






Eliminación eficiente de compuestos organoclorados en aguas mediante catalizadores estructurados usando clorobenceno como molécula modelo

Efficient removal of organochlorine compounds in water using structured catalysts using chlorobenzene as a model molecule

Michelena, Leandro ^{1,2*}, Peroni, María Belén ^{1,2} , Canori, Daniela C. ¹, Casella, Mónica L. ¹ ,
Jaworski, Maria A. ³ 

¹Universidad Nacional de La Plata, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

²Universidad Nacional de La Plata, Argentina

³ YPF Tecnología S.A., Argentina

* leandromichelena@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudió la preparación de catalizadores estructurados y la eliminación del clorobenceno (CB) en agua mediante su reducción catalítica en un reactor de lecho fijo. Se empleó un catalizador estructurado de tipo monolito recubierto con Al_2O_3 y Ni como fase activa, evaluando la influencia del caudal y la capacidad de reutilización del catalizador. Se obtuvieron buenos resultados de adherencia para el soporte en la estructura monolítica (98%). Se comprobó que el flujo era efectivamente laminar a lo largo del reactor, y se observó un aumento en la conversión para menores caudales debido al mayor tiempo de residencia. Además, el sistema presentó una buena capacidad de reuso (3 ciclos), manteniéndose la actividad del catalizador. Estos resultados son positivos con vistas a la eliminación de compuestos organoclorados en condiciones suaves de operación y con bajo riesgo tecnológico.

Palabras clave: clorobenceno; monolito; catalizador; níquel





Abstract

In this work, the preparation of structured catalysts and the elimination of chlorobenzene (CB) in water by catalytic reduction in a fixed-bed reactor were studied. A structured monolith-type catalyst coated with Al_2O_3 and Ni was used as the active phase, evaluating the influence of the flow rate and the reusability of the catalyst. Good adhesion results were obtained for the support in the monolithic structure (98%). It was found that the flow was indeed laminar throughout the reactor, and an increase in conversion was observed for lower flow rates due to the longer residence time. In addition, the system had good reusability (3 cycles), maintaining the activity of the catalyst. These results are positive with a view to the elimination of organochlorine compounds under mild operating conditions and with low technological risk.

Keywords: chlorobenzene;; catalyst; nickel

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos más comúnmente utilizados en la eliminación de plaguicidas organoclorados son: adsorción, oxidación, degradación catalítica, filtración por membrana y tratamientos biológicos. Este trabajo se centra en la degradación catalítica mediante el proceso de hidrodecloración catalítica (Azam *et al.*, 2020). Este proceso muestra algunas ventajas con respecto a los otros métodos antes mencionados. Se puede adaptar a aguas residuales con una amplia gama de concentraciones, permite trabajar en condiciones suaves de presión y temperatura y la selectividad hacia los diferentes productos de reacción se puede controlar mediante la selección de un catalizador adecuado (Ali *et al.*, 2020).

Las fases activas más utilizadas para esta reacción están compuestas por metales nobles (Pd, Pt, Rh y Ru), aunque los metales de transición también han recibido atención debido a su menor costo y la resistencia a la corrosión de los catalizadores a base de Ni y Cu (Keane *et al.*, 2004). Los soportes más utilizados para la preparación de estos catalizadores son principalmente carbón, alúmina, sílice y zeolitas.

En este contexto general, el presente trabajo se centrará en el tratamiento del contaminante orgánico persistente (COP) seleccionado, clorobenceno (CB), mediante el proceso de hidrodecloración catalítica. Para ello, se empleará níquel (Ni) como fase activa, debido a su eficacia como agente hidrogenante, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, en un reactor de lecho fijo. El aporte distintivo de este estudio consiste en realizar la reacción sobre un catalizador estructurado en forma de monolito, con el objetivo de reproducir los resultados obtenidos en investigaciones previas realizadas con catalizadores en polvo (Michelena *et al.*, 2023).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación de los catalizadores

Los soportes monolíticos empleados se obtuvieron a partir de un soporte comercial Corning de cordierita ($2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), con una densidad de 400 cpsi. Mediante fraccionamiento quedaron constituidas piezas cilíndricas de 11 mm de diámetro por 30 mm de largo, Fig. 1, y se lavaron con agua destilada en un lavador ultrasónico para remover impurezas. Los canales del monolito son de sección cuadrada de 1 mm de lado.

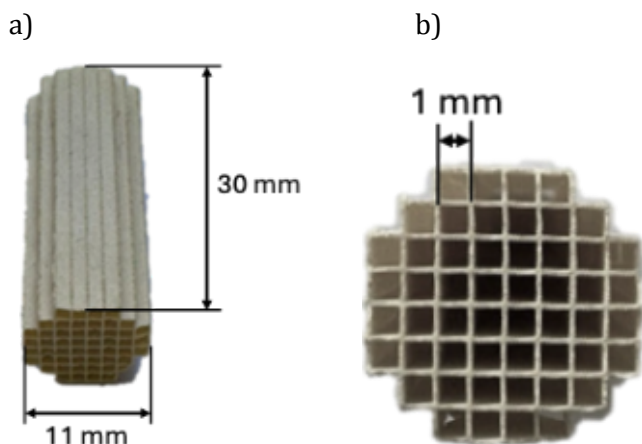


Figura 1. Esquema del monolito y sus dimensiones. (a) Vista en perspectiva. (b) Vista de los canales.

Los monolitos fueron recubiertos con alúmina en suspensión usando el método de washcoating, en el cual los monolitos desnudos (NM) se pusieron en contacto con la suspensión por 1 min, y se centrifugaron a 500 rpm por 2 min para quitar el exceso de la suspensión retenida en los canales. A continuación, se secaron en estufa por 12 h, y se calcinaron en presencia de aire a 500 °C por 2 h. Para la preparación del recubrimiento, se utilizó una suspensión coloidal comercial de bohemita (Nyacol® AL20), compuesta por 23,5 % en peso de $\text{AlO}(\text{OH})$ y 20 % en peso de Al_2O_3 , con un tamaño de partícula en el rango de 60 a 90 nm. Este ciclo de recubrimiento: inmersión, centrifugado, secado, calcinación y pesado, se repitió tres veces con el objetivo de asegurar una cobertura uniforme y estable de alúmina sobre la superficie del monolito (Martínez *et al.*, 2017). Para evaluar la adherencia de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre los NM estos fueron sumergidos en agua destilada y sometidos a agitación ultrasónica por 30 min, luego se centrifugaron, secaron, calcinaron a 500 °C y pesaron. La adherencia de la capa de alúmina se calculó por diferencia de peso (Martínez *et al.*, 2017).

La fase activa utilizada, Ni, fue incorporada a los monolitos recubiertos (AM) mediante impregnación simple. A partir de la sal precursora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Emsure® ACS para análisis, 99,9%), se pesó la cantidad necesaria de la misma para obtener un 1% p/p del metal y se la diluyó en agua obteniendo la solución en la cual fue sumergido el monolito dentro de un equipo de ultrasonido por 20 min. Luego, se secó en microondas por 2 min a 200 W y se repitió el proceso 3 veces. Por último, el catalizador fue reducido en presencia de un caudal de H_2 (1 mL/s) durante 2 h a una temperatura de 650 °C.

2.2. Reacción catalítica

El catalizador previamente reducido se evaluó en un reactor de lecho fijo con recirculación (Fig. 2). Para ello se empleó un reactor tubular de vidrio, diámetro interno = 1,1 cm y longitud = 3,1 cm, que contiene al catalizador estructurado en su interior. Se hizo circular 100 ml de solución acuosa desgasificada con 100 ppm de CB y se alimentó continuamente H_2 gaseoso (0,5 ml/s).

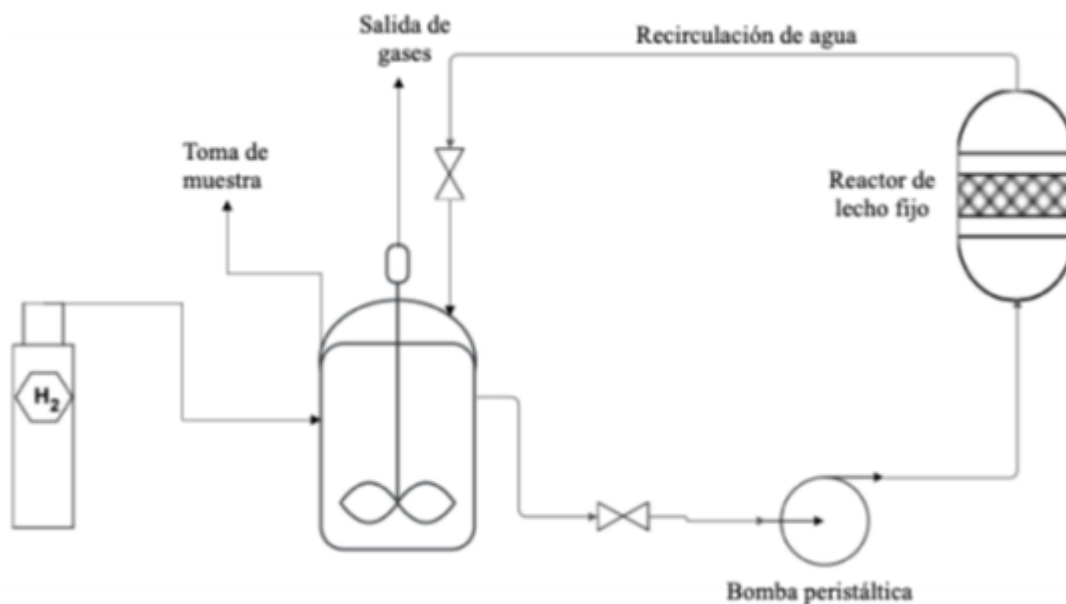


Figura 2. Sistema de reacción.

En el reactor se tuvo un flujo laminar, calculado mediante el número de Reynolds, debido a la geometría de los monolitos, según Ec. (1) y (2).

$$Re = \frac{\rho u D_{eq}}{\mu} \quad (1)$$

$$D_{eq} = L \quad (2)$$

La solución fue recirculada mediante una bomba peristáltica a diferentes caudales para evaluar el efecto del mismo sobre la reacción, Q1 = 0,31 ml/min y Q2 = 0,15 ml/min. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, presión atmosférica, velocidad de agitación del tanque mezcla 600 rpm y pH de la solución 5,5. Se tomaron muestras a los 30, 60, 120 y 180 min, las cuales fueron analizadas por espectrofotometría UV-Visible (equipo PerkinElmer® modelo Lambda 35) en una cubeta de cuarzo de paso óptico 1 cm (λ CB: 215nm y λ benceno:255nm). Se calcularon los valores de conversión de clorobenceno, selectividad a benceno y selectividad a ciclohexano/ciclohexeno según las Ec. (3), (4) y (5):

$$x_{CB} = \frac{C_{CBi} - C_{CBt}}{C_{CBi}} * 100 \quad (3)$$

$$S_B = \frac{C_{Bt}}{C_{CBi} - C_{CBt}} * 100 \quad (4)$$

$$S_{CH} = \frac{C_{CHt}}{C_{CBi} - C_{CBt}} * 100 \quad (5)$$

Adicionalmente, se evaluó la capacidad de reutilización de los catalizadores estructurados de acuerdo con siguiente protocolo: finalizado el primer ciclo de reacción se secó el monolito en estufa por 24 h para volver a ser utilizado nuevamente, este proceso se repitió 3 veces.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los catalizadores

La Fig. 3 muestra el espectro de reducción a temperatura programada (TPR) correspondiente al catalizador Ni/Al₂O₃. En este termograma se identifican tres regiones de reducción relevantes:

300–450 °C, 450–650 °C y 650–750 °C. El primer pico, observado alrededor de 300 °C, se atribuye a la reducción de NiO débilmente interactuante con el soporte, lo cual concuerda con lo reportado por Cho et al. (2016). El segundo evento de reducción, centrado entre 600 y 700 °C, corresponde a la transformación de especies de NiOx fuertemente ligadas a la alúmina, posiblemente incluyendo fases tipo NiAl₂O₄. Finalmente, el tercer pico, cercano a 760 °C, se asocia con la reducción del aluminato de níquel, una fase más estable que requiere temperaturas elevadas para su transformación (Cho *et al.*, 2016).

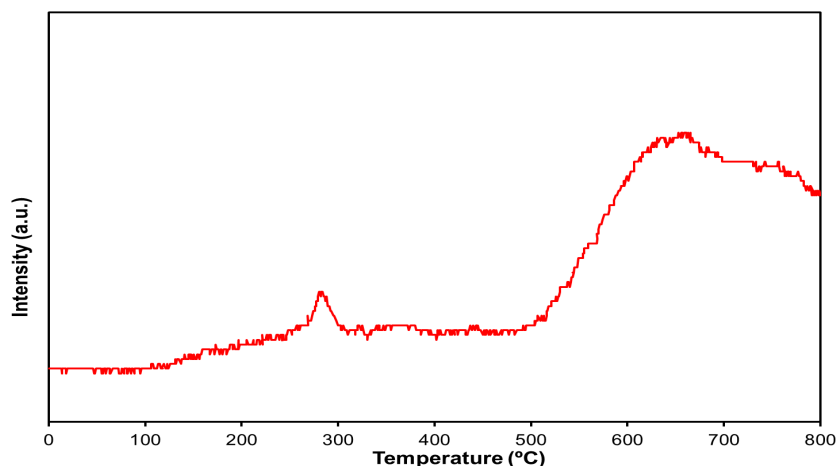


Figura 3. TPR del catalizador Ni/Al₂O₃.

El soporte estructurado C-Ny, preparado mediante la técnica de washcoating con la suspensión coloidal comercial Nyacol® AL20, presentó una excelente adherencia de la capa de Al₂O₃, alcanzando un 98 % de retención tras el ensayo de ultrasonido. Este valor refleja una alta eficiencia en la fijación del recubrimiento sobre la superficie del monolito cordierita. Tal como se muestra en la Fig 4, el proceso de recubrimiento se desarrolló de manera homogénea, evidenciado por la masa retenida de 141 mg de Al₂O₃, lo que representa un incremento de peso del 10,91 % respecto al monolito sin recubrimiento. Posteriormente, tras la impregnación y calcinación de la fase activa, se observó una ganancia adicional de 1,39 %, indicando que el sistema catalítico se encuentra completamente preparado para su aplicación en la etapa de reacción.

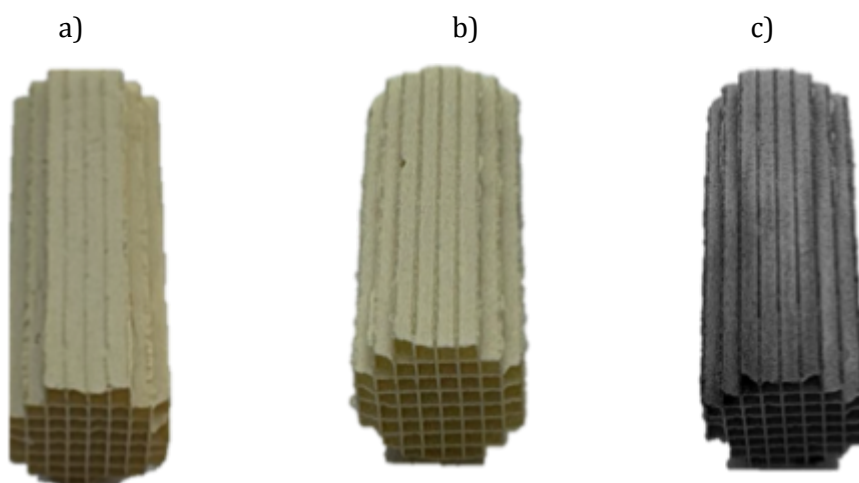


Figura 4. Fotografías de los monolitos. a) NM, b) AM y c) 1% Ni/AM



3.2. Actividad catalítica

Al observar la Fig. 5a, se evidencia que el ensayo realizado con el caudal más bajo ($Q_2 = 0,15$ mL/min) presenta una mayor velocidad de reacción durante los primeros 60 min (1,0596 ppm/min), en comparación con el ensayo a caudal más alto ($Q_1 = 0,30$ mL/min), que alcanza 0,8001 ppm/min. Sin embargo, luego de 120 min, ambos ensayos alcanzan la misma conversión final de CB (81,5 %). Esta similitud en la conversión, a pesar de los diferentes tiempos de residencia, puede explicarse por la capacidad del sistema catalítico para completar la reacción en el tiempo total disponible. En cuanto a la selectividad, se observa una diferencia significativa: el ensayo con Q_2 favorece la formación de productos hidrogenados (ciclohexano y ciclohexeno) con una selectividad del 72,8 %, frente al 58,0 % obtenido con Q_1 . Esta variación podría deberse a que el mayor tiempo de residencia en el reactor permite una mayor interacción entre el CB y los sitios activos del catalizador, favoreciéndose la producción de productos hidrogenados. En cambio, a mayor caudal, el menor tiempo de contacto podría limitar la extensión de la hidrogenación, favoreciendo productos intermedios. Esta diferencia sugiere que la selectividad está influenciada por la cinética de reacción, más que por la conversión global, y que el tiempo de residencia juega un papel clave en la determinación de las rutas predominantes de transformación. Por otra parte, no se detectó variación en los valores de pH durante el transcurso de la reacción.

Tabla 1. Eliminación del clorobenceno y selectividades hacia los productos de reacción en el reactor de lecho fijo luego de 180min de reacción para diferentes caudales.

Caudal empleado	Re	x_{CB} (%)	S_B (%)	S_{CH} (%)
$Q_1 = 0,30$ ml/min	35,66 (Laminar)	81,5	42,0	58,0
$Q_2 = 0,15$ ml/min	17,25 (Laminar)	81,5	27,2	72,8

La Fig. 5b representa la evolución temporal de la conversión luego de 3 ciclos de reacción, ahí determinamos una buena capacidad de reuso donde en el tercer ciclo de reacción disminuye la conversión final un 9% con respecto al primer ciclo. Esta disminución en la actividad se puede deber a desactivación del catalizador por bloqueo de los sitios activos por moléculas orgánicas.

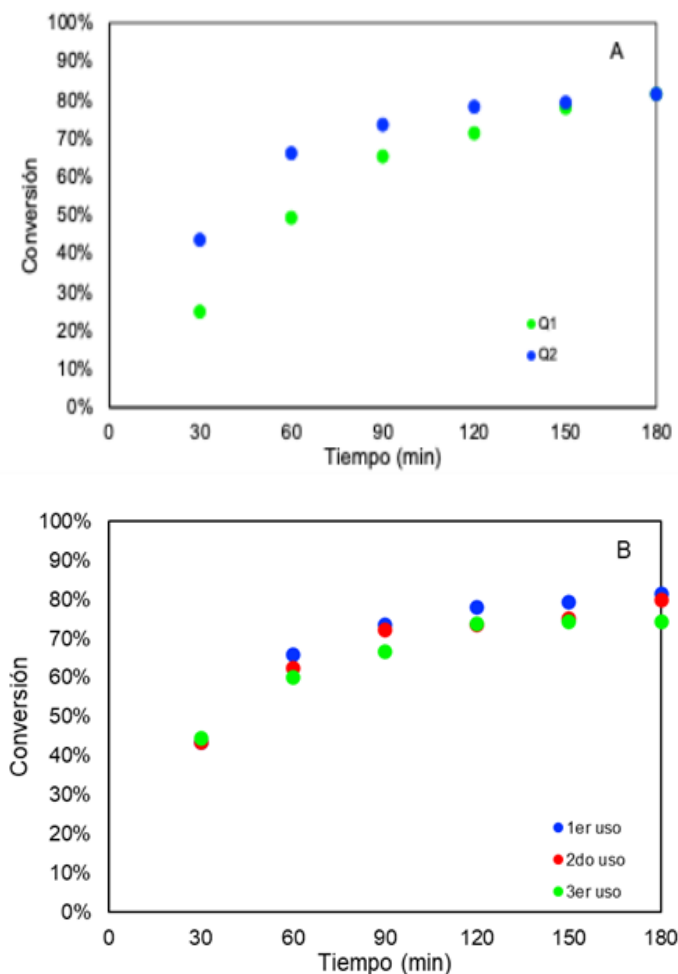


Figura 5. Conversión del clorobenceno vs tiempo. A) Comparando Q1 y Q2 y B) Reuso a caudal Q2.

Comparando los resultados obtenidos con los alcanzados previamente con catalizadores en polvo y otros trabajos, Tabla 2, se evidencia en primer lugar, que se pudieron reproducir los valores de conversión obtenidos con catalizadores en polvo. Luego, con otros trabajos de hidrogenación, el sistema reactivo elegido ofrece condiciones suaves y conversiones levemente menores, pero con un porcentaje de fase activa mucho menor que en esos catalizadores.

Tabla 1. Eliminación del clorobenceno y selectividades hacia los productos de reacción en el reactor de lecho fijo luego de 180min de reacción para diferentes caudales.

Sistema	Catalizador	T (K)	x_{CB} (%)	Referencia
Reactor Slurry	1% Ni/Al	298	82,8	Michelena <i>et al.</i> , 2023
	5% Ni/Al		81,4	
Reactor de lecho fijo	1% Ni/AM (Q1)	298	81,5	Este trabajo
	1% Ni/AM (Q2)		81,5	
Reactor batch	5% Ni/ZrO ₂	298	84	Mallick <i>et al.</i> , 2011
	5%Cu 5%Ni/ZrO ₂		95	



Reactor batch	10% Ni/AC	232	92	Wu <i>et al.</i> , 2005
Reactor batch	4% B 20% Ni	313	84	Lan <i>et al.</i> , 2014

4. CONCLUSIONES

El trabajo permitió validar el uso de catalizadores estructurados en forma de monolito para la eliminación de clorobenceno en agua mediante hidrodechloración catalítica. Se comprobó que el sistema alcanza niveles de conversión similares a los obtenidos con catalizadores en polvo, bajo condiciones operativas suaves. La selectividad hacia productos hidrogenados se vio favorecida por menores caudales, lo que sugiere que el tiempo de residencia influye en las rutas de transformación. Además, se verificó una buena adherencia del soporte sobre el monolito y una adecuada capacidad de reutilización del catalizador, lo que posiciona al sistema como una alternativa tecnológica eficiente y de bajo riesgo para el tratamiento de contaminantes organoclorados.

Agradecimientos

Este estudio contó con apoyo financiero de los proyectos del Ministerio de Ciencia de Argentina (ANPCyT-PICT 2019-01668), CONICET (PUE 229 201801 00005, PIO 0037, PIP 0134) y la Universidad Nacional de La Plata, UNLP (X903, X922), Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires (Diseño de tecnologías basadas en materiales adsorbentes y catalíticos sostenibles para la remediación continua de aguas contaminadas, resolución 693-23). LM agradece a la Comisión de Investigación Científica (CIC-Argentina) la financiación de su Beca Doctoral.

Nomenclatura

Símbolos		Símbolos griegos	
x	Conversión %	μ	Viscosidad dinamica (Pa.s)
S	Selectividad %	ρ	Densidad (Kg/m ³)
CB	Clorobenceno		
B	Benceno		
CH	Ciclohexano		
Re	Numero de Reynolds		
u	Velocidad de circulación (m/s)		
L	Longitud del lado del canal (m)		
D_{eq}	Diametro equivalente (m)		
			Subíndices
		i	Inicial
		t	Tiempo t

Referencias

Ali, A. M., Podila, S., Daous, M. A., Al-Zahrani, A. A. y Mahpudz, A. (2020). Highly efficient hydrotalcite supported palladium catalyst for hydrodechlorination of 1, 2, 4-tri cchlorobenzene: Influence of Pd loading. *Journal of Chemical Sciences*, 132, 39. <https://doi.org/10.1007/s12039-020-1743-1>



- Azam, S. M. R., Ma, H., Xu, B., Davi, S., Siddique, M. A. B., Stanley, S. L., Bhandari, B. y Zhu, J. (2020). Efficacy of ultrasound treatment in the removal of pesticide residues from fresh vegetables: A review. *Food Science & Technology*, 97, 417-432. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.028>
- Hee Cho, J., Hee An, S., Chang, T. S. y Shin, C. H. (2016). Effect of an alumina phase on the reductive amination of 2-Propanol to monoisopropylamine over Ni/Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 146, 811-819. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1695-8>
- Keane, M. A., Pina, G. y Tavoularis, G. (2004). The catalytic hydrodechlorination of mono-, di- and trichlorobenzenes over supported nickel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 48(4), 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.004>
- Lan, M., Fan, G., Wang, Y., Yang, L. y Li, F. (2014) Synthesis of highly dispersed boron-promoted nickel nanocatalysts and significantly enhanced catalytic performance in hydrodechlorination of chlorobenzene. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(35), 14682–14689. <https://doi.org/10.1039/C4TA02787F>
- Mallick, S., Rana, S. y Parida, K. (2011). Liquid phase hydrodechlorination of chlorobenzene over bimetallic supported zirconia catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12439–12448. <https://doi.org/10.1021/ie201142j>
- Martínez, A. A. y Barbero, B. P. (1-3 de noviembre de 2017). *Intensificación del proceso de degradación de fenol mediante reacción Fenton sobre catalizadores monolíticos FeOx/Al₂O₃/cordierita* [Trabajo completo]. XX Congreso Argentino de Catálisis. La Plata, Argentina.
- Michelena, L., Peroni, M. B., Mendez, L., Casella, M. L. y Jaworski, M. A. (4-6 de octubre de 2023). *Remediación de agua contaminada con pesticidas organoclorados usando clorobenceno como molécula* [Trabajo completo]. VII Jornadas en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge J. Ronco “Edición CINDECA de ORO”. La Plata, Argentina.
- Wu, W., Xu, J. y Ohnishi, R. (2005). Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60(1-2), 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.00>