

ESTUDIOS CATALÍTICOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS PERSISTENTES

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Orgánica

Autor: Carlos Matute Lamana

Directores: Clara Herrerías Larripa y José María Fraile Dorado

RESUMEN: Estudios catalíticos para la transformación de contaminantes organoclorados persistentes.

A lo largo de este trabajo, se han visto 2 mecanismos por los que tiene lugar la reacción de hidrodescloración catalítica (HDC) de compuestos cloroaromáticos. Con catalizadores heterogéneos transcurre mediante un aparente mecanismo de sustitución nucleófila aromática. Con catalizadores homogéneos se conoce con mayor exactitud las etapas del ciclo catalítico como la adición oxidante del compuesto organoclorado o la eliminación reductora del contaminante degradado. Se ha comprobado que el papel de la base es fundamental para neutralizar el ácido clorhídrico que se genera en la reacción, ya que dicho ácido es capaz de desactivar el catalizador. El disolvente es también muy importante ya que su elección influye en la velocidad de la reacción, siendo las más eficientes las proporciones de 80% agua y 20% etanol.

Una vez comprendida la importancia de estos aspectos de la reacción, se ha indagado en dos métodos diferentes e innovadores para la preparación del catalizador en cuestión. Algunos autores, han preparado un catalizador mixto de Pd/SiO₂ y Fe/SiO₂ orientado a la industria mediante un método que consiste en la co-polimerización de un complejo metálico con un gel precursor, "*cogelation method*", capaz de degradar y mineralizar compuestos organoclorados presentes en aguas residuales.

Una vez preparados los catalizadores, se estudia el efecto de distintos tipos de soportes inorgánicos como la alúmina, sílice y zeolita u orgánicos como el carbón activo. La reacción de HDC funciona con mayor rapidez con soportes como la alúmina y el carbón activo.

Por último, en este trabajo se estudia la posibilidad de sustituir el reductor utilizado habitualmente en la reacción de hidrodescloración, el hidrógeno molecular, por otra fuente dadora de hidrógeno como el ácido fórmico en un micro-reactor de flujo continuo.

ABSTRACT: Catalytic studies for the transformation of persistant organochlorides pollutants

Through out this report, it has been shown that heterogeneous catalysts follow an apparently nucleophile substitution mechanism in the catalytic hydrodechlorination of organochlorides compounds. With homogeneous catalysts the catalyst cycle is known with more accuracy and it consists in several steps like oxidant addition or reductive elimination. It has been demonstrated that base plays an important role because it neutralizes the hydrochloric acid formed in HDC and that the solvent has influence in the rate of HDC. The best solvent election is a proportion of 80% H₂O and 20% ethanol.

Once it is understood these concepts, it will be gone into detail about 2 different and innovative methods in order to prepare the catalyst. Some authors prepared a Pd/SiO₂ y Fe/SiO₂ mixed catalyst using a method which consists in the co-polimerization of a metallic complex with a gel precursor (cogelation method). This mixed catalyst is able to degrade and mineralize organochloride compounds.

Moreover, it has been studied the effect of catalysts over different inorganic supports like alumine, silica or zeolite and organic supports like active carbon. HDC reaction works better over alumina supports and active carbon.

Finally, it will be studied the possibility of replacing the molecular hydrogen reductor, which is often used in catalytic hydrodechlorination reactions, for another source of hydrogen. For instance, formic acid working in a continuous micro-reactor could be a good option.

Índice

1. Introducción y antecedentes	1
2. Hipótesis y objetivos	3
3. Resultados y discusión	4
3.1. Estudio de la reacción de hidrodescloración catalítica (HDC)	4
3.1.1. Mecanismo de la reacción	4
3.2.2. Importancia de la base en la reacción	7
3.3.3. Papel de la naturaleza del disolvente	11
3.2. Métodos de preparación del catalizador.....	14
3.2.1.Método de preparación a escala industrial	14
3.2.2. Comparación y eficiencia de los catalizadores	16
3.3. Efecto del tipo de soporte	17
3.4. Tipos de reductores para la reacción de hidrodescloración	20
4. Conclusión	22
5. Bibliografía	23

1. Introducción y antecedentes

Los compuestos orgánicos halogenados juegan un papel importante en la síntesis de otros químicos y en multitud de procesos industriales.¹ Sin embargo muchos de estos compuestos presentan una alta toxicidad que generalmente es perjudicial para el medio ambiente, por ello han sido clasificados como contaminantes orgánicos persistentes (POPs).² El lindano es un claro ejemplo de este tipo de contaminantes, fabricado en grandes cantidades por toda Europa hasta su prohibición a lo largo de los años 90, y que sigue afectando al medio ambiente negativamente³.

Se estima que el tiempo de vida medio del lindano puede ser de 11 años disuelto en agua salada, 42 años en agua dulce o incluso 110 años en el océano ártico⁴. Esta persistencia se debe en parte a que este compuesto es resistente a la hidrolisis en los medios acuíferos naturales y a que es estable frente a la luz⁵. Además, puede bioacumularse fácilmente en la cadena alimenticia debido a su alta solubilidad en compuestos como los lípidos⁶ y generar diversos trastornos en humanos cuando se está expuesto a altas concentraciones como irritación de piel, dolores de cabeza, convulsiones y en los peores casos incluso la muerte.⁴ Tanto el lindano (γ -HCH) como sus estereoisómeros que se muestran a continuación en la figura 1 presentan un gran reto para la investigación, en la búsqueda del mejor método posible para degradarlos y reducir así su toxicidad.⁴

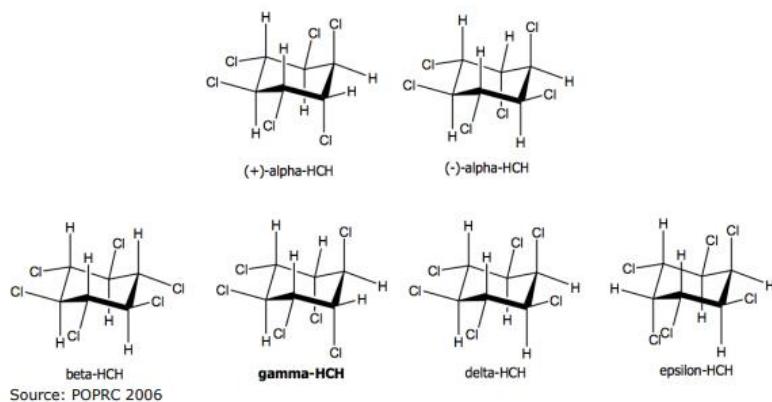


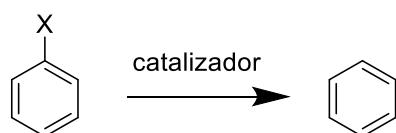
Figura 1. Representación de distintos estereoisómeros del hexaclorociclohexano

En España, más concretamente en Aragón, existe un problema derivado de la gran producción de lindano en los años 80. Dicho pesticida se fabricaba en la empresa Inquinosa, situada en Sabiñánigo, y vertía todos los subproductos no deseados, los estereoisómeros del lindano, en zonas no recomendadas para almacenar esos residuos. Como consecuencia, estos compuestos empezaron a filtrarse lentamente en el suelo llegando a alcanzar acuíferos subterráneos y contaminando el río más próximo, el río Gállego. Aparte del problema de contaminación del suelo y acuíferos, hay un montón de toneladas de compuestos puros confinados en un vertedero controlado, que idealmente podrían servir como materia prima si se consigue desarrollar un método de transformación viable en algún producto o material de interés

industrial. En el caso de las contaminaciones de acuíferos, como la concentración de los compuestos tóxicos no es muy alta, no se puede obtener un valor adicional de estas sustancias y por ello el principal objetivo es simplemente degradarlos y reducir su toxicidad en el medioambiente.

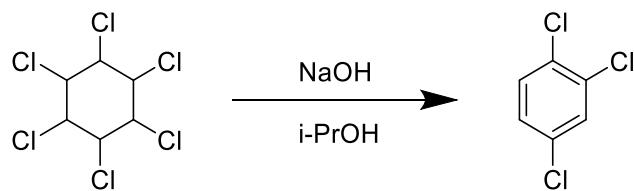
Por tanto, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas eficientes desde un punto de vista medioambiental para proceder a su eliminación parcial o total y además obtener un valor adicional con los posibles subproductos generados.

Actualmente, contamos con el desarrollo de técnicas como la degradación fotoquímica, incineración, combustión catalítica, oxidación supercrítica, biodegradación o la hidrodeshalogenación catalítica (HDH) para afrontar este problema.^{7,8,9} Entre todas estas técnicas, la hidrodeshalogenación catalítica se sitúa como una de las más respetuosas con el medio ambiente debido al menor coste del proceso utilizado.¹⁰ Es una estrategia que está evolucionando constantemente en la búsqueda de métodos más eficientes, menos costosos y menos contaminantes para el medio ambiente¹⁰. En la reacción de hidrodeshalogenación catalítica, se consigue sustituir un átomo de halógeno del reactivo por un hidrógeno con la ayuda de un catalizador y se puede esquematisar de la siguiente forma:



Esquema 1. Reacción de hidrodeshalogenación catalítica

Una etapa interesante para comenzar la degradación del lindano o sus estereoisómeros consiste en llevar a cabo una reacción de eliminación en presencia de una base¹¹. Esta etapa puede llevarse a cabo sin grandes problemas y nos permite eliminar 3 átomos de cloro del compuesto hexaclorado inicial:



Esquema 2. Eliminación de hexaclorociclohexano en medio básico.

Una vez realizada esta reacción, el producto mayoritario, 1,2,4-triclorobenceno, y la mezcla de isómeros que se genera se puede someter a diferentes técnicas para terminar de degradar los átomos de cloro de la molécula y reducir así su toxicidad.

2. Hipótesis y objetivos

Una vez planteado el problema asociado con el lindano y su degradación, se debe destacar la importancia del uso de la catálisis. Especialmente en el diseño de nuevos catalizadores capaces de obtener altos rendimientos, tiempos de reacción menores, minimizar los costes energéticos y por supuesto la reducción de los residuos generados en las reacciones de hidrodescloración catalítica (HDC).

Por tanto, a lo largo de este trabajo se va a realizar un profundo análisis a los aspectos más importantes a tener en cuenta a la hora de realizar la hidrodescloración catalítica con el objetivo de analizar los resultados descritos en la literatura y poder avanzar hacia nuevos resultados experimentales.

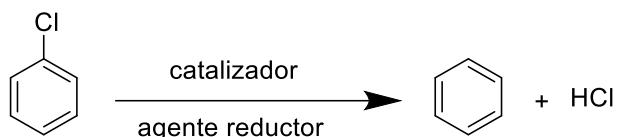
Para ello, se ha recopilado información bibliográfica de diversas fuentes científicas tratando de realizar búsquedas en publicaciones actuales pero sin descuidar la información existente relativa a años atrás.

Para comenzar, se estudiará el mecanismo de la reacción, el papel de la base y el papel del disolvente. Más tarde, se analizarán dos métodos distintos de preparación del catalizador, resaltando sus ventajas y sus inconvenientes frente a otros tipos de preparaciones, y el efecto que se produce al utilizar un catalizador sobre diferentes soportes, ya sea un soporte orgánico como el carbón activo o uno inorgánico como la alúmina. Por último, se estudiará la posibilidad de realizar las reacciones utilizando como agente reductor una fuente de hidrógeno alternativa al hidrógeno molecular, ampliamente utilizado en el transcurso de estas reacciones.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio de la reacción de hidrodescloración catalítica (HDC)

Varios catalizadores, incluyendo metales soportados (Pd^{12} , Rh^{13} , Au^{14} , Ru^{15} , Pt^{16} y Ni^{17}) y complejos de metales de transición¹⁸ han sido diseñados para llevar a cabo la hidrodescloración de compuestos organoclorados aromáticos, utilizando hidrógeno como agente reductor proveniente de diversas fuentes como H_2 ,¹⁹ NaBH_4 ,²⁰ ácido fórmico o sales de ácido fórmico²¹ y alcoholes²².



Esquema 3. Reaccion hidrodescloración catalítica

La mayoría de los estudios coinciden en que la actividad catalítica más alta de los metales del grupo 8, 9 y 10 en la reacción de hidrodescloración en fase líquida de compuestos organoclorados utilizando H_2 como agente reductor se corresponde con el $\text{Pd}^{23,24,25}$.

Además, se propone que siguen el siguiente orden de actividad:²⁶



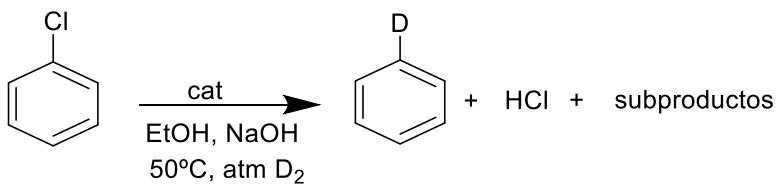
El hecho de que el catalizador metálico de Pd soportado sea el más eficiente en las reacciones de HDC se relaciona con su capacidad para disociar el hidrógeno molecular, H_2 , y su capacidad para activar la rotura hidrogenolítica del enlace C-Cl.²⁶

Es por ello, por lo que a lo largo de este trabajo se mostrará mayoritariamente reacciones de hidrodescloración con catalizadores de Pd soportados aunque también se incluyen ejemplos con catalizador de Ni o de Rh.

3.1.1. Mecanismo de la reacción

En el caso en el que se trabaje con catalizadores heterogéneos, descifrar el mecanismo de la reacción no es siempre sencillo. Además, el mecanismo puede variar en función de la utilización de un catalizador u otro lo que aporta una mayor complejidad al asunto. En líneas generales, como se verá a continuación, se cree que el mecanismo se puede asemejar a algo parecido a la sustitución nucleófila aromática ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$).²⁷ Aunque las etapas del proceso difieran entre sí, el resultado es que se ha sustituido un átomo de cloro por un ion hidruro, de ahí la semejanza.

En primer lugar se estudia el posible mecanismo que tiene lugar en la reacción de hidrodescloración del clorobenceno utilizando Pd soportado sobre carbono (Pd/C), níquel soportado sobre carbono (Ni/C) y una mezcla de ambos en distinta proporción ($\text{Ni}_{98}\text{Pd}_2/\text{C}$).²⁷



Esquema 4. Hidrodescloración catalítica de clorobenceno en atmósfera de deuterio.

La reacción tiene lugar a 50°C, en atmósfera de D₂ para tratar de dilucidar el mecanismo y como disolvente se utiliza etanol. Dicho etanol contiene un exceso de NaOH en relación al estequiométrico para neutralizar el HCl que se va generando conforme avanza la reacción. Utilizando D₂ en lugar de H₂ se pueden controlar los átomos de deuterio que participan en la reacción y diferenciarlos de los átomos de hidrógeno ya existentes en el compuesto de partida debido su efecto isotópico. Partiendo de una cantidad de clorobenceno inicial de 0.255M y utilizando 0.05mmol del catalizador metálico, en 3 horas de reacción se obtienen los resultados recogidos en la tabla 1²⁷.

Tabla 1. Concentración molar (M) tras la HDC de clorobenceno a las 3h.

No.	Catalyst	[PhD]	[PhH]	[PhPh]	[CH ₃ COO ⁻]	[-CH ₂ D]	[-CHD-]	[-OD]	[PhCl]
1	(ethanol)	—	—	—	—	0.007	0.006	0.003	—
2	Ni/C	0.094	0.135	—	0.060	0.007	0.084	0.217	0.026
3	Ni ₉₈ Pd ₂ /C	0.113	0.118	0.012	0.054	0.007	0.028	0.243	—
4	Pd/C	0.049	0.182	0.013	0.187	0.007	0.014	0.522	—
5	Pd/C	0.0004 ^a	0.255 ^b	—	0.016	0.007	0.008	0.727	—
6	Ni/C(Ar) ^c	—	0.190	—	0.136	—	—	—	0.065
7	Pd/C (Ar) ^c	—	0.231	0.012	0.124	—	—	—	—

^a Concentration comparable with natural content PhD (0.0002 M) in 0.255 M of benzene.

^b Initial concentration of benzene in the test experiment C₆H₆ + D₂ + Pd/C (3 h).

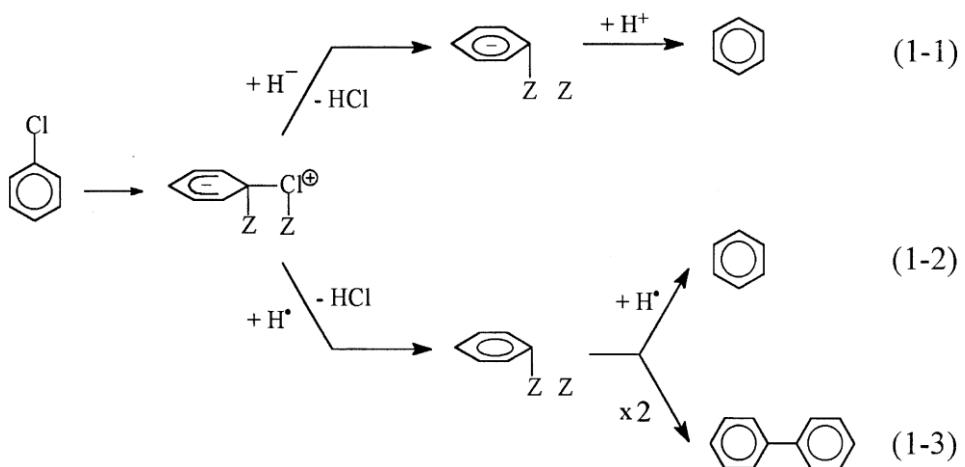
^c Dechlorination was carried out for 3 h under argon atmosphere.

A parte de los productos sin cloro, [PhD] benceno monodeuterado y [PhH] benceno, se obtiene bifenilo [PhPh] cuando se utiliza Pd como catalizador, y acetato de sodio lo cual puede hacer reflexionar sobre el mecanismo por el que se lleva a cabo la reacción. Además también se incluye en las siguientes columnas los datos de etanol deuterado en el grupo metilo [-CH₂D], de metileno deuterado [-CHD-] e hidroxilo [-OD].²⁶

Como bien se sabe, en el enlace C-Cl de un aromático, el átomo de cloro puede poner en juego electrones de sus orbitales *p* por resonancia, adquiriendo dicho enlace un cierto carácter doble. Por ello, es posible la formación de una especie diadsorbida en la superficie del catalizador²⁸ que podría ser atacada por un ion hidruro (Esquema 5).

Sin embargo, este mecanismo no explicaría la formación de bifenilo [PhPh] en el medio de reacción por lo que debe de haber una ruta alternativa por la que obtener dicho producto.

Por tanto, se propone que el mecanismo por el que tiene lugar la hidrodescloración de clorobenceno usando Pd como catalizador es una combinación de la ruta iónica y una ruta radicalaria como puede apreciarse en el siguiente esquema:²⁷



Esquema 5. Mecanismo propuesto para la hidrodescloración de clorobenceno. Rutas 1-1, 1-2 y 1-3 catalizador de Pd/C; ruta 1-1 catalizador de Ni/C.

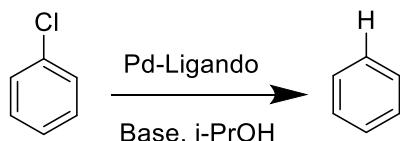
Se debe resaltar que el producto bifenilo solo se obtiene cuando utilizamos mezclas de catalizadores que contienen paladio, (Pd/C) y (Ni₉₈Pd₂/C), mientras que cuando utilizamos níquel soportado sobre carbono no tiene lugar la formación de dicha especie. La explicación a este hecho está relacionada con el tipo de hidrógeno activo inherente a cada catalizador.

Por un lado, se conoce que la interacción del hidrógeno con el metal níquel conlleva la formación de la especie iónica del hidrógeno²⁹. Por otro lado, la interacción con Pd genera dos especies diferentes³⁰: $\alpha - PdH$ que supuestamente corresponde con la especie iónica y $\beta - PdH$ que correspondería al átomo de hidrógeno.

Como resultado, el catalizador de paladio activaría todas las rutas del mecanismo (1-1, 1-2 y 1-3) mientras que el catalizador de níquel solo podría activar la ruta 1-1.

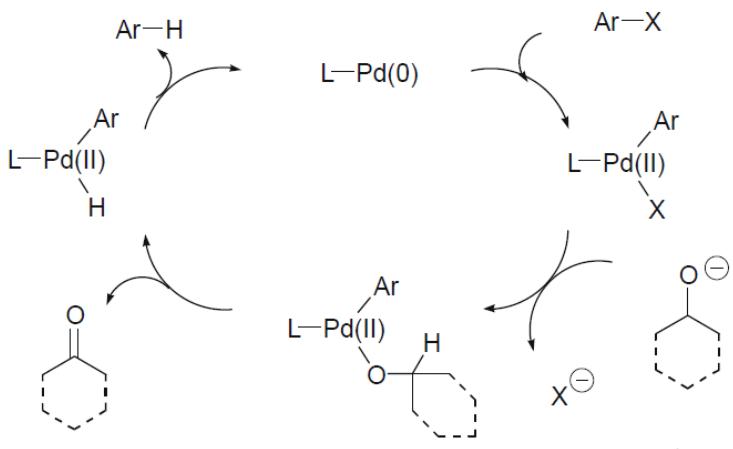
Si en lugar de trabajar con catalizadores heterogéneos empleamos catalizadores homogéneos el mecanismo por el que transcurre la reacción es diferente aunque utilicemos el mismo metal.

En cuanto a catálisis homogénea se refiere, existen estudios que tratan la posibilidad de utilizar ligandos carbenos N-heterocíclicos coordinados al Pd para reacciones de descloración de cloruros aromáticos,³¹ ligandos trifosfina coordinados al Pd para degradar haluros aromáticos y α -halocetonas³² o ligandos fosfitos coordinados al Pd³³ en los que se utiliza el disolvente como fuente de hidrógeno.



Esquema 6. HDC de clorobenceno con distintos catalizadores de Pd en fase homogénea.

En estos casos, el mecanismo se conoce con exactitud y se puede generalizar con el siguiente ciclo catalítico:³⁴



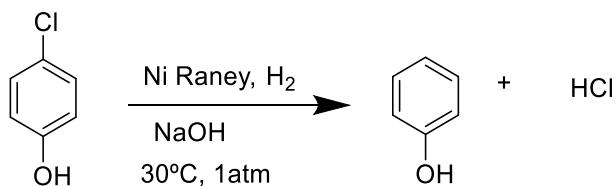
Esquema 7. Mecanismo general para la reacción de deshalogenación catalizada por Pd en la misma fase.

La especie de Pd (0) es la especie activa del ciclo catalítico, la cual sufre una adición oxidante de la especie aromática clorada para transformarse en un complejo de Pd (II). Se cree que la etapa determinante de la velocidad es la adición oxidante del haluro aromático³³. Esta especie es atacada por un alcóxido, el cual ha sido generado por la reacción entre un alcohol y una base, desplazando el halógeno del complejo. En la siguiente etapa, este complejo sufre una eliminación β y por último una eliminación reductora regenerando la especie de Pd (0) y generando como producto el aromático sin cloro.

Una vez conocidas las etapas del mecanismo se podrían diseñar catalizadores homogéneos que puedan realizarlas con mayor rapidez y de la mejor manera posible.

3.2.2. Importancia de la base en la reacción

El efecto de adición de una base en la reacción de hidrodescloración (HDC) de 4-clorofenol fue estudiada sobre un catalizador Ni Raney³⁵. Se realizó una comparación utilizando bases débiles y bases fuertes como KOH, NaOH o trietilamina.



Esquema 8. Hidrodescloración catalítica de 4-clorofenol con Ni Raney

Los experimentos se realizaron a 30°C, presión atmosférica y cada uno de ellos fue repetido dos veces, obteniendo una variación entre ellos menor al 4.5%. Se utilizaron 0.12g de Ni Raney y 80mL de 4-clorofenol (6.20mmol) los cuales fueron agitados bajo una corriente 20mL·min⁻¹ de N₂ durante 5 min. Una vez agitado, se adiciona la base y se hace pasar una corriente de 10mL · min⁻¹ de H₂ de forma continua. Los resultados se ilustran en la figura 2:³⁵

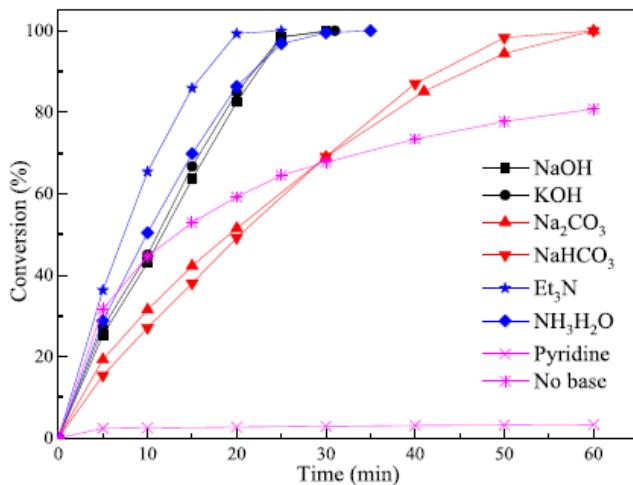
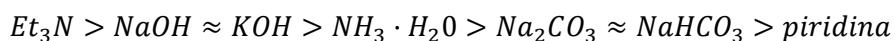


Figura 2. Efecto del uso de varias bases en la hidrodeshalogenación catalítica con Ni Raney de 4-clorofenol en medio acuoso.

La figura 2 muestra cómo la reacción puede alcanzar una conversión del 80% sin presencia de una base. Durante la HDC, una cantidad estequiométrica de HCl es generado como producto afectando negativamente al catalizador de Ni Raney³⁶. Como resultado, el catalizador de Ni Raney es degradado y el 4-clorofenol no puede terminar de convertirse a fenol en 60 min, lo que muestra la necesidad de una base en el medio de reacción para la neutralización del HCl generado.

También se puede apreciar en la figura los tiempos de reacción y los porcentajes de conversión de la misma reacción en presencia de bases siguiendo el siguiente orden:



En la figura 2, se observa claramente que el catalizador Ni Raney posee mayor actividad catalítica en presencia de bases. En comparación, las bases como Et₃N y NaOH funcionan bastante mejor que el resto. En el caso de la piridina, se propone un posible envenenamiento del catalizador como explicación de la inexistente conversión del 4-clorofenol en presencia de la misma³⁷.

Para esclarecer el efecto de la base en la reacción, se compara el pH al inicio de la reacción y al final, obteniéndose la siguiente tabla:³⁵

Tabla 2. Efecto del pH en HDC de 4-clorofenol en medio acuoso con catalizador Ni Raney.

Base	Addition (mmol)	pH ₀	pH _{t=1h}	Ni leaching (mg)	Al leaching (mg) ^a	HDC rate (min ⁻¹)
No Base	0	6.63	2.30	72.76	3.85	0.51
NaOH	6.85	10.90	8.84	0.01	0.03	1.27
KOH	6.85	10.46	7.23	0.33	N.D.	1.27
Na ₂ CO ₃	3.43	9.14	5.72	0.51	N.D.	0.63
NaHCO ₃	6.85	7.62	5.71	0.80	N.D.	0.63
NH ₃ ·H ₂ O	6.85	9.61	9.03	0.92	0.39	1.09
Et ₃ N	6.85	10.05	8.45	0.01	N.D.	1.52
pyridine	6.85	7.31	7.21	0.33	N.D.	0.02

^a N.D.: Not detected.

En ausencia de bases, el medio se acidifica desde un pH_{t=0}=6.63 hasta pH_{t=1h}=2.30 debido al HCl generado en el transcurso de la reacción mientras que en presencia de bases el cambio no es tan brusco ni se genera un medio tan ácido.

Se debe destacar que la fase activa del níquel Raney, principalmente Ni (0), pueden corroerse fácilmente en medio ácido y pasar de Ni (0) a Ni (II), estado de oxidación en el cual no es activo. Por lo que el pH del medio de reacción debe ajustarse y tenerse en cuenta para evitar la degradación de la fase activa del catalizador. Como puede verse numéricamente en la tabla 2 y gráficamente en la figura 3, cuando se realiza la reacción en ausencia de una base que neutralice el HCl generado, la cantidad de níquel y aluminio degradado es muy alta, 72.76mg y 3.85mg respectivamente.

Without Base

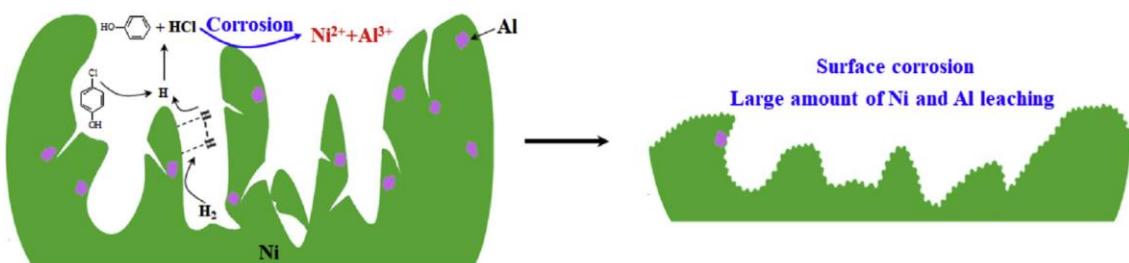


Figura 3. Degradación de Ni Raney a causa del HCl producido como subproducto

Esta degradación del catalizador es por lo que no se obtienen porcentajes de conversión mayores del 80% sin usar base.

En presencia de base, se aumenta la velocidad de la reacción y se evita la degradación del catalizador como puede apreciarse en la tabla 2 y en la figura 4 obtenida con un microscopio electrónico de barrido (SEM). ³⁵

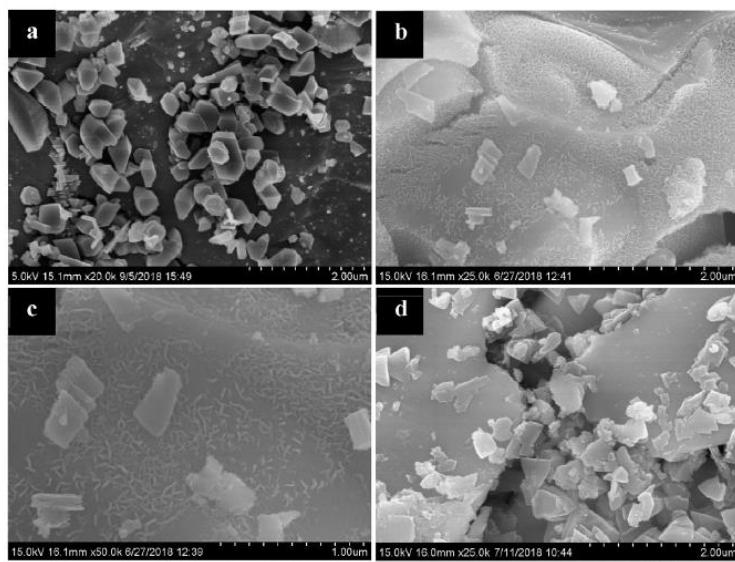


Figura 4. Imágenes SEM de: a) Catalizador de Ni Raney, b) usado en medio acuoso sin base, c) ampliación de b), d) usado en medio acuoso con NaOH.

Una vez demostrado la ventaja de la adición de la base en el medio de reacción, se debe estimar cual es la cantidad óptima a emplear por lo que se realiza un estudio utilizando diferentes cantidades de base según se muestra en la siguiente gráfica:³⁵

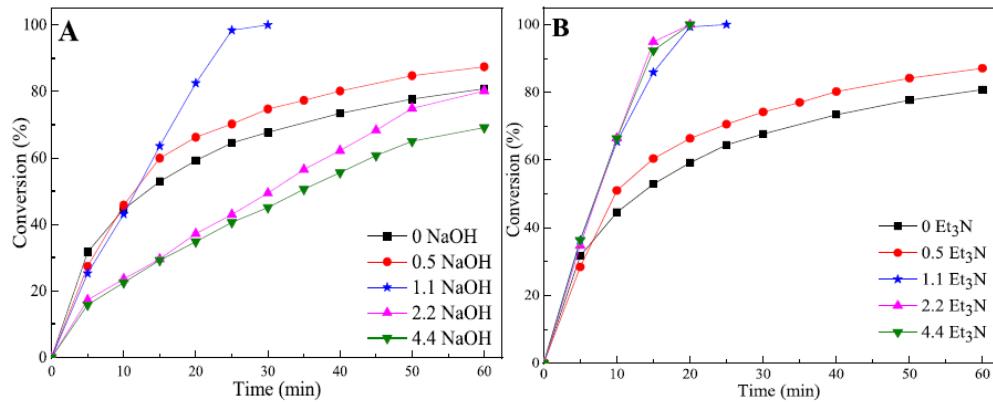
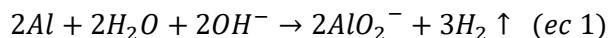
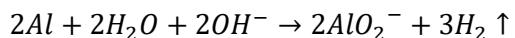
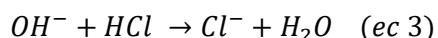
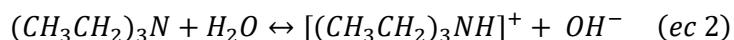


Figura 5. HDC de 4-clorofenol con Ni Raney con distintas relaciones de: a) NaOH, b) Et₃N.

En el caso del NaOH, la conversión aumenta hasta llegar a la relación ideal 1.1 (prácticamente cantidad estequiométrica) y luego se ve disminuida al emplear más base. El efecto en el caso de la trietilamina es similar pero menos pronunciado. La explicación a este hecho es la siguiente: un defecto de NaOH no lograría neutralizar completamente todo el HCl generado en la reacción mientras que un exceso de NaOH evita la degradación del níquel en el catalizador pero induce la degradación del aluminio, disminuyendo su actividad catalítica, según el siguiente equilibrio:



En el caso de la trietilamina, el razonamiento es similar y los equilibrios que tienen lugar son los siguientes:



En la siguiente tabla se ilustra cómo aumenta la degradación del aluminio conforme aumentamos la cantidad de base empleada como hemos mencionado anteriormente:³⁵

Tabla 3. Degradación de Ni y Al y variación del pH en HDC de 4-clorofenol

Base	Addition (mmol)	pH ₀	pH _{1 h}	Ni leaching (mg)	Al leaching (mg) ^a	HDC rate (min ⁻¹)
No Base	0	6.63	2.30	72.76	3.85	0.51
NaOH	3.12 (0.5NaOH)	9.16	3.27	31.88	0.70	0.55
	6.85 (1.1NaOH)	10.90	8.84	0.01	0.03	1.27
	13.70 (2.2NaOH)	12.54	11.77	3.20×10^{-3}	4.02	0.53
	27.40 (4.4NaOH)	12.87	12.76	0.01	5.05	0.44
	3.12 (0.5Et ₃ N)	9.11	2.87	33.84	0.48	0.55
Et ₃ N	6.85 (1.1Et ₃ N)	10.05	8.44	0.01	N.D.	1.52
	13.70 (2.2Et ₃ N)	10.77	9.95	0.04	0.75	1.90
	27.40 (4.4Et ₃ N)	11.20	10.65	0.04	1.39	1.90

^a N.D.: Not detected.

A la vista de los resultados, la cantidad de aluminio degradada del catalizador aumenta cuando utilizamos una cantidad de NaOH y Et₃N mayor a la estequiométrica (relación 1.1)

Por tanto, como ya hemos comentado, tenemos que utilizar una cantidad de base ideal, es decir estequiométrica, para evitar problemas tanto por parte de un medio muy ácido como de un medio muy básico.

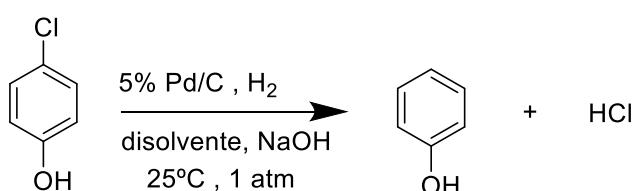
3.3.3. Papel de la naturaleza del disolvente

La elección del disolvente en la reacción de hidrodescloración de compuestos organoclorados es muy importante y se deben tener en cuenta diferentes aspectos³⁸:

- Solubilidad de los reactivos
- Influencia en el mecanismo
- Recuperación y precio
- Toxicidad en el medio ambiente

Aunque existe una amplia gama de disolventes orgánicos o inorgánicos que se pueden utilizar en las reacciones de hidrodescloración en fase líquida, los disolventes más usados son agua, etanol y metanol debido a sus posibles aplicaciones en el medio ambiente.^{39,40,41}

Con la finalidad de comparar algunos de estos disolventes y otros comúnmente utilizados en laboratorios de química orgánica como el tolueno se realizaron diferentes experimentos para la hidrodescloración de 4-clorofenol (2.0mmol) sobre un catalizador comercial al 5% Pd/C, a temperatura ambiente y presión atmosférica, con una cantidad estequiométrica de base (NaOH) y bajo una corriente de hidrógeno.⁴²



Esquema 9. Hidrodescloración de 4-clorofenol con Pd/C

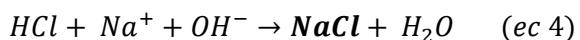
Los datos se ilustran en la tabla 4:⁴²

Tabla 4. Efecto de diferentes disolventes (20mL) en HDC de 4-clorofenol con 5% Pd/C

Entry	Solvent	Temp. (°C)	Time (min)	TOF (min ⁻¹)	Dechlorination (%)
1	H ₂ O	25	35	8.04	100
2	Ethanol	25	35	4.13	51.3
3	iso-Propanol	25	60	3.54	75.4
4	Toluene	25	60	0.55	11.7
5	Toluene	60	60	3.64	77.5

La hidrodescloración tiene lugar completamente, 100% de conversión, tras 35 min en agua mientras que en los disolventes orgánicos el % de conversión y el TOF (*turnover frequency*) son mucho menores, siendo necesario en el caso del tolueno aumentar la temperatura de la reacción para obtener solamente un 77.5% de conversión.

Para explicar los diferentes valores de conversión se debe tener en cuenta un producto concomitante formado en la reacción, como neutralización del ácido clorhídrico:



El cloruro de sodio puede causar la desactivación del catalizador en disolventes orgánicos ya que se deposita sobre la superficie del catalizador Pd/C y bloquea los poros de carbón activado.⁴² Por el contrario esta sal está disuelta en agua y no se inhibe el catalizador. Además, el tratamiento con agua es más barato, más seguro y no genera ningún tipo de contaminación para el medioambiente.

Como bien hemos dicho al principio de esta sección, la solubilidad de los reactivos en el disolvente es importante. La solubilidad de clorobenceno y bromobenceno en agua es muy baja (0.036% y 0.0424% (v%) respectivamente) debido a las propiedades hidrofóbicas de estas moléculas por lo que se estudiaron distintas mezclas de agua/etanol en otros experimentos para aumentar la solubilidad en la deshalogenación de diferentes organoclorados.⁴² Se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 5. Deshalogenación de haluros aromáticos en disolución acuosa con catalizador de Pd.

Entry	Halide	Solvent	Time (min)	Yield (%) ^b
1	2,4-Dichlorophenol	H ₂ O	90	Phenol (99), cyclohexanone (1)
2	2,4-Dichlorophenol	Ethanol	90	Phenol (59), 2-CP (25), 4-CP (8), cyclohexanone (3)
3	Chlorobenzene	H ₂ O	30	Benzene (93)
4	Chlorobenzene	80% H ₂ O ^c	30	Benzene (100)
5	Chlorobenzene	Ethanol	30	Benzene (45)
6	Bromobenzene	80% H ₂ O	15	Benzene (100)
7	Bromobenzene	Ethanol	15	Benzene (48)
8	4-Chlorotoluene	80% H ₂ O	40	Toluene (97)
9	4-Chlorotoluene	Ethanol	60	Toluene (68)
10	4-Chlorobenzotrifluoride	80% H ₂ O	60	Benzotrifluoride (100)
11	2,4-Chlorofluorobenzene	80% H ₂ O	90	Fluorobenzene (100)
12	4-Chlorohypnone	80% H ₂ O	60	Hypnone(98), α -phenethylol(2)
13	4-Chlorohypnone ^d	iso-Propanol	90	α -(4-chlorophenyl)ethyl alcohol (65), styrene (32%), α -phenethylol (3%)

^a Reaction conditions: aqueous solution of organic halides (halide atom, 2.0 mmol), 20 mL; 5% Pd/C, 15 mg; 25 °C; under normal pressure.

^b Yields: by normalization analysis of GC.

^c 80% H₂O: H₂O/ethanol = 80/20 (v/v).

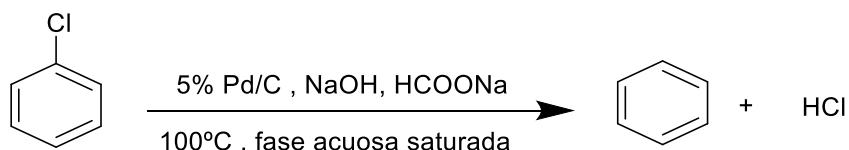
^d Reaction pressure, 3 atm.

En la tabla 5 se puede apreciar muy bien el razonamiento explicado anteriormente. En el caso de utilizar clorobenceno como reactivo inicial: la reacción usando etanol como solvente pasados 30 min tiene una conversión baja; si utilizamos agua la conversión aumenta hasta el 93%; y si utilizamos una mezcla de *etanol/H₂O*, aprovechando las ventajas de cada solvente por separado (el aumento de solubilidad del reactivo por parte del etanol y la disociación de la

sal de cloruro de sodio formada en la neutralización del HCl por parte del agua), podemos obtener conversiones del 100% en 30min.

Por otro lado, también se han realizado otros experimentos basados en la adición de diferentes tipos de sales de sodio en la fase acuosa⁴³.

En este caso los experimentos fueron llevados a cabo a 100°C, usando un catalizador comercial de Pd/C, clorobenceno como reactivo modelo en fase acuosa, HCOONa como especie dadora de hidrógeno, NaOH como base y distintos tipos de sales saturando la fase acuosa.



Esquema 10. Hidrodescloración de clorobenceno en presencia una sal en una fase acuosa saturada.

La siguiente tabla muestra los resultados al usar diferentes sales:⁴³

Tabla 6. Efecto de diferentes sales de sodio en HDC del benceno en una disolución acuosa saturada.

Entry	Salt (saturated in water)	Percentage conversion ^b (%)	Yield of benzene ^b (%)
1	None	37.6	35.3
2	CH ₃ COONa	>99	98.2
3	Na ₂ SO ₄	67.8	67.4
4	NaCl	36.9	35.6
5	NaBr	26.1	25.1
6	Na ₂ CO ₃	25.4	23.8
7	NaNO ₃	15.3	13.9
8	NaI	4.8	2.7

^a Reaction conditions: chlorobenzene, 5 mmol; HCOONa, 10 mmol; sodium hydroxide, 1 g; water, 5 g; Pd/C (5 wt%), 50 mg; salt, saturated amount; reaction temperature, 100 °C. ^b The conversion of chlorobenzene and the yield of benzene were determined by GC using toluene as the internal standard.

Los resultados indican que la presencia de la sal CH₃COONa incrementa la conversión hasta llegar a más de un 99%. Este incremento puede deberse a dos factores:

- La sal disuelta puede jugar un papel importante con un rol similar a los surfactantes. En una disolución saturada, parte del CH₃COONa se encuentra localizado en la interfaz entre el sustrato y la fase acuosa por lo que la cola no polar se colocará en la fase del sustrato, enriqueciendo el mismo mientras que la parte polar se situará en la fase acuosa facilitando el transporte de HCl desde la interfaz a la fase acuosa, acelerando su posterior neutralización con NaOH.⁴³

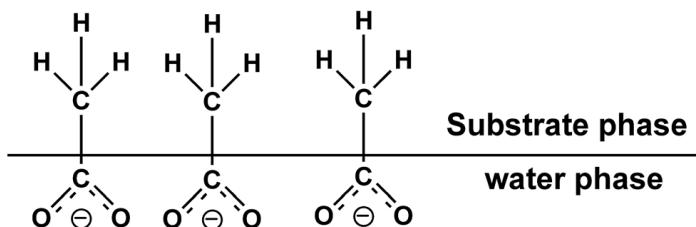


Figura 7. Estructura del anión acetato en la interfase

- La disolución de CH₃COONa en agua también puede incrementar la fuerza iónica de la solución, lo cual es beneficioso porque activa el enlace C-Cl en el clorobenceno fruto de la interacción del clorobenceno con los iones solvatados.⁴³

3.2. Métodos de preparación del catalizador

El método más empleado para la activación de distintos catalizadores como Pd u otros metales nobles consiste en reducirlos con una corriente de hidrógeno gas, formando así la especie activa de catalizador capaz de convertir el reactivo organoclorado. Error! Marcador no definido. A continuación se explicará un método para preparar el catalizador orientado a la industria, a escala industrial.

3.2.1. Método de preparación a escala industrial

Una vez se han estudiado los aspectos claves de la reacción y se observa que tiene lugar con éxito en el laboratorio, el gran desafío es trasladar estos procesos a la industria en búsqueda de los menores costes posibles, mayor eficiencia y mayor aprovechamiento de los subproductos generados.

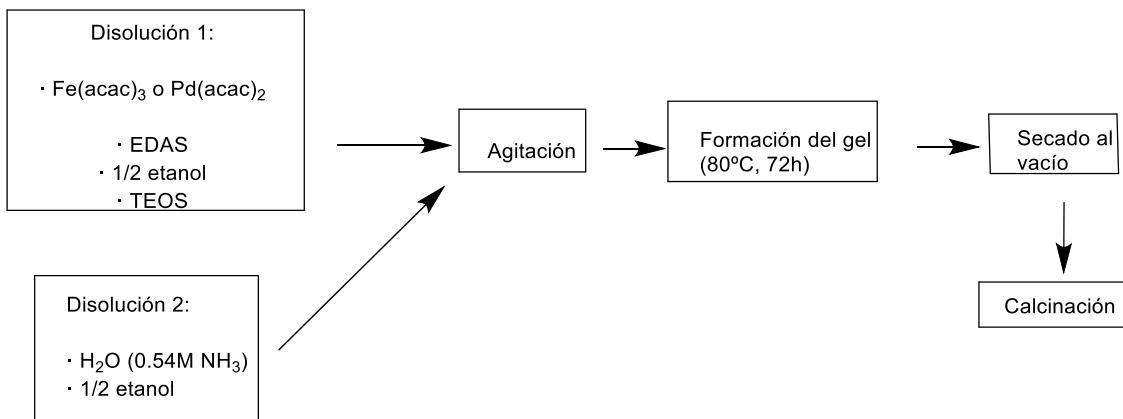
Para ello se estudia la preparación de 3 catalizadores que se nombrarán de la siguiente manera⁴⁴:

- Laboratorio (C)
- Industrial 1 (I1)
- Industrial 2 (I2)

Estos catalizadores se pueden preparar mediante el llamado “*cogelation method*” que consiste en la co-polymerización de un complejo metálico con un gel precursor, un buen método para preparar nanopartículas de metales como Pd, Ag, Co o Cu sobre soportes como sílice⁴⁵.

Estos 3 catalizadores se prepararán siguiendo este método pero habrá modificaciones orientadas a la preparación del catalizador a escala industrial se comentará a continuación.

La primera etapa para preparar el catalizador en el laboratorio (C) siguiendo este método es la síntesis del gel. En el caso que se va a estudiar a continuación se preparan catalizadores de Pd/SiO₂ y Fe/SiO₂ (cada uno por separado) partiendo de Pd(acac)₂ y Fe(acac)₃ como precursores metálicos, utilizando como disolvente etanol.⁴⁴



Esquema 11. Simplificación de las etapas en la preparación de catalizador a escala de laboratorio.

El compuesto tetraetilortosilicato o TEOS funciona como precursor de la sílice y el [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano o EDAS tiene otra función.⁴⁴ El EDAS, debido a la presencia de un grupo etilendiamina en su molécula, posibilita la quelación de iones metálicos y altas dispersiones del metal en la preparación del catalizador metálico soportado⁴⁶.

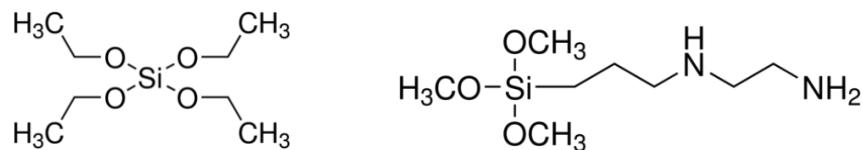


Figura 8. Izquierda: estructura de TEOS; Derecha: estructura EDAS.

Tras realizar el proceso, el catalizador de Pd se reduce bajo una corriente de hidrógeno y ya estaría listo para la reacción de hidrodescloración.

Los catalizadores a escala industrial (I1 e I2) siguen el mismo proceso que el catalizador de laboratorio (L) pero con las siguientes modificaciones:⁴⁴

- Catalizador industrial 1: se reemplazan las sustancias TEOS y EDAS por otras que estén disponibles a nivel industrial y hagan la misma función como el Dynasil (tetrametoxisilano) y el Dynasilan DAMO (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano) respectivamente.

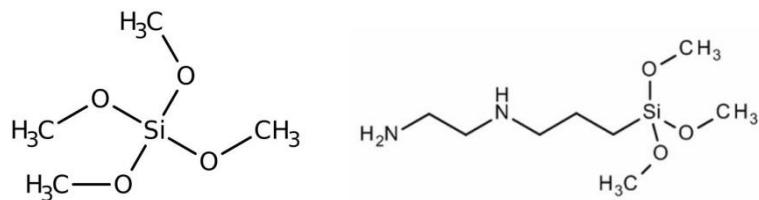


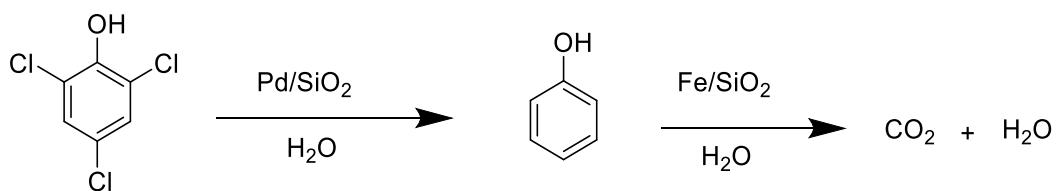
Figura 9. Izquierda: Dynasil; Derecha: Dynasilan DAMO

- Catalizador industrial 2: además de reemplazarse las sustancias TEOS y EDAS como en el catalizador I1, se sustituye la etapa de secado a vacío por un secado con una corriente de aire a temperatura ambiente durante 12h con el objetivo de reducir el tiempo de secado y ahorrar energía.

3.2.2. Comparación y eficiencia de los catalizadores

Una vez preparados los 3 catalizadores se procede a analizar su eficiencia a la hora de convertir el producto organoclorado para observar si existen grandes diferencias entre el catalizador clásico preparado en el laboratorio (C) y los catalizadores preparados con perspectivas de uso industrial.⁴⁴

Se mide la actividad catalítica del catalizador usando 50 ppm de 2,4,6 triclorofenol en agua. El catalizador de Pd soportado sobre sílice es capaz de realizar la hidrodescloración del triclorofenol⁴⁷ transformándolo en fenol mientras que el catalizador de hierro soportado sobre sílice se encarga de degradar completamente el fenol^{48,49}. Esta última reacción de mineralización da como productos dióxido de carbono y agua, transformando el carbono orgánico del fenol en carbono inorgánico. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Esquema 12. Hidrodescloración de triclorofenol con catalizador de Pd/SiO_2 y posterior degradación del fenol con catalizador de Fe/SiO_2 en fase acuosa.

La descomposición del triclorofenol frente al tiempo se presenta en la siguiente gráfica:⁴⁴

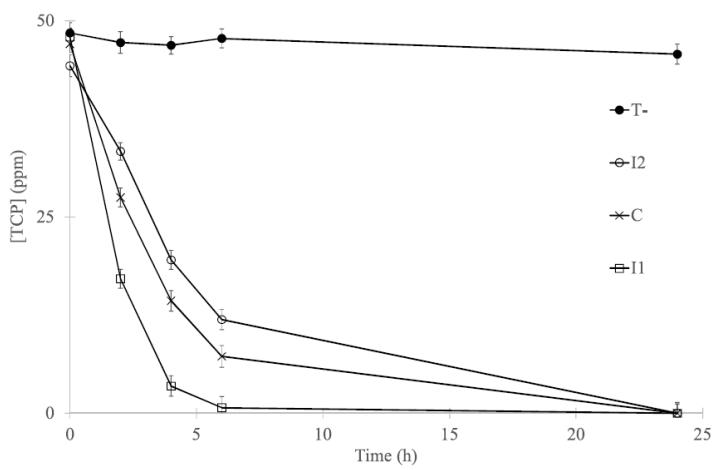


Figura 10. Degradación 2,4,6 triclorofenol con corriente de hidrógeno. (x) Fe/SiO_2-C & Pd/SiO_2-C , (□) Fe/SiO_2-I1 & Pd/SiO_2-I1 y (○) Fe/SiO_2-I2 & Pd/SiO_2-I2 . (●) T- Se corresponde con el uso del triclorofenol sin catalizador.

Se observa que la degradación total del triclorofenol tiene lugar completamente con los 3 catalizadores, siendo un poco más lento en el caso del catalizador industrial 2 (I2) y siendo más rápido cuando se utiliza el catalizador industrial 1 (I1).

A la vista de estos resultados, se puede afirmar que los catalizadores preparados orientados a la industria (I1) y (I2) cumplen las expectativas en el tratamiento de compuestos organoclorados en aguas residuales y que es un avance en la búsqueda del mejor método posible, aquel que sea eficiente y permita reducir los costes de preparación al máximo.

3.3. Efecto del tipo de soporte

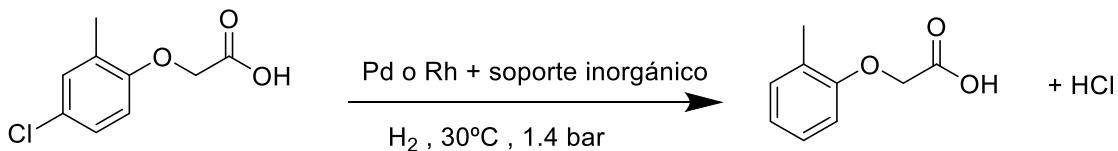
En numerosos trabajos se ha demostrado que el comportamiento catalítico en la reacción de hidrodescloración no depende solo del metal en sí sino también del tipo de soporte ya que afecta a la selectividad en la hidrodescloración⁵⁰, a la actividad catalítica⁵¹ y a la estabilidad del catalizador⁵².

En principio, materiales inorgánicos y orgánicos pueden utilizarse como soporte. Los principales soportes inorgánicos son alúmina, sílice, zeolitas y otros óxidos metálicos como TiO₂, MgO o ZrO₂ mientras que el soporte orgánico por excelencia es el carbón activado.⁵³

Una gran desventaja de los soportes inorgánicos es que son sensibles al HCl formado en la reacción, dando lugar a la degradación del catalizador. Además, en el caso que se tenga en el medio otros haluros como aniones flúor, pueden catalizar reacciones no deseadas como el intercambio iónico cloruro/fluoruro reduciendo de este modo la selectividad a la reacción de hidrodescloración.⁵³

Por el contrario, el soporte de carbón activado es relativamente inerte al HCl formado y su buen funcionamiento depende de variables como el tamaño de poro, grupos oxígeno en la superficie o la cantidad de impurezas.⁵³ Además, también existen catalizadores soportados sobre grafeno, en concreto catalizadores de metales como paladio como ya hemos visto anteriormente, Pd/G. El grafeno está constituido por una sola capa de átomos de carbono con una hibridación sp² y debido a sus excelentes propiedades mecánicas y a su flexibilidad se presenta como un compuesto interesante para encapsular nanopartículas de metales como el paladio.⁵⁴

Con la finalidad de comparar cómo afectan los diferentes tipos de soportes inorgánicos en la reacción de hidrodescloración se realizaron experimentos utilizando Pd y Rh como metales, cada uno de ellos con varios soportes distintos, según la siguiente reacción.⁵⁵



Esquema 13. HDC de MCPA con Pd o Rh en soporte inorgánico; 80mL MCPA 0.8mM, 25mL/min H₂, 0.25g/L catalizador

La hidrodescloración de ácido 2-metil4-clorofenoxy-acético (MCPA) se realiza sobre alúmina (Al_2O_3), 2 tipos de sílice comerciales (*fumed silica* o FS, y *Santa Barbara Amorphous-15* o SBA-15) y zeolita Y (ZY).⁵⁵ La alúmina resulta interesante como soporte debido a su estructura tridimensional de poros interconectados entre si y a su estabilidad mecánica.⁵⁶ La sílice, por otro lado, ofrece gran resistencia al tratamiento con hidrógeno y es capaz de formar pequeñas partículas de la fase activa bastante estables⁵⁷ mientras que la zeolita, debido a su capacidad de intercambio iónico, permite la introducción de la fase activa del metal fácilmente.⁵⁸

Los resultados de los experimentos se muestran a continuación:⁵⁵

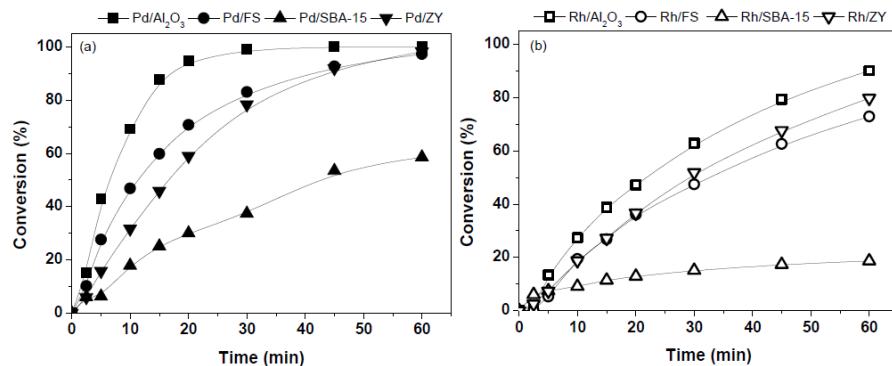
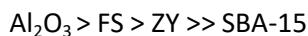


Figura 11. HDC de MCPA con catalizadores: a) Pd; b) Rh

En la figura 10 se puede apreciar que utilizando los catalizadores soportados sobre alúmina (Pd/ Al_2O_3 y Rh/ Al_2O_3) la conversión de MCPA es más rápida que con los catalizadores soportados sobre sílice o zeolita, siendo el Pd significativamente más rápido que el Rh. Se puede establecer la siguiente secuencia en cuanto a soportes:



Algunos estudios creen que la explicación a estos hechos se puede razonar según la dispersión del metal sobre el soporte inorgánico^{59,60} por lo que se estudia el diámetro de poro del soporte y el diámetro de partícula metálica sobre el mismo obteniéndose los siguientes datos:⁵⁵

Tabla 9. Diametros de poro y de partículas metálicas de Pd y Rh en distintos soportes

Catalizador/sostiene	d_{poro} (nm)	$d_{\text{partícula}}$ (nm)
Pd/ Al_2O_3	13	3.3
Pd/FS	14	3.7
Pd/SBA-15	6	11.2
Pd/ZY	2.5	2.3
Rh/ Al_2O_3	13	3.1
Rh/FS	17	3.7
Rh/SBA-15	5.5	6.5
Rh/ZY	2.9	1.6

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 10, los soportes con una estructura mesoporosa con un $d_{\text{poro}} \geq 13\text{nm}$ (Al_2O_3 y FS) funcionan mejor que aquellas estructuras con diámetros mas pequeños (SBA-15), generando tamaños de partícula entre 3.1-3.7nm en el caso de Pd y Rh. Algunos estudios reportan que la actividad catalítica del metal aumenta cuando el tamaño de partícula es $<5\text{nm}^{61}$ y otros afilan todavía mas proponiendo que el tamaño óptimo de las partículas metálicas es 3-4nm⁶². Sin embargo también existen otros estudios contradictorios en los que proponen que la actividad catalítica del Pd aumenta cuando el tamaño de partícula es $>30\text{nm}^{63}$.

La baja actividad en el caso de la zeolita (ZY) se debe a su estructura microporosa, aunque es capaz de dispersar la fase activa del metal formando nanopartículas de 2.3nm y 1.6nm en el caso de Pd y Rh respectivamente, estas partículas tienen menos sitios accesibles.⁵⁵

Para tratar de esclarecer cual es el mejor tamaño de nanopartícula, las cuales se alojan en el soporte, se representan la actividad catalítica TOF y la constante cinética frente al tamaño de partícula y se observa que con un diámetro de partícula entre 3.1-3.7nm se consiguen los mayores valores de TOF y con diámetros $<2.3\text{nm}$ los más pobres. La existencia de un rango óptimo en el caso de Rh se ve claramente en la representación del TOF mientras que en el caso del Pd no es tan pronunciado:⁵⁵

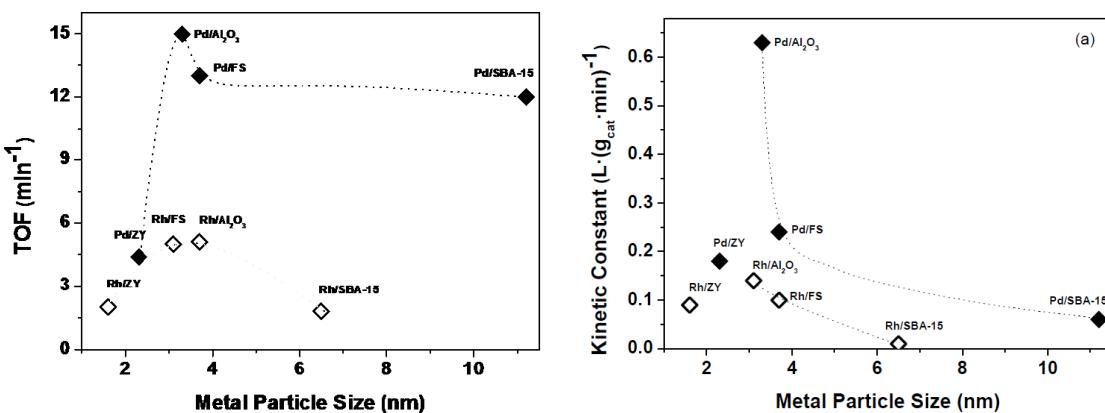


Figura 12. Izq: TOF vs tamaño de partícula de Pd y Rh sobre diferentes soportes inorgánicos; dcha: valores de la constante de velocidad en función del tamaño de partícula del metal.

A la vista de los resultados, el catalizador de Pd soportado sobre alúmina es el más activo catalíticamente y el más rápido entre los soportes inorgánicos estudiados.

Por último, en otro estudio se comparó el catalizador de Pd/ Al_2O_3 con un catalizador de Pd soportado sobre carbón activo (AC) en otro estudio y se observó que el catalizador de Pd/AC proporciona una mayor conversión del producto organoclorado en cuestión, 4-clorofenol en este caso⁶⁴. Además, el catalizador Pd/AC mantiene una actividad más constante en el tiempo que el Pd/ Al_2O_3 lo cual puede estar relacionado con la gran resistencia al cloruro generado en la reacción del carbón activo, el carbón activo interacciona fuertemente con el anión protegiendo la fase de metal activo.⁶⁵

3.4. Tipos de reductores para la reacción de hidrodescloración

El hidrógeno molecular es la sustancia más utilizada como fuente de hidrógeno para la reducción de los reactivos organoclorados.¹⁰ Sin embargo, su baja solubilidad en agua⁶⁶ y la poca seguridad de trabajar con corrientes de hidrógeno gaseosas⁶⁷ puede ser un problema a la hora de tratar aguas residuales a gran escala y para síntesis orgánica. Por ello, se están planteando otras fuentes de hidrógeno como isopropanol, hidracina, ácido fórmico o formiatos para solucionar dicho problema.¹⁰ Entre estas opciones, el ácido fórmico se ha probado como una fuente alternativa de hidrógeno muy prometedora debido a su alta solubilidad en agua en unos micro-reactores como el de la siguiente imagen.⁶⁸

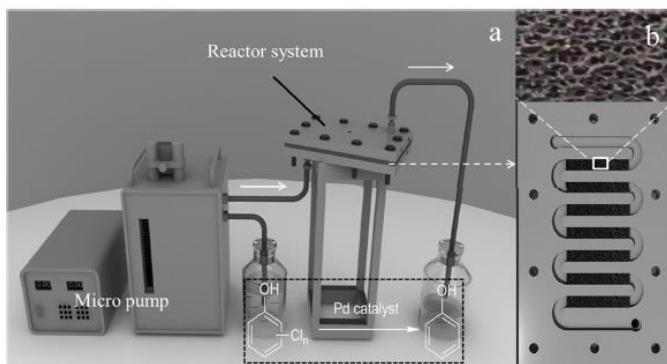
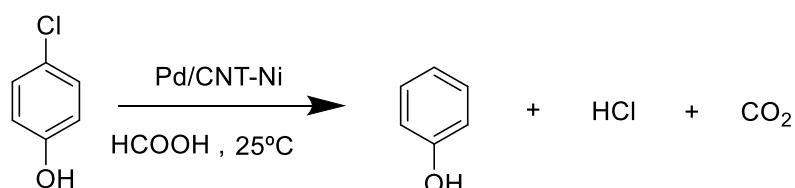


Figura 13. Esquema instrumental del micro-reactor (a) y ampliación del mismo (b)

Los experimentos se llevaron a cabo con la reacción de hidrodescloración de 4-clorofenol utilizando un catalizador de 0.5% en peso Pd soportado sobre unos nanotubos de carbono y una espuma de níquel.⁶⁸



Esquema 14. Hidrodescloración de 4-clorofenol con un catalizador de Pd soportado sobre nanotubos de carbono y una espuma de níquel en ácido fórmico.

La velocidad de descomposición térmica del ácido fórmico es bastante más lenta en comparación con la velocidad de la reacción de hidrodescloración.⁶⁸



Por lo que se deberá emplear un exceso de ácido fórmico en relación al reactivo organoclorado para garantizar que existe el suficiente hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador y la reacción transcurra a la velocidad adecuada. Se realizaron ensayos utilizando diferentes relaciones de ácido fórmico/reactivo para observar la actividad del catalizador con cada una de ellas. Los resultados están recogidos en la siguiente gráfica:⁶⁸

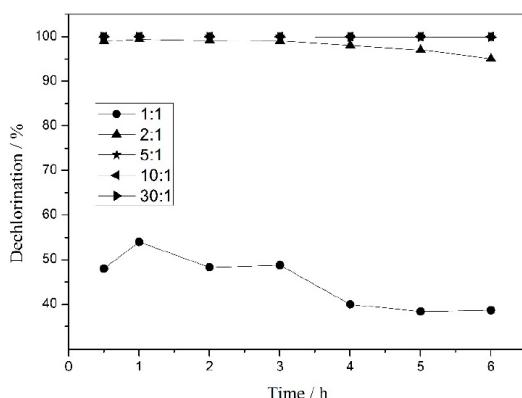


Figura 14. Representación de % reactivo convertido vs tiempo en la reacción de hidrodescloración de fenol utilizando un catalizador de Pd soportado sobre nanotubos de carbono y una espuma de níquel.

Como se puede apreciar, la actividad catalítica aumenta cuando utilizamos relaciones molares de ácido fórmico/reactivo 5:1 y en adelante, obteniendo conversiones del 100%, por lo que se elige como concentración óptima la relación 5:1. La baja actividad catalítica de las relaciones 1:1 o 2:1 puede deberse al insuficiente hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador debido a la baja descomposición del ácido fórmico y por ello su incapacidad para reducir el reactivo de partida.

Para finalizar el estudio, se realizó un experimento en el que se medía la conversión de reactivo en el micro-reactor durante 80h.⁶⁸ Los resultados son aceptables ya que se consigue un 100% de conversión en las primeras 32h y pasados aproximadamente 3 días y medio el catalizador preparado es capaz de realizar la reacción con una conversión de en torno a un 60%.

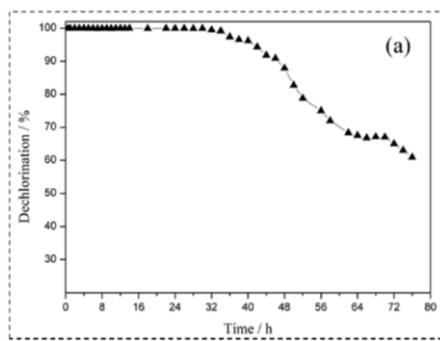


Figura 15. Hidrodescloración de 4-clorofenol (1mmol/L) en función del tiempo en un micro-reactor usando como catalizador Pd/CNT-Ni. Condiciones de reacción: tiempo de residencia (3 min), Pd 0.5% wt, relación molar ácido fórmico sustrato (5:1).

4. Conclusión

- La reacción de hidrodescloración catalítica de reactivos aromáticos clorados transcurre mediante un mecanismo que se puede asemejar a la sustitución nucleófila aromática sufriendo modificaciones en función del metal utilizado cuando se utilizan catalizadores heterogéneos e hidrógeno molecular como agente reductor. Cuando se utilizan catalizadores homogéneos y una fuente de hidrógeno proveniente de un alcohol como isopropanol el ciclo catalítico está bien definido, siendo las etapas más importantes la adición oxidante del compuesto organoclorado y la eliminación reductora del producto
- Como bien hemos visto, la base tiene un papel muy importante en la reacción, encargándose de neutralizar el ácido clorhídrico producido en el transcurso de la misma ya que envenena el catalizador. Se debe utilizar una cantidad ideal, ni en defecto ni en exceso, porque algunos metales activos como el Al pueden disolverse en medio básico.
- Por su parte, la elección de disolvente es crucial puesto que la solubilidad de los reactivos a degradar depende del medio utilizado en la reacción. Se concluye que una fase acuosa compuesta por 80% H_2O y 20% etanol es la ideal porque reúne los beneficios de los dos disolventes por separado; por un lado se aprovecha el aumento de solubilidad en un medio orgánico como el etanol y por otro lado se aprovecha la disolución en agua del NaCl formado en la reacción de neutralización que podía bloquear huecos catalíticos.
- La preparación de un catalizador de paladio soportado sobre grafeno (Pd/G) mediante el método de irradiación con microondas y posterior reducción del metal con $NaBH_4$ ofrece buenas conversiones y selectividades a ciclohexanona, obteniendo un 100% de ambas pasadas 3h de la reacción en la hidrodescloración de compuestos organoclorados como el 2,3,5-triclorofenol.
- Las modificaciones de los catalizadores mixtos de Pd/SiO₂ y Fe/SiO₂ con el objetivo de orientarlos a la industria funcionan casi igual (I2) o incluso mejor (I1) que los preparados en el laboratorio siendo capaces de degradar fenoles, diclorofenoles o triclorofenoles como el 2,4,6-triclorofenol completamente.
- El metal más activo para la reacción de hidrodescloración es el Pd por su capacidad para disociar el H₂ y activar el enlace C-Cl para su posterior rotura. Además, la HDC funciona más rápido cuando se soporta el metal sobre carbón activo y sobre alúmina.
- El ácido fórmico puede utilizarse como fuente de hidrógeno alternativa sustituyendo al hidrógeno molecular obteniendo grandes conversiones en la reacción de hidrodescloración catalítica de organoclorados como el 4-clorofenol.

- Se ha demostrado que la hidrodescloración catalítica con catalizadores de Pd en mayor medida y de Ni o Rh en menor medida es una buena estrategia para degradar compuestos organoclorados. Aun así, todavía se debe seguir investigando en los mejores métodos posibles para mejorar eficiencias, ahorrar costes y aprovechar al máximo todos los subproductos que se pueden generar en estas reacciones.

5. Bibliografía

- ¹ (a) C. Amorim, G. Yuan, P. M. Patterson, M. A. Keane; Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon. *J.Catal.*, **2005**, 234, 268-281; (b) X. Ma, S. Liu, Y. Liu, G. Gu, C. Xia; Comparative study on catalytic hydrodehalogenation of halogenated aromatic compounds over Pd/C and Raney Ni catalysts. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 25068.
- ² (a) R. Baumgartner, G. K. Stieger, K. McNeill; Complete Hydrodehalogenation of Polyfluorinated and Other Polyhalogenated Benzenes under Mild Catalytic Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47, 6545; (b) E. L. Teuten, C. M. Reddy; Halogenated organic compounds in archived whale oil: a pre-industrial record. *Environ. Pollut.*, **2007**, 145, 668-671; (c) J. Luo, J. Hu, X. Wei, L. Fu, L. Li; Dehalogenation of persistent halogenated organic compounds: A review of computational studies and quantitative structure–property relationships. *Chemosphere*, **2015**, 131, 17-33.
- ³ J. Vijgen, P. C. Abhilash, Y.F. Li, R. Lal, M. Forter, J. Torres, N. Singh, M. Yunus, C. Tian, A Schäffer, R. Weber; Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs—a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Environ Sci Pollut Res*, **2011**, 18, 152–162
- ⁴ M. Vega, D. Romano, E. Uotila; *Lindane (persistent organic pollutant) in the EU*, European Parlament, [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU\(2016\)571398_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2016/571398/IPOL_STU(2016)571398_EN.pdf), pp 16-17. [Visitado en agosto 2020]
- ⁵ Lawrence H. Keith, Mary M. Walker; *Handbook of Air toxics: Sampling, análisis and properties*, 1995, pp. 416-417
- ⁶ E. Bruns, P. Egeler, J. Roembke, A. Scheffczyk, P. Spoerlein; Bioaccumulation of lindane and hexachlorobenzene by the oligochaetes Enchytraeus luxuriosus and Enchytraeus albidus (Enchytraeidae, Oligochaeta, Annelida)., **2001**, Vol 158, pp 185-196
- ⁷ H. I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A. B. Ribeiro; Overview of in Situ and Ex Situ Remediation Technologies for PCB-contaminated Soils and Sediments and Obstacles for Full-Scale Application. *Sci. Total Environ.*, **2013**, 445–446, 237-260.
- ⁸ B. R. Stannmore, The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame*, **2004**, 136, 398-427.
- ⁹ (a) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus; Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4009; (b) R. Navon, S. Eldad, K. Mackenzie and F.-D. Kopinke; Protection of palladium catalysts for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in wastewaters. *Appl. Catal., B*, **2012**, 119–120, 241-247.
- ¹⁰ Mark A. Keane; Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions. *ChemCatChem*, **2011**, 3, 800 – 821
- ¹¹ S. S. Zinovyev, N. A. Shinkova, A. Perosa, P. Tundo; Dechlorination of lindane in the multiphase catalytic reduction system with Pd/C, Pt/C and Raney-Ni. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 47, 27-36.
- ¹² (a) M. A. Aramendia, V. Borau, I. M. Garcia, C. Jimenez, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano; Liquid-phase hydrodehalogenation of substituted chlorobenzenes over palladium supported catalysts. *Appl. Catal., B*, **2003**, 43, 71-79; (b) C. Xia, J. Xu, W. Wu, X. Liang; Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure. *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 383-386.
- ¹³ Y. L. Ren, G. Y. Fan, C. Y. Wang; Aqueous hydrodechlorination of 4-chlorophenol over an Rh/reduced graphene oxide synthesized by a facile one-pot solvothermal process under mild conditions. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 274, 32-40.
- ¹⁴ S. Gomez-Quero, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane; Unique selectivity in the hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over hematite-supported Au. *J.Catal.*, **2013**, 303, 41-49.
- ¹⁵ T. Yoneda, T. Takido and K. Konuma; Hydrodechlorination of para-substituted chlorobenzenes over a ruthenium/carbon catalyst. *Appl. Catal., B*, **2008**, 84, 667-677.

-
- ¹⁶ C. B. Molina, A. H. Pizarro, J. A. Casas, J. J. Rodriguez; Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. *Appl. Catal., B*, **2014**, 148–149, 330-338.
- ¹⁷ X. Ma, S. Zhou, C. Yang, S. Liu, S. Liu, X. Bi, C. Xia; The influence of triethylamine on the hydrodechlorination reactivity of chlorophenols over Raney Ni catalyst. *Catal. Commun.*, **2010**, 12, 282-285.
- ¹⁸ (a) R. Garrido, P. S. Hernández- Montes, A. Gordillo, P. Gómez-Sal, C. López-Mardomingo, E. de Jesús; Water-Soluble Palladium (II) Complexes with Sulfonated N-Heterocyclic Carbenes in Suzuki Cross-Coupling and Hydrodehalogenation Reactions. *Organometallics*, **2015**, 34, 1855-1863; (b) H. Tsurugi, A. Hayakawa, S. Kando, Y. Sugino, K. Mashima; Mixed-ligand complexes of paddlewheel dinuclear molybdenum as hydrodehalogenation catalysts for polyhaloalkanes. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3434-3439.
- ¹⁹ (a) G. V. Lowry, M. Reinhard; Hydrodehalogenation of 1-to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 1905-1910; (b) L. Hizartzidis, P. J. Cossar, M. J. Robertson, M. I. Simone, K. A. Young, A. McCluskey, C. P. Gordon; Expanding the utility of flow hydrogenation—a robust protocol restricting hydrodehalogenation. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 56743.
- ²⁰ G. Chelucci, S. Figus; NaBH₄-TMEDA and a palladium catalyst as efficient regio-and chemoselective system for the hydrodehalogenation of halogenated heterocycles. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 393, 191-209.
- ²¹ L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez; Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, Vol 161, pp 842-847.
- ²² (a) S. Akzinnay, F. Bisaro, C. S. J. Cazin; Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Commun.*, **2009**, 5752-5753; (b) R. Abazari, F. Heshmatpour, S. Balalaie; Pt/Pd/Fe Trimetallic Nanoparticle Produced via Reverse Micelle Technique: Synthesis, Characterization, and Its Use as an Efficient Catalyst for Reductive Hydrodehalogenation of Aryl and Aliphatic Halides under Mild Conditions. *ACS Catal.*, **2013**, 3, 139-149.
- ²³ M. A. Keane; A review of catalytic approaches to waste minimization: case study—liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2005**, 80, 1211 –1222.
- ²⁴ F. J. Urbano, J. M. Marinas; Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 329 –345.
- ²⁵ G. Centi; Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 287-312.
- ²⁶ A. N. A. Arias, C. Montes de Correa; Una revisión bibliográfica sobre hidrodecloración catalítica en fase líquida, *Ing. Inv.*, **2007**, 27, 3, p. 52-64.
- ²⁷ V. A. Yakovlev, V. V. Terskikh, V. I. Simagina, V. A. Likholobov; Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over supported nickel and palladium catalysts: an NMR insight into solvent function. *J. Mol. Catal A: Chemical*, **2000**, 153, 231–236
- ²⁸ R.B. LaPierre, L. Guczi, W.L. Kranich; Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyl. *J. Catal.*, **1978**, 52, 230-238.
- ²⁹ N.A. Galaktionova; Hydrogen in metals. *Metallurgia*, **1967**.
- ³⁰ E.L. Muettterties, *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, **1971**
- ³¹ O.Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly, S. P. Nolan; Suzuki-Miyaura, α -Ketone Arylation and Dehalogenation Reactions Catalyzed by a Versatile N-Heterocyclic Carbene–Palladacycle Complex. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2, 685–692
- ³² J. Chen, Y. Zhang, L. Yang, X. Zhang, J. Liu, L. Li, H. Zhang; A practical palladium catalyzed dehalogenation of aryl halides and α -haloketones. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 20, pp 4266-4270
- ³³ J. Moon, S. Lee; Palladium catalyzed-dehalogenation of aryl chlorides and bromides using phosphite ligands. *J. Org. Chem.* **2009**, 694, 473–477
- ³⁴ O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S.P. Nolan; Cross-Coupling and Dehalogenation Reactions Catalyzed by (N-Heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl Complexes. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3173-3180
- ³⁵ M. Xuanxuan, L. Sujing, L. Ying, L. Xiaoqiang, L. Qing, G. Guodong, X. Chuanhai; Promoted liquid-phase hydrodechlorination of chlorophenol over Raney Ni via controlling base: Performance, mechanism, and application. *Chemosphere*, **2020**, 242, 125202
- ³⁶ G. Yuan, M. A.Keane; Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects. *Appl. Catal. B. Environ.*, **2004**, 52, 301-314
- ³⁷ Chuanhai Xia, Jie Xu, Wenzhong Wu, Qian Luo, Jiping Chen, Qing Zhang, Xinmiao Liang, *Appl. Catal B. Environ.*, **2003**, 45, 281-292
- ³⁸ F. J. Urbano, J. M. Marinas; Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Mol. Catal A: Chemical*, **2001**, 173, 329–345
- ³⁹ Y. Monguchi, A. Kume, K. Hattori, T. Maegawa, H. Sajiki; Pd/C-Et₃N-mediated catalytic hydrodechlorination of aromatic chlorides under mild conditions. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 7926 –7933
- ⁴⁰ W. Nishijima, Y. Ochi, T. Y. Tsai, Y. Nakano, M. Okada; Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethylenes in organic solvents at room temperature and atmospheric pressure. *Appl. Catal. B.*, **2004**, 51, 135–140.
- ⁴¹ H. Y. Wee, J. A. Cunningham; Palladium-catalyzed hydrodehalogenation of 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene in water-ethanol mixtures. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 155, 1–9.

-
- ⁴² C. Xia, J. Xu , W. Wu, X. Liang; Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure. *Catal. Commun.* , **2004**, 5, 383–386.
- ⁴³ Z. Xue, X. Zhao, J. Wangb, T. Mu; Transfer hydrodehalogenation of aryl halides accelerated by a saturated sodium acetate aqueous solution. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 102193
- ⁴⁴ G. M. Julien, T. Ludivine, T. Olivier, L. Benoît; *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7, 103014
- ⁴⁵ J. Regalbuto, *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC press, 2016, pp 176-177
- ⁴⁶ V.Claude, H.S. Garcia, C.Wolfs, D. Lambert; *AMPC*, **2017**, 7 , 7, 77895.
- ⁴⁷ S. Lambert, F. Ferauche, A. Brasseur, J.P. Pirard, B. Heinrichs, *Pd-Ag/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene*, *Catal. Today*, **2005**, 100, 283–289.
- ⁴⁸ J.G. Mahy, L. Tasseroul, A. Zubiaur, J. Geens, M. Brisbois, M. Herlitschke, et al., *Highly dispersed iron xerogel catalysts for p-nitrophenol degradation by photo-Fenton effects*, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 197, 164–173
- ⁴⁹ G.W. Brinker, C. Jeffrey, Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Solgel Processing*, AP, 2013, pp 2-11
- ⁵⁰ F. Solymosi, J. Rasko; Infrared spectroscopic study of the adsorption and dissociation of CH₂Cl₂ on Pd/SiO₂: generation of CH₂ species. *J. Catal.*, **1995**, 155, 74-81.
- ⁵¹ B. Coq, F. Figueras; Structure–activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 180, 1753-1783.
- ⁵² A. Gampine, D.P. Eyman; *J. Catal.*, **1998**, 179, 315-325.
- ⁵³ F. J. Urbano, J. M. Marinas; Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Mol. Catal. A-chem.*, **2001**, 173, 329–345.
- ⁵⁴ M.H. Seoa, S. M. Choi, J. K. Seoa, S. H. Noha, W. B. Kimb, B. Hana; The graphene-supported palladium and palladium–yttrium nanoparticles for the oxygen reduction and ethanol oxidation reactions: Experimental measurement and computational validation. *Appl. Catal. B.*, **2013** , 129, 163–171
- ⁵⁵ E. Diaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, C. Shalaby, S. Eser, J. J. Rodriguez; On the performance of Pd and Rh catalysts over different supports in the hydrodechlorination of the MCPA herbicide. *Appl. Catal. B.*, **2015** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcath.2015.12.054>
- ⁵⁶ S. C. Shekhar, J. K. Murthy, P. K. Rao, K. S. R. Rao; Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC-12 to HFC-32. *Appl. Catal. A.*, **2004**, 271, 95-101.
- ⁵⁷ J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez; Gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over cobalt phosphide catalysts with different P contents. *J.Hazard. Mater.*, **2013**, 260, 167-175.
- ⁵⁸ R.F. Howe; Zeolite catalysts for dehalogenation processes. *Appl. Catal. A.*, **2004**, 271, 3-11.
- ⁵⁹ S. Ordonez, B. P. Vivas, F. V. Diez; Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters. *Appl. Catal. B.*, **2010**, 95, 288-296.
- ⁶⁰ Z. M. de Pedro, E. Diaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez; Compared activity and stability of Pd/Al₂O₃ and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media. *Appl. Catal. B.*, **2011**, 103, 128-135
- ⁶¹ S. Gomez-Quero, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane; Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: Batch vs. continuous operation. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 166, 1044-1051.
- ⁶² E. Diaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez; *Appl. Catal. B.*, **2011**, 106, 469-475.
- ⁶³ E. Diaz, L. Faba, S. Ordonez; Effect of carbonaceous supports on the Pd-catalyzed aqueous-phase trichloroethylene hydrodechlorination. *Appl. Catal. B.*, **2011**, 104, 415-417.
- ⁶⁴ E. Diaz, J. A. Casas, A. F. Mohedano, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez; Kinetics of 4-chlorophenol Hydrodechlorination with Alumina and Activated Carbon-Supported Pd and Rh Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 3351–3358
- ⁶⁵ Z. M. Pedro, E. Diaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez; Compared activity and stability of Pd/Al₂O₃ and Pd/AC catalysts in 4-chlorophenol hydrodechlorination in different pH media. *Appl. Catal. B.*, **2011**, 103, 128–135
- ⁶⁶ E. Díaz, A. McCall, L. Faba, H. Sastre, S. Ordóñez; Trichloroethylene hydrodechlorination in water using formic acid as hydrogen source: selection of catalyst and operation conditions. *Environ. Prog. Sustain.* , **2013**, 32, 1217–1222.
- ⁶⁷ R. State, F. Papa, T. Tabakova, I. Atkinson, C. Negrila, I. Balint; Photocatalytic abatement of trichlorethylene over Au and Pd–Au supported on TiO₂ by combined photomineralization/hydrodechlorination reactions under simulated solar irradiation. *J. Catal.* **2017**, 346, 101–108.
- ⁶⁸ J. Xiong, Ying Ma; Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols in a Continuous Flow Pd/CNT-Ni Foam Micro Reactor Using Formic Acid as a Hydrogen Source. *Catalysts*, **2019**, 9 , 77