

Hidrodehalogenación catalítica de diclofenaco en fase acuosa empleando nanopartículas catalíticas de Fe, Ni y Pd

Catalytic hydrodehalogenation of diclofenac in aqueous phase using Fe-, Ni- and Pd-based catalytic nanoparticles

Sergio Zamora-Martin^{1*}, Maria Martin¹, Macarena Muñoz¹, Jose A. Casas¹, Zahara M. de Pedro^{1*}

(1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049, Madrid, España

*autor de correspondencia (sergio.zamora@uam.es; zahara.martinez@uam.es)

Recibido 10/10/2025

Evaluado 06/02/2026

Aceptado 24/01/2026

<https://doi.org/10.65093/aci.v17.n1.2026.48>

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas basadas en Fe, Ni y Pd (Fe₁₀₀, Ni₁₀₀, Pd₁₀₀, PdFe₅₀₅₀ y PdNi₅₀₅₀) mediante reducción química con NaBH₄ y se evaluó su actividad catalítica en la hidrodehalogenación (HDH) de diclofenaco en fase acuosa en reacciones en discontinuo. Los resultados mostraron un rendimiento superior de los sistemas basados en Pd. Las nanopartículas monometálicas Ni₁₀₀ y Fe₁₀₀ mostraron baja actividad catalítica en HDH. En el caso de Fe₁₀₀, la degradación siguió una ruta oxidativa dependiente del oxígeno disuelto, además de una lixiviación significativa del metal debido a la oxidación del Fe⁰. Por otro lado, aunque PdFe₅₀₅₀ demostró ser activo, la elevada lixiviación del Fe limitó su viabilidad. En contraste, las nanopartículas Pd₁₀₀ y PdNi₅₀₅₀ lograron la eliminación completa del diclofenaco (DFC) en 60 min, suprimiendo la acumulación de intermedios clorados. La elevada eficacia de PdNi₅₀₅₀ se justificó debido al enriquecimiento superficial de Pd en el sistema bimetalico. Esta sinergia permitió igualar la actividad del Pd₁₀₀, a pesar del menor contenido en metal precioso. Finalmente, PdNi₅₀₅₀ demostró ser una alternativa prometedora al mantener una elevada actividad catalítica y estabilidad tras 10 ciclos de uso continuado. Esto, junto con una reducción significativa de los costes asociados al sólido, lo posiciona como una alternativa prometedora para su uso en procesos de HDH.

Palabras clave: aguas de consumo, contaminantes emergentes, diclofenaco, hidrodehalogenación

ABSTRACT

Nanoparticles based on Fe, Ni and Pd (Fe₁₀₀, Ni₁₀₀, Pd₁₀₀, PdFe₅₀₅₀ y PdNi₅₀₅₀) were synthesized via chemical reduction with NaBH₄ and their catalytic activity was evaluated in the hydrodehalogenation (HDH) of diclofenac in aqueous phase in batch experiments. The results demonstrated the higher catalytic activity of Pd-based systems. Monometallic Ni₁₀₀ and Fe₁₀₀ showed low catalytic activity. In Fe₁₀₀ system, the degradation followed an oxidative pathway dependent on dissolved oxygen, in addition to significant metal leaching due to Fe⁰ oxidation. Conversely, although PdFe₅₀₅₀ proves to be highly active, the high Fe leaching limited its long-term viability. In contrast, both Pd₁₀₀ and PdNi₅₀₅₀ nanoparticles achieved complete diclofenac (DFC) dechlorination within 60 min, effectively suppressing the accumulation of chlorinated intermediates. The high efficiency of PdNi₅₀₅₀ was attributed to the surface enrichment of Pd within the bimetallic system. This synergy allowed PdNi₅₀₅₀ to match the activity of Pd₁₀₀, despite the lower content of the precious metal. Finally, PdNi₅₀₅₀ proved to be a promising alternative, maintaining high catalytic activity and stability over 10 consecutive cycles. This, coupled with the significant reduction in the associated material costs, positions PdNi₅₀₅₀ as a promising option for HDH process.

Keywords: diclofenac, drinking water, emerging contaminants, hydrodehalogenation

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes de preocupación emergente (CPE) en aguas de consumo ha sido ampliamente reportada a escala mundial (Nödler *et al.*, 2011; Tamtam *et al.*, 2008; Tang *et al.*, 2023). Trazas de estos compuestos (generalmente en concentraciones de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) llegan a las aguas de consumo debido a la limitada eficacia de los procesos convencionales implantados en la mayoría de las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP). Las ETAP integran una serie de procesos fisicoquímicos (habitualmente preoxidación, coagulación-floculación, decantación, filtración y desinfección) orientados a mejorar parámetros generales de calidad del agua, como la turbidez, los sólidos en suspensión, el color o el contenido en materia orgánica, además de mejorar sus características organolépticas (van Dijk-Looijaard & van Genderen, 2000). Sin embargo, estas instalaciones no fueron concebidas para la eliminación específica de microcontaminantes, por lo que su eficacia frente a este tipo de compuestos es limitada.

Entre los distintos contaminantes prioritarios y CPE, los de naturaleza organohalogenada representan un problema especialmente relevante debido a su elevada toxicidad y persistencia, características atribuibles en gran medida a la presencia de sustituyentes halogenados en su estructura química, que incrementan su estabilidad y reducen su biodegradabilidad (Nieto-Sandoval *et al.*, 2022). Los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales constituyen una de las principales vías de entrada de estos CPE organohalogenados a las masas de agua, una situación especialmente preocupante cuando dichos recursos hídricos se destinan a consumo. Adicionalmente, durante los procesos de preoxidación y desinfección aplicados en las propias ETAP se emplean habitualmente agentes clorados cuya reactividad puede conducir a la formación de subproductos de desinfección (Oliveira *et al.*, 2006). Entre los CPE organohalogenados, únicamente ciertos pesticidas, las sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS) y algunos subproductos de desinfección como los trihalometanos han sido objeto de regulación a nivel europeo (Directiva 2020/2184/UE) debido a que su impacto negativo sobre la salud humana ha quedado demostrado en términos de citotoxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad (Kumari & Gupta, 2022; Sinha *et al.*, 2021). No obstante, la mayor parte de los compuestos organohalogenados no regulados carece aún de información toxicológica y ambiental suficiente, lo que dificulta la evaluación del riesgo que representan y contribuye a la creciente preocupación sobre su presencia en el ciclo del agua.

La persistencia de los CPE organohalogenados y su limitada biodegradabilidad dificultan su eliminación en los tratamientos convencionales de potabilización, favoreciendo su permanencia en las masas de agua. Diversos estudios han evaluado el comportamiento de estos compuestos a lo largo de los sistemas de tratamiento típicamente implantados en las ETAP. Por ejemplo, Dong *et al.* (2021), realizaron un seguimiento de los pesticidas imidacloprid y metolaclor, evidenciando que los procesos convencionales únicamente consiguieron eliminar un 19% y un 32%, respectivamente. Por otro lado, otros autores han demostrado que los procesos de oxidación y desinfección aplicados en las ETAP pueden generar subproductos halogenados derivados de los propios compuestos presentes en el agua. Así, Tawk *et al.* (2015), evidenciaron que, en el proceso de cloración, los herbicidas tembotriona y sulcotriona fueron transformados en cloroformo en un 99% y 91%, respectivamente. En este contexto, resulta imprescindible el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías capaces de garantizar la eliminación de los CPE, especialmente los de naturaleza organohalogenada, para lograr una calidad óptima del agua potable. Entre las tecnologías actualmente en desarrollo para este fin, los procesos de oxidación avanzada han cobrado especial relevancia en los últimos años (Iskander *et al.*, 2020). No obstante, estos procesos suelen requerir tiempos de reacción prolongados y pueden generar productos intermedios con una toxicidad incluso superior a la de los contaminantes de partida (Munoz *et al.*, 2011). Otras tecnologías como la adsorción, en particular mediante carbón activo, han demostrado eficacias elevadas para la retirada del agua de los compuestos organohalogenados (Jiang *et al.*, 2017). Sin embargo, la saturación del adsorbente conduce a la generación de un residuo adicional cuya gestión, ya sea como residuo peligroso o mediante procesos de regeneración, implica un incremento de los costes del tratamiento.

Considerando que la toxicidad y estabilidad de los CPE organohalogenados se asocia en muchos casos a la presencia de grupos halógenados, la hidrodehalogenación catalítica (HDH) emerge como una alternativa prometedora para su eliminación. En este proceso, la corriente acuosa contaminada se trata con hidrógeno en presencia de un catalizador, cuya fase activa suele estar constituida por un metal precioso (Pd, Rh o Pt). Durante

la reacción se produce la ruptura del enlace carbono-halógeno sustituyéndose este último por un hidrógeno y generando, así, un compuesto libre de halógenos (del Olmo *et al.*, 2024). Para la aplicación de este proceso a escala industrial, la retención del catalizador dentro del sistema, por ejemplo, mediante la inmovilización de las fases activas en soportes estructurados, resulta esencial, ya que el uso de partículas de pequeño tamaño conlleva una pérdida inevitable del sólido el cual se ve arrastrado por el flujo de agua a tratar. Un procedimiento que ha dado buen resultado es la inmovilización de nanopartículas catalíticamente activas en el proceso de hidrodecloración sobre sólidos estructurados, dando lugar a una estructura catalítica efectiva para el tratamiento de aguas. Sin embargo, la implantación de este proceso muestra otra limitación de gran importancia: el elevado coste de los metales preciosos empleados como fases activas. Por ello, el desarrollo de fases activas bimetálicas que reduzcan su contenido en metales preciosos mediante la incorporación de metales de bajo costo como el Fe o el Ni, garantizando al mismo tiempo una alta estabilidad y actividad, resulta de gran interés (Fernandez-Ruiz *et al.*, 2021).

Este trabajo aborda la síntesis de nanopartículas basadas en Fe, Ni y Pd, evaluándose su actividad catalítica en la HDH de un contaminante modelo como el diclofenaco (DFC). El objetivo final es minimizar el uso de metales preciosos en la formulación de las nanopartículas y reducir los costes asociados a la producción de catalizadores.

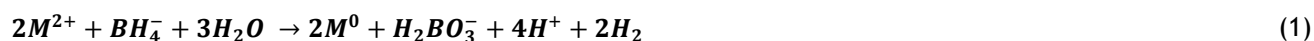
MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

El diclofenaco ($\geq 98\%$, sal sódica), el cloruro de hierro (II) (FeCl_2 , $\geq 98\%$), el cloruro de paladio (II) (PdCl_2 , $\geq 99,9\%$), el ácido oxálico (98%), el ácido fórmico ($\geq 98\%$), el hidróxido de sodio ($\geq 98\%$) y el borohidruro de sodio (NaBH_4 , $\geq 98\%$) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Por su parte, el cloruro de níquel (II) (NiCl_2 , $\geq 98\%$) se obtuvo a través de Fluka mientras que el acetonitrilo (grado analítico) y el H_2 ($99,999\%$) se obtuvieron de Scharlau y Praxair, respectivamente. Todos los reactivos utilizados se emplearon sin un tratamiento previo. Se utilizó agua desionizada como matriz de reacción para la realización de todos los ensayos.

Preparación de las nanopartículas

Se sintetizaron diferentes nanopartículas catalíticas mediante reducción química utilizando el método descrito por He & Zhao (2008). Brevemente, las nanopartículas monometálicas de Pd (Pd_100), Ni (Ni_100) y Fe (Fe_100) se sintetizaron disolviendo previamente su respectiva sal clorada en 200 mL de agua basificada ($\text{pH} = 9$). Una disolución de NaBH_4 (70 mM) recién preparada se añadió gota a gota, sin adición de agente estabilizador. La dosis de NaBH_4 fue 4 veces superior a la relación molar requerida para la completa reducción de los metales, según expresa la ecuación 1. Tras 30 minutos, las nanopartículas obtenidas fueron filtradas, lavadas tres veces con 100 mL de agua desionizada y secadas bajo corriente de N_2 a temperatura ambiente.



Por otro lado, las partículas bimetálicas Pd-Ni (PdNi_5050) y Pd-Fe (PdFe_5050) se sintetizaron mediante reducción secuencial, según el procedimiento descrito anteriormente. Las sales de NiCl_2 y FeCl_2 se redujeron con la disolución de NaBH_4 para formar partículas de Ni^0 y Fe^0 , respectivamente. Las nanopartículas obtenidas, una vez aisladas, fueron resuspendidas en una disolución de PdCl_2 , sometiendo la suspensión a agitación durante 15 minutos y posteriormente a otro ciclo de reducción con la disolución de NaBH_4 . Las proporciones másicas de Pd/Fe y Pd/Ni obtenidas en cada caso correspondieron a una relación 50/50 (p/p). Posteriormente a su síntesis, las nanopartículas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (Raith GMBH Eline-Plus).

Procedimiento experimental

La actividad catalítica de las nanopartículas catalíticas sintetizadas se evaluó en la HDH de DFC ($[\text{DFC}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$). Se prestó especial atención al impacto que la presencia de Fe y Ni de las partículas bimetálicas suponía sobre la actividad catalítica mostrada en reacción. Todos los ensayos de actividad se realizaron en reactores de vidrio que operan en discontinuo, tipo batch, fijando el volumen de reacción en 100 mL, operando en

condiciones ambientales (1 atm, 25 °C) y manteniendo una agitación constante del medio de reacción (750 rpm). El H₂ se burbujeó de forma continuada desde el fondo del reactor utilizando un difusor de burbuja fina con un caudal de 50 mL N min⁻¹. La concentración de nanopartículas catalíticas fue 100 mg L⁻¹ en todos los experimentos realizados. Adicionalmente, se realizaron ensayos preliminares en ausencia de las nanopartículas bajo idénticas condiciones, donde no se observó eliminación significativa del diclofenaco.

Análisis de las muestras acuosas

El progreso de las reacciones de HDH se siguió extrayendo, de forma periódica, alícuotas de 1 mL del reactor. Estas alícuotas se centrifugaron a 12.000 rpm y se filtraron a través de un filtro de jeringa de nylon de 0,22 µm. Tanto el DFC, como sus principales productos de HDH, 2-(2-cloroanilin fenilacetato) (Cl-APA) y ácido 2-anilínfenilacético (APA) se cuantificaron mediante cromatografía líquida de alta eficiencia empleando un detector diodo-array (HPLC-PDA, Shimadzu, Prominence-I LC-2030 C LT) utilizando una columna Agilent Eclipse Plus C-18 (15 cm longitud, 4,6 mm diámetro). Como fase móvil se utilizó una mezcla de acetonitrilo y agua ultrapura que contenía 2 mM de ácido oxálico y 0,2% (v/v) de ácido fórmico, con una proporción 60/40. La detección de los contaminantes se llevó a cabo a 270 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las nanopartículas

El procedimiento de síntesis condujo a la obtención de nanopartículas con tamaños uniformes y similares en todos los casos. El diámetro de partícula promedio fue de 70 nm, con una tendencia de las nanopartículas a la formación de agregados. La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, una imagen de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas Pd₁₀₀. Considerando que la morfología de las nanopartículas es muy similar en todos los casos, cabe esperar que la actividad catalítica de las nanopartículas venga determinada por su composición química y, específicamente en el caso de los sistemas bimetalicos, por las interacciones sinérgicas entre los distintos metales.

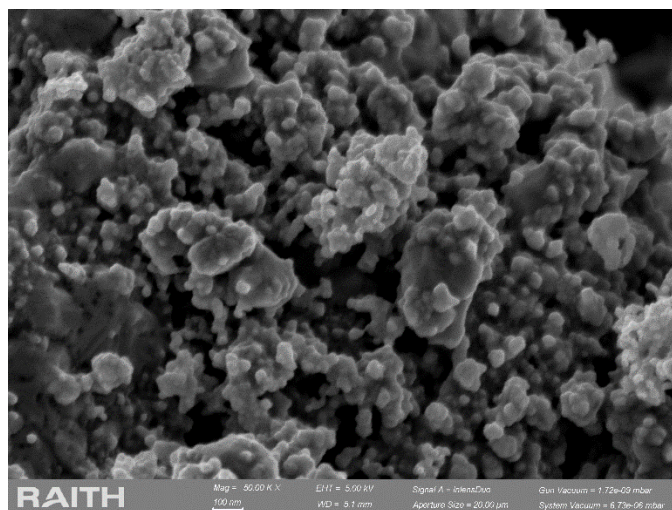


Fig. 1: Imagen de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas Pd₁₀₀.

Hidrodehalogenación de DFC

La evolución de la concentración de DCF en los ensayos de HDH realizados empleando las diferentes nanopartículas catalíticas sintetizadas se muestra en la Figura 2. Como se puede observar, tanto las nanopartículas Ni₁₀₀ como las de Fe₁₀₀ mostraron una discreta actividad catalítica en la reacción. A pesar de la reconocida capacidad del Ni de adsorber y disociar el H₂ (Weidlich, 2021), su actividad catalítica resultó extremadamente baja en comparación con las nanopartículas de Pd. De acuerdo con algunos estudios de la bibliografía, la actividad

catalítica mostrada inicialmente por el Fe^0 podría asociarse a la formación de radicales hidroxilo generados por su interacción con el oxígeno disuelto en la matriz, lo que favorecería la degradación del DCF no por hidrodehalogenación, sino por oxidación (Gunawardana *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018). Esta hipótesis también explicaría que la reacción se viera detenida una vez consumido todo el oxígeno disponible. La interacción de las nanopartículas Fe_{100} con el oxígeno, parece dar lugar a la oxidación parcial del Fe^0 que justificaría la aparición y lixiviación de especies electrodeficientes de Fe disueltas en el medio de reacción. De hecho, el análisis de la matriz acuosa al finalizar la reacción con Fe_{100} , arrojó un valor de concentración de Fe disuelto cercano a los 5 mg L^{-1} , lo que representa un 5% del contenido inicial de Fe incorporado al reactor como nanopartículas sólidas.

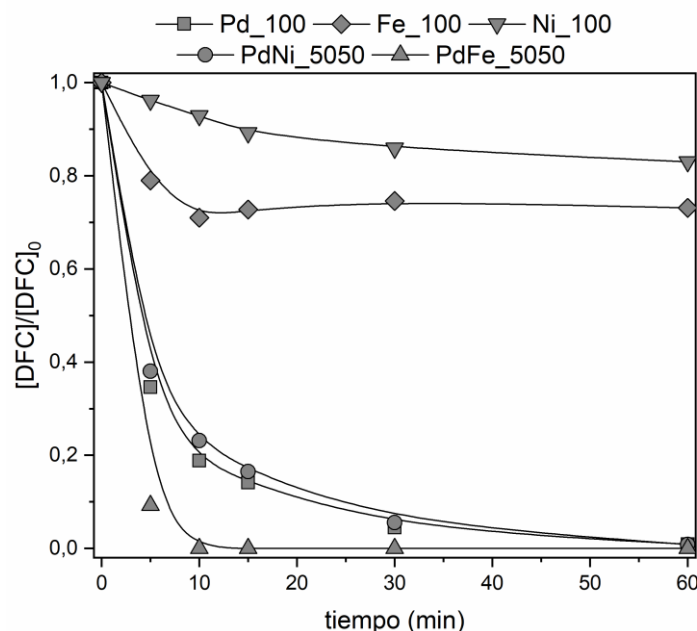


Fig. 2: Evolución del diclofenaco durante las reacciones de HDH ($[\text{DCF}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{nanopartículas}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ mL N min}^{-1}$). Datos experimentales (símbolos) y líneas de tendencia (líneas sólidas).

Las nanopartículas catalíticas PdFe_{5050} mostraron una elevada actividad catalítica, siendo las más activas entre las reportadas. Sin embargo, al igual que se observó con el Fe_{100} , la concentración de Fe lixiviado en el medio al final de la reacción alcanzó los 5 mg L^{-1} , lo que evidencia una oxidación significativa del Fe^0 y limita claramente la estabilidad y la durabilidad de las nanopartículas.

Por otro lado, las nanopartículas Pd_{100} mostraron una elevada actividad en la hidrodehalogenación de DFC, alcanzando la eliminación completa del contaminante tras 60 minutos de reacción. De forma similar, Nieto-Sandoval *et al.* (2018), observaron una rápida hidrodehalogenación del DFC utilizando $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, demostrando la elevada eficacia del Pd en reacciones de HDH.

Bajo las mismas condiciones de operación, Pd_{100} y PdNi_{5050} mostraron ratios de eliminación de DFC similares. Esta similitud sugiere que reducir el contenido en Pd en un 50% no afecta significativamente a la eficiencia, resaltando los efectos sinérgicos entre los dos metales. La actividad catalítica observada puede justificarse al considerar las propiedades superficiales de las nanopartículas bimetalicas. De acuerdo con estudios previos, se ha reportado un enriquecimiento superficial de Pd en partículas de Pd-Ni (Kar & Mishra, 2016). Este proceso de enriquecimiento incrementa el número de sitios activos de Pd expuestos en la superficie del sólido, lo cual se relaciona con una actividad superior en el proceso de HDH. Además, las partículas de Pd aisladas y posicionadas cerca de fases ricas en Ni presentan una mayor actividad en comparación con el Pd presente en grandes agrupaciones, explicando, potencialmente, un desempeño similar de las nanopartículas bimetalicas PdNi_{5050} , a pesar de presentar un menor contenido en Pd.

La disminución del contenido en Pd en las nanopartículas PdNi_5050 supondría una disminución drástica en los costes de producción asociados al catalizador dado que el coste de Pd, basado en precios de mercado de 2023 resulta más de 1000 veces mayor al coste del Ni (1000 \$ oz⁻¹ frente a 0,7 \$ oz⁻¹) (Michalek *et al.*, 2023). Esta reducción sustancial en el contenido de Pd posiciona a los catalizadores basados en nanopartículas PdNi_5050 como una alternativa particularmente prometedora para su aplicación en procesos de HDH a mayor escala.

Estudio de intermedios de reacción

Durante la hidrodehalogénción del DFC se formaron como productos de reacción el Cl-APA y el APA. La evolución de la concentración de estos compuestos a lo largo de la reacción se muestra en la Figura 3.

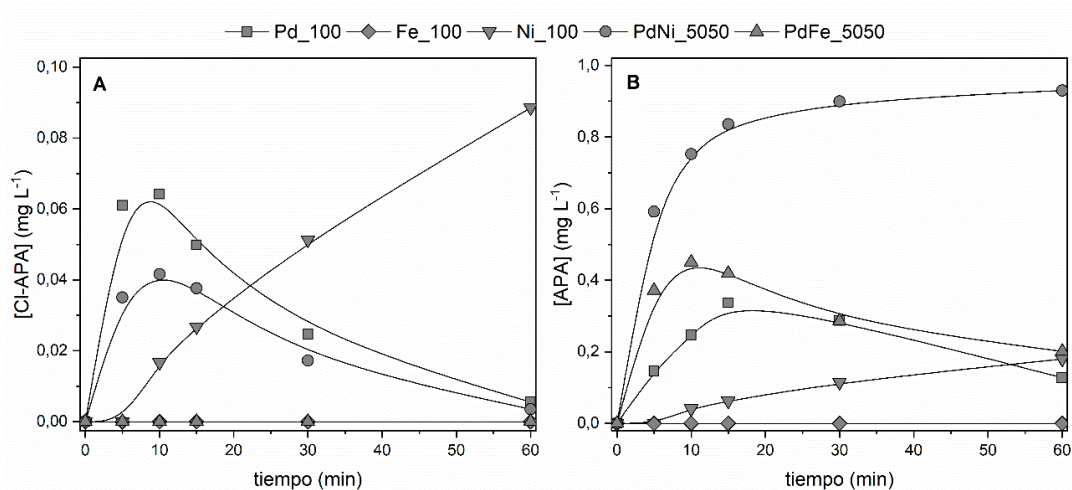


Fig. 3: Evolución de la concentración de Cl-APA (A) y APA (B) en las reacciones de HDH de DFC con las diferentes nanopartículas ([DFC]₀ = 1 mg L⁻¹, [nanopartículas] = 100 mg L⁻¹, Q_{H₂} = 50 mL N min⁻¹).

Como cabría esperar en base a la hipótesis planteada anteriormente, durante la reacción en presencia de nanopartículas de Fe_100 no se detectaron ninguno de los productos esperables de hidrodehalogénción, lo que parece confirmar la vía de degradación oxidativa. Yu *et al.* (2013), observaron que en procesos de reducción utilizando Fe, la principal ruta de degradación fue la dehalogénción del DFC, mientras que, en procesos de oxidación, la principal ruta de oxidación fue la hidroxilación de los anillos aromáticos, confirmando que las partículas de Fe⁰ oxidan el compuesto en presencia de oxígeno disuelto.

Cuando las nanopartículas empleadas fueron las de PdFe_5050 se detectó como único producto de reacción el APA, lo cual probablemente se deba a la elevada velocidad de hidrodehalogénción mostrada. Esto sugiere que la completa hidrodehalogénción del DFC ocurre de forma rápida y eficiente, minimizando la acumulación de intermedios clorados, sin embargo, los buenos resultados observados quedan comprometidos por la estabilidad de la nanopartícula en la que parte del hierro se disuelve. Por otro lado, durante las reacciones llevadas a cabo en presencia de las nanopartículas Ni_100, Pd_100 y PdNi_5050 donde la velocidad de desaparición de DCF fue más moderada, se detectó la presencia de bajas concentraciones del Cl-APA en el medio de reacción. En el caso de Ni_100, la concentración de Cl-APA aumentó de forma progresiva hasta el final de la reacción, mientras que con Pd_100 y PdNi_5050 se observó un máximo de concentración alrededor de los 10 min momento a partir del cual la concentración disminuye hasta los 60 min de reacción. Esta evolución confirma que el Cl-APA constituye un intermedio en la reacción de HDH de DCF cuando las nanopartículas presentan Pd en su composición.

Por otro lado, cabe destacar, que en los ensayos realizados en presencia de nanopartículas de Pd se observó una disminución de la concentración del producto APA a partir de los 10 min de reacción, lo que sugiere que este compuesto podría seguir hidrogenándose mediante la hidrosaturación de los enlaces C=C del anillo aromático. Esta hidrogenación de APA también proporciona información sobre las funciones específicas y la selectividad de

las fases activas Pd-Ni. El Pd parece ser el principal impulsor de la actividad catalítica en hidrodehalogenación, mientras que el Ni parece ejercer una influencia determinante en la selectividad a los productos. Esta afirmación resulta coherente con lo observado por Śrębowata *et al.* (2007), quienes evaluaron la selectividad hacia los productos de reacción durante la HDH del 1,2-dicloroetano empleando nanopartículas PdNi. De acuerdo con sus resultados, un incremento en la concentración de Pd favoreció una mayor conversión a etano, mientras que contenidos bajos de Pd favorecieron una alta selectividad a eteno.

Reutilización de las nanopartículas

Una de las limitaciones más importantes de la HDH es la desactivación de los catalizadores, por lo que se consideró fundamental evaluar la estabilidad de las nanopartículas sintetizadas en varios ciclos de uso. En este trabajo, la estabilidad de PdNi_5050 fue evaluada mediante su uso secuencial en 10 ciclos consecutivos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. Se consiguió la completa eliminación del DFC en todos los casos tras 60 min de reacción en los consecutivos ciclos, obteniéndose únicamente APA como producto final, siendo estos resultados comparables con los reportados en estudios previos en catalizadores tipo Pd/Al₂O₃ (del Olmo *et al.* 2023). Los resultados obtenidos muestran como el uso de las nanopartículas bimetalicas PdNi_5050 podría disminuir los costes asociados a la conformación del catalizador aplicado en procesos de HDH, manteniendo una elevada actividad y estabilidad catalítica.

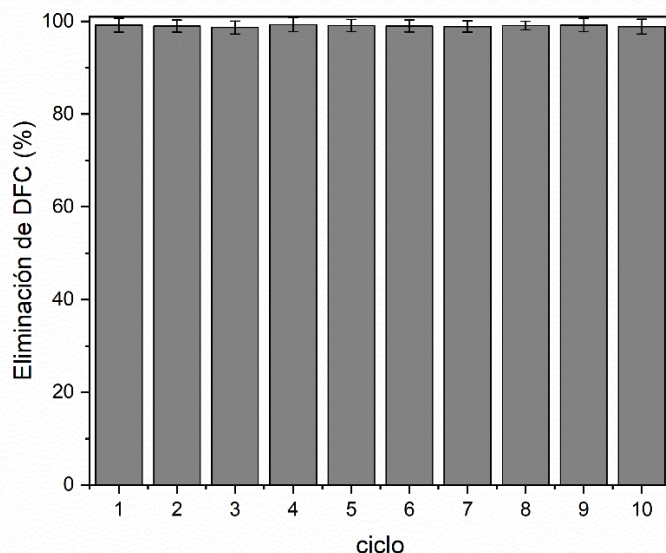


Fig. 4: Porcentaje de eliminación de DFC mediante HDH durante diez ciclos consecutivos. DFC ([DFC]₀ = 1 mg L⁻¹, [PdNi_5050] = 100 mg L⁻¹, Q_{H₂} = 50 mL N min⁻¹).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos evidencian que las partículas catalíticas monometálicas Fe_100 y Ni_100 presentan una actividad limitada en la HDH de diclofenaco, destacando en el caso del Fe_100 la aparición de rutas oxidativas y una lixiviación significativa del metal. Aunque el sistema PdFe_5050 mostró elevada actividad en la eliminación de DCF, la lixiviación del hierro comprometió claramente su estabilidad. En contraste, con las nanopartículas Pd_100 y PdNi_5050 se alcanzó la completa eliminación del contaminante en 60 min y se minimizó la acumulación de intermedios clorados. El rendimiento del PdNi_5050 se atribuyó al enriquecimiento superficial de Pd y a los efectos sinérgicos con Ni, permitiéndole igualar la actividad del Pd con un menor contenido en metal noble. Además, las nanopartículas catalíticas bimetalicas mantuvieron su actividad catalítica durante diez ciclos consecutivos, posicionándose como una alternativa eficiente, estable y económicamente ventajosa para procesos de HDH en fase acuosa.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha recibido el apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación y de AEI a través de la Ayuda PID2022-139063OB-I00 financiado/a por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER: Una manera de hacer Europa. S. Zamora-Martin agradece la ayuda predoctoral PREP2022-000817 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER: Una manera de hacer Europa.

REFERENCIAS

- del Olmo, R.B., Nieto-Sandoval, J., Munoz, M., de Pedro, Z.M. & Casas, J.A. (2023). Application of catalytic hydrodechlorination for the fast removal of chlorinated azole pesticides in drinking water. *Separation and Purification Technology*, 323, 124393. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124393>
- del Olmo, R.B., Torres, M., Nieto-Sandoval, J., Munoz, M., de Pedro, Z.M. & Casas, J.A. (2024). Precious metal-based Catalytic Membrane Reactors for continuous flow catalytic hydrodechlorination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (3), 112754. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112754>
- Dong, H., Xu, L., Mao, Y., Wang, Y., Duan, S., Lian, J., et al. (2021). Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123986. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123986>
- Fernandez-Ruiz, C., Liu, S., Bedia, J., Rodriguez, J.J. & Gómez-Sainero, L. M. (2021). Enhanced selectivity to olefins in the hydrodechlorination of trichloromethane using Ag-Pd on activated carbon catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (1), 104744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104744>
- Gunawardana, B., Swedlund, P.J. & Singhal, N. (2019). Effect of O₂, NiO coatings, and iron oxide phases on pentachlorophenol dechlorination by zero-valent iron. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (27), 27687-27698. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06009-w>
- He, F. & Zhao, D. (2008). Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (3-4), 533-540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.008>
- Iskander, S.M., Zeng, T., Smiley, E., Bolyard, S.C., Novak, J.T. & He, Z. (2020). Formation of disinfection byproducts during Fenton's oxidation of chloride-rich landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121213>
- Jiang, J., Zhang, X., Zhu, X. & Li, Y. (2017). Removal of Intermediate Aromatic Halogenated DBPs by Activated Carbon Adsorption: A New Approach to Controlling Halogenated DBPs in Chlorinated Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 51 (6), 3435-3444. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06161>
- Kar, P. & Mishra, B.G. (2016). Potential application of Pd-Ni bimetallic nanoparticles dispersed in Al-pillared clay matrix as catalyst for hydrodechlorination of chloroanilines from aqueous sources. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 1962-1969. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.025>
- Kumari, M. & Gupta, S. K. (2022). Occurrence and Exposure to Trihalomethanes in Drinking Water: A Systematic Review and Meta-analysis. *Exposure and Health*, 14 (4), 915-939. <https://doi.org/10.1007/s12403-022-00467-3>
- Michátek, T., Hessel, V. & Wojnicki, M. (2023). Production, Recycling and Economy of Palladium: A Critical Review. *Materials*, 17 (1), 45. <https://doi.org/10.3390/ma17010045>
- Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A. & Rodriguez, J.J. (2011). Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1-3), 993-1000. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.038>

- Nieto-Sandoval, J., Munoz, M., de Pedro, Z.M. & Casas, J. A. (2018). Fast degradation of diclofenac by catalytic hydrodechlorination. *Chemosphere*, 213, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.024>
- Nieto-Sandoval, J., Munoz, M., de Pedro, Z.M. & Casas, J.A. (2022). Application of catalytic hydrodehalogenation in drinking water treatment for organohalogenated micropollutants removal: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 5, 100047. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100047>
- Nödler, K., Licha, T., Fischer, S., Wagner, B. & Sauter, M. (2011). A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany). *Applied Geochemistry*, 26 (12), 2172-2180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.001>
- Oliveira, D.P., Carneiro, P.A., Rech, C.M., Zanoni, M.V.B., Claxton, L.D. & Umbuzeiro, G.A. (2006). Mutagenic Compounds Generated from the Chlorination of Disperse Azo-Dyes and Their Presence in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 40 (21), 6682-6689. <https://doi.org/10.1021/es061020p>
- Sinha, R., Gupta, A.K. & Ghosal, P.S. (2021). A review on Trihalomethanes and Haloacetic acids in drinking water: Global status, health impact, insights of control and removal technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (6), 106511. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106511>
- Śrębowata, A., Juszczak, W., Kaszukur, Z. & Karpiński, Z. (2007). Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts. *Catalysis Today*, 124 (1-2), 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.010>
- Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Tuc Dinh, Q., Clément, M., et al. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment*, 393 (1), 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.009>
- Tang, Z., Liu, Z., Wang, H., Wan, Y., Dang, Z., Guo, P., et al. (2023). Twelve natural estrogens and ten bisphenol analogues in eight drinking water treatment plants: Analytical method, their occurrence and risk evaluation. *Water Research*, 243, 120310. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120310>
- Tawk, A., Deborde, M., Labanowski, J. & Gallard, H. (2015). Chlorination of the B-triketone herbicides tembotrione and sulcotrione: Kinetic and mechanistic study, transformation products identification and toxicity. *Water Research*, 76, 132-142. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.060>
- van Dijk-Looijaard, A.M. & van Genderen, J. (2000). Levels of exposure from drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, 38, S37-S42. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00131-3)
- Wang, Y., Liu, L., Fang, G., Wang, L., Kengara, F.O. & Zhu, C. (2018). The mechanism of 2-chlorobiphenyl oxidative degradation by nanoscale zero-valent iron in the presence of dissolved oxygen. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (3), 2265-2272. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0614-x>
- Weidlich, T. (2021). Applicability of Nickel-Based Catalytic Systems for Hydrodehalogenation of Recalcitrant Halogenated Aromatic Compounds. *Catalysts*, 11 (12), 1465. <https://doi.org/10.3390/catal11121465>
- Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W.J. & Song, W. (2013). Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*, 47 (5), 1909-1918. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>

