*.
- EPA (1999). *Integrated Risk Information System on 1,2,4-Trichlorobenzene*.
- EPA (2003). *Ground water primer, EPA region 5 and Agricultural & Biological Engineering*. Purdue University
- Euro Chlor (2002). *Chloroform in the environment; Marine Risk Assessments* (www.eurochlor.org)
- Felis V., Bellefon C., Fouilloux P., Schweich D. (1998). *Hydrodechlorination and hydrodearomatization of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of basic solvent and kinetics of the reactions*. Appl. Catal. B: Environ. 20: 91-100
- Fernández J., Maruthamuthu P., Kiwi J. (2004). *Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal-ions involving Fenton-like chemistry under visible light*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 161: 185-192
- Fortuny A., Bengoa C., Font J., Castells F., Fabregat A. (1999). *Water pollution abatement by catalytic wet air oxidation in a trickle bed reactor*. Catalysis Today. 53:107-114
- Fritsch D., Kuhr K., Mackenzie K., Kopinke F. (2003). *Hydrodechlorination of chloroorganics compounds in groundwater by Pd catalysts. Part I. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests*. Catalysis Today. 82: 105-118
- García Ara L. J. (2002). *Actuaciones para la minimización del impacto del vertido de sustancias peligrosas en la industria química*. (www.eic.es)
- Glaze W., Kenneke J., Ferry J. (1993). *Chlorinated by-products from the TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water*. Environ. Sci. Technol. 27:177-184
- Heinrichs B., Schoebrechts J. P., Pirard J. P. (2001). *Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. Part III. Kinetics and reaction mechanism. Part IV. Deactivation mechanism and regeneration*. Journal of Catalysis. 200:309-320
- Hoke J. B., Gramiccioni G. A., Balko E. N. (1992). *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols*. Appl. Catal. B: Environ. 1:285-296
- Janssen D. B., Oppentocht J. E., Poelarends G. J. (2001). *Microbial dehalogenation*. Environmental Biotechnology. 12:254-258

- Jechorek M., Wendlandt K. D., Beck M. (2003). *Cometabolic degradation of chlorinated aromatic compounds*. Journal of Biotechnology. 102:93-98
- Kargi F., Eker S. (2004, *in press, corrected proof*). *Removal of 2,4-dichlorophenol and toxicity from synthetic wastewater in a rotating perforated tube biofilm reactor*. Process Biochemistry
- Kim Y. H., Carraway E. R. (2000). *Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons*. Environ. Sci. Tec. 34:2014-2017
- Kopinke F., Mackenzie K., Köhler R. (2002). *Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Appl.Catal B:Environ. 1349:1-10
- Kovenklioglu S., Cao Z., Farrauto R. J., Balko E. N. (1992). *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE J. 38:1003-1012
- Lin S. S., Chen C. L., Chang D. J., Chen C. & C. (2001). *Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO<sub>2</sub> catalysts*. Water research. 36:3009-3014
- Lomnicki S., Lichtenberger J., Xu Z., Waters M., Kosman J., Amiridis M. D. (2003). *Catalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol over vanadia/titania-based catalysts*. Appl. Catal. B: Environ. 46:105-119
- López E., Ordóñez S., Díez F. V. (2003). *Inhibition effects of organosulphur compounds on the hydrodechlorination of tetrachloroethylene*. Catalysis Today. 84:121-127
- Lowry G. V., Reinhard M. (1999). *Hydrodehalogenation of 1- to 3- carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas*. Environ. Sci. Technology. 33:1905-1910
- Lowry G. V., Reinhard M. (2000). *Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control and oxidative catalyst regeneration*. Environ. Sci. Technology. 34:3217-3223
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. (2002). *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Appl. Catal. B: Environ. 37:1-15
- Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (1998). *Catalytic abatement of water pollutants*. Ind. Eng. Chem. Res. 37: 309-326
- Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (2000). *Catalytic regeneration of chloroorganics-saturated activated carbon using hydrodechlorination*. Ind. Eng. Chem.Res. 39:18-23
- Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (2002). *Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants*. Catalysis Today. 75:63-67
- Matheson L. J., Tratnyek P. G. (1994). *Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal*. Environ. Sci. Technology. 28:2045-2053
- McNab W. W., Ruiz R., Reinhard M. (2000). *In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: testing and operational experiences*. Environ. Sci. Technol. 34:149-153
- Ministerio de Medio Ambiente (2001). *Medio Ambiente en España 2000*. Ed. Direc. Gral. de Medio Ambiente.
- Muftikian R., Fernando Q., Korte N. (1995). *A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water*. Water Research. 29:2434-2439
- Ordóñez S., Díez F. V., Sastre H. (2003). *Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over Pd catalysts: influence of process conditions on catalyst performance and stability*. Appl. Catal. B. 40:119-130
- Peres, J. A., Beltrán de Heredia J. (2004). *Integrated Fenton's reagent coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters*. Journal of Hazardous Materials. 107:115-121
- Perrone L., Prati L., Rossi M. (1997). *Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation*. Appl. Catal. B: Environ. 15:241-246
- Portela J. R., Bernal J. L., Sanz E. N., Martínez de la Ossa E. (1997). *Kinetics of wet air oxidation of phenol*. Chem. Eng. J. 67:115-121
- Rivas F. J., Kolaczowski S. T., Beltrán F. J., McLurgh D. (1998). *Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism*. Chemical Engineering Science. 53:2575-2586
- Schmidt L. M., Delfino J. J., Preston J. F., St. Laurent G. (1999). *Biodegradation of low aqueous concentration pentachlorophenol (PCP) contaminated groundwater*. Chemosphere. 38:2897
- Schreier C. G., Reinhard M. (1995). *Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water*. Chemosphere. 31:3475-3487
- Schüth C., Disser S., Schüth F., Reinhard M. (2000). *Tailoring catalysts for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater*. Appl. Catal. B: Environ. 28:147-152
- Schüth C., Reinhard M. (1998). *Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water*. Appl. Catal. B: Environ. 18:215-221
- Shindler Y., Matatov-Meytal Y. I., Sheintuch M. (2001). *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth*. Ind. Eng. Chem.Res. 40:3301-3308
- Sweeny K. H. (1981). *The reductive treatment of industrial wastewaters*. AIChE Symp.Series. 77:67-78
- Torrades F., Pérez M., Mansilla H. D., Peral J. (2003). *Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents*. Chemosphere. 53:1211-1220
- Trabuco E., Ford P.C. (1999). *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane by rhodium catalysts under water gas shift reaction conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 148:1-7

- Young K., Daniel J., Lewis S. (2002). *Kinetic and inhibition studies for the aerobic cometabolism of 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethylene and 1,1-dichloroethane by a butane-grown mixed culture*. *Biotechnology and Bioengineering*. 80:498-508
- Yuan G., Keane M.A. (2003a). *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported Pd: an evaluation of transport limitations*. *Chemical Engineering Science*. 58:257-267
- Yuan G., Keane M.A. (2003b). *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. *Catalysis Communications*. 4:195-201
- Yuan G., Keane M.A. (2003c). *Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support*. *Catalysis Today*. 88:27-36

