

Remoção de 4-clorofenol de soluções aquosas empregando argilas pilarizadas: ação combinada de Hidrodescloração catalítica e Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio

M. V. C. Silva¹; A. H. Pizarro²; C. B. Molina²; J. R. Zamian³; S. M. L. Carvalho¹

¹Faculdade de Engenharia Química / Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, CEP: 66075-110, Belém-Pará, Brasil

²Sección de Ingeniería Química / Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, CP: 28049, Madrid, Espanha

³Faculdade de Química / Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP: 66075-110, Belém-Pará, Brasil

marcus.ufpa@yahoo.com.br

(Recebido em 01 de novembro de 2013; aceito em 27 de janeiro de 2014)

Duas importantes técnicas para remoção de 4-clorofenol de efluentes industriais são a Hidrodescloração catalítica (HDC) e a Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO). Entretanto, quando realizadas individualmente, essas técnicas podem apresentar sérios problemas. Assim, o presente trabalho pretendeu oferecer uma maior contribuição científica acerca da possibilidade de acoplamentos desses dois processos, visando melhorar a remoção final dos poluentes orgânicos, obtendo produtos pouco tóxicos e muito biodegradáveis. Os catalisadores utilizados foram argilas pilarizadas. Três experimentos de acoplamento foram realizados com soluções aquosas contendo 4-clorofenol: CWPO em série com HDC, HDC em série com CWPO e HDC simultaneamente com CWPO. As reações foram realizadas em um reator em batelada a 25°C e 1 atm. As amostras coletadas durante as reações foram analisadas por HPLC, TOC, Cromatografia Iônica e Colorimetria/Espectrofotometria UV-VIS. Os resultados mostraram que os experimentos obtiveram bastante êxito no que diz respeito à eliminação total do 4-clorofenol. A combinação mais eficiente foi a CWPO em série com HDC, principalmente por ter apresentado baixa lixiviação de ferro e por necessitar de pouca quantidade de peróxido de hidrogênio para o processo. Essa combinação representa uma importante alternativa na otimização do tratamento de efluentes industriais que contenham 4-clorofenol.

Palavras-chave: HDC, CWPO, argilas pilarizadas.

Removal of 4-chlorophenol from aqueous solution by pillared clays: combined action of Catalytic hydrodechlorination and Catalytic wet peroxide oxidation

Two important techniques for the removal of 4-chlorophenol from industrial effluents are the Catalytic Hydrodechlorination (HDC) and Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). However, when conducted individually, these techniques can pose serious problems. Thus, the current work aimed to provide a greater scientific contribution about the possibility of coupling these two processes in order to improve the final removal of organic pollutants, obtaining products with low toxicity. The catalysts used were pillared clays. Three experiments were performed with aqueous solutions containing 4-chlorophenol: CWPO in series with HDC, HDC in series with CWPO and HDC simultaneously with CWPO. The reactions were performed in a batch reactor at 25 ° C and 1 atm. The samples collected during the reactions were analyzed by HPLC, TOC, Ionic Chromatography and Colorimetry / UV-VIS Spectrophotometry. The results showed that the experiments had considerable effects regarding the total elimination of 4-chlorophenol. The most effective combination was CWPO in series with HDC, mainly because it presented low iron leaching and requires a small amount of hydrogen peroxide to the process. This combination represents an important alternative in optimizing the treatment of industrial wastewater containing 4-chlorophenol.

Keywords: HDC, CWPO, pillared clays.

1. INTRODUÇÃO

Uns dos principais grupos orgânicos poluentes são os clorados, com destaque para o 4-clorofenol, que é extremamente tóxico, de difícil biodegradabilidade e persistente no meio

ambiente. Este composto é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, como a desinfecção de água, manufatura de herbicidas e pesticidas e também é subproduto da indústria do papel e celulose [1].

A busca por métodos de tratamento e purificação de efluentes industriais poluentes vem ganhando destaque no mundo científico. Devido suas inúmeras vantagens em relação aos tratamentos convencionais, duas técnicas estão em crescente ascensão: a Hidrodescloração catalítica (HDC) e a Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (CWPO).

A HDC possui diversas vantagens, tais como: necessita de baixa temperatura e pressão, possui alta conversão de 4-clorofenol, evita a formação de produtos secundários mais nocivos, como dioxinas e furanos [2, 3] e necessita de muito menos energia que a incineração [4]. Essa reação promove a descloração da molécula orgânica utilizando o gás hidrogênio como agente redutor e é catalisada geralmente por metais nobres [5]. Os principais metais utilizados são o Pd [6, 7], Pt [8], Rh [9] e Ni [10]. Os suportes mais utilizados para reações de HDC são a alumina e o carvão ativado [11, 12, 13].

A CWPO é um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). POAs são definidos como processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam no uso do radical hidroxila como agente oxidante, o qual provoca a destruição do composto poluente [14]. Um dos mais promissores desses processos é baseado na utilização do reagente Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), que é comumente realizado em fase homogênea. A contínua perda de ferro durante a reação, que obriga a utilização de métodos de separação adicionais, é uma das principais desvantagens desse processo, o que tem limitado muito sua utilização. E a CWPO representa uma solução para este problema, a qual utiliza catalisadores heterogêneos [15].

Sólidos alternativos que estão sendo bastante estudados para serem utilizados como catalisadores nessas duas reações são as argilas pilarizadas. Esses materiais possuem elevada área superficial e consideráveis estabilidades térmica e mecânica [16, 17, 18]. Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas [19].

As duas técnicas citadas anteriormente possuem também sérias desvantagens. A HDC não promove a completa mineralização dos produtos restantes (fenol e ciclohexanona) [20, 21], sendo necessário um tratamento adicional para essa remoção. A CWPO pode produzir subprodutos altamente tóxicos, persistentes e prejudiciais, assim como os compostos originais tratados, como a benzoquinona, hidroquinona e clorocatecol [22].

Essa situação evidencia a importância do desenvolvimento de estudos detalhados sobre a possibilidade de acoplamento de ambos os experimentos, uma vez que as limitações de um processo podem ser sanadas pelo outro. Assim, o presente trabalho teve como objetivo promover esse acoplamento de reações utilizando argilas pilarizadas, visando melhorar a remoção final de 4-clorofenol, obtendo produtos pouco tóxicos e muito biodegradáveis. Três combinações foram realizadas: HDC em série com CWPO, CWPO em série com HDC e CWPO simultaneamente com HDC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das argilas pilarizadas com Al e Al-Fe

O material de partida para a preparação dos catalisadores consiste de uma argila bentonítica comercial (Fisher Scientific Company – USA).

Para o processo de pilarização com Al, a primeira etapa realizada foi a preparação da solução pilarizante, pela adição lenta de NaOH (0,2 M) a uma solução de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,1 M), sob agitação magnética contínua à temperatura ambiente. A solução resultante foi mantida a uma

temperatura de 90°C durante 3 horas e posteriormente mantida à temperatura ambiente por duas horas.

A solução pilarizante foi adicionada lentamente à suspensão de argila (1% m/v), sob agitação magnética contínua à temperatura ambiente. Após esse processo de intercalação, a mistura foi lavada sucessivas vezes por agitação/centrifugação até condutividade próxima da água destilada. O produto sólido obtido foi seco a 60°C por 15 horas e calcinado a 350°C por duas horas. A amostra recebeu o nome de Al-PILC.

O processo de pilarização com Al e Fe seguiu a mesma metodologia anterior. A única diferença é que a solução pilarizante foi preparada com a adição lenta de NaOH a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) misturada com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A amostra recebeu o nome de Al-Fe-PILC.

2.2 Impregnação de Pd e Pd-Fe em argilas pilarizadas Al-PILC

A Al-PILC sintetizada foi tratada com uma solução de PdCl_2 (dissolvido em HCl 1M), pelo método da impregnação [23, 24]. Em seguida a amostra foi seca a 25°C por duas horas e a 60°C durante 15 horas. Posteriormente, a amostra foi calcinada a 500°C por duas horas. Esse catalisador foi sintetizado com 1% em massa de Pd e recebeu o nome de Pd-Al-PILC.

Para a impregnação de Pd e Fe, a mesma metodologia foi aplicada, sendo que a Al-PILC foi tratada em conjunto com uma solução de PdCl_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M). Esse catalisador foi sintetizado com 1% em massa de Pd e 3% em massa de Fe e recebeu o nome de (Pd, Fe)-Al-PILC (catalisador bimetálico).

2.3 Reações acopladas

Três acoplamentos de reações foram realizados em um reator em batelada de vidro a 25°C e pressão atmosférica. Os detalhes dos experimentos se encontram a seguir:

2.3.1 CWPO em série com HDC

Uma quantidade de 0,2 g de Al-Fe-PILC foi misturada com 100 mL de solução aquosa de 4-clorofenol (100 mg/L) e 100 mL de solução aquosa H_2O_2 (350 mg/L), com pH ajustado para 3,5. As amostras foram retiradas do meio reacional ao tempo zero e a cada hora até completar 4 horas. Depois das 4 horas, a solução resultante foi filtrada e 100 mL da mesma foi misturada com 0,1 g de Pd-Al-PILC (pré-reduzido a 90°C por duas horas com 35 mL/min de H_2) e gás hidrogênio (fluxo de 50 mL/min). As amostras foram retiradas do meio reacional a cada 30 minutos, até completar duas horas.

O mesmo experimento também foi realizado com quantidade subestequiométrica de H_2O_2 (75 mg/L).

O processo foi estudado a partir da variação do TOC (carbon orgânico total) e das concentrações de 4-clorofenol, fenol e ácidos carboxílicos (oxálico, malônico, maleico, fórmico e acético), por HPLC. As concentrações de H_2O_2 e a concentração de Fe no meio reacional foram medidas por um método colorimétrico utilizando um espectrofotômetro UV-Visível. Para a reação realizada com quantidade subestequiométrica de H_2O_2 , as concentrações de íons Cl^- foram determinadas por Cromatografia Iônica. Todas as técnicas instrumentais utilizadas nesse trabalho serão detalhadas posteriormente.

2.3.2 HDC em série com CWPO

Uma quantidade de 0,1 g de Pd-Al-PILC (pré-reduzido a 90°C por duas horas com 35 mL/min de H_2) foi misturada com 100 mL de solução aquosa de 4-clorofenol (100 mg/L) e gás hidrogênio (fluxo de 50 mL/min), com pH ajustado para 3,5. As amostras foram retiradas do meio reacional com 15 e 30 minutos e com 1 hora. Depois de 1 hora, a solução resultante foi filtrada e misturada com 0,2 g de Al-Fe-PILC e 100 mL de solução aquosa de H_2O_2 (350 mg/L).

As amostras foram retiradas do meio reacional a cada hora até completar 4 horas. As mesmas análises do item 2.3.1 foram realizadas.

2.3.3 HDC e CWPO simultâneas

Uma quantidade de 0,2 g de (Pd, Fe)-Al-PILC (pré-reduzido a 90°C por duas horas com 35 mL/min de H₂) foi misturada com 100 mL de solução aquosa de 4-clorofenol (100 mg/L), 100 mL de solução aquosa de H₂O₂ (350 mg/L) e gás hidrogênio (fluxo de 50 mL/min), com pH ajustado para 3,5. As amostras foram retiradas do meio reacional com 15 e 30 minutos e a cada hora até completar 4 horas. As mesmas análises do item 2.3.1 foram realizadas.

2.4 Estudo de decomposição de ácidos carboxílicos

Os principais produtos da reação de CWPO de 4-clorofenol são ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o oxálico, malônico, maleico, fórmico e acético [22]. Realizou-se um experimento para verificar a possível decomposição desses ácidos em presença de Pd-Al-PILC e gás hidrogênio (simulando as condições da reação de HDC). O experimento foi realizado em um reator em batelada de vidro a 25°C e pressão atmosférica. Uma quantidade de 0,1 g de Pd-Al-PILC foi misturada com 100 mL de solução aquosa dos ácidos citados anteriormente (100 mg/L cada) e gás hidrogênio (fluxo de 50 mL/min). As amostras foram retiradas do meio reacional no tempo zero, com 30 minutos e a cada hora até completar 4 horas. A variação das concentrações dos ácidos foi medida por HPLC.

2.5 Técnicas instrumentais utilizadas

2.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Foi utilizado um cromatógrafo líquido com um detector de rede de diodos (Prostar, Varian) utilizando C₁₈ como fase estacionária (Valco Microsorb-MW 100-5 C₁₈) e uma mistura de acetonitrila e água (1:1 v/v) como fase móvel.

2.5.2 Cromatografia Iônica

Foi utilizado um cromatógrafo iônico (Metrohm, 761 Compact IC), com um detector de condutividade usando uma coluna Supp 5 de 25 cm x 4 mm (comprimento x diâmetro interno) como fase estacionária e uma mistura de soluções aquosas de 1mM de NaHCO₃ e 3,2 mM de Na₂CO₃ como fase móvel.

2.5.3 Carbono Orgânico Total (TOC)

Foi utilizado um analisador de TOC (Shimadzu) VCSH. A quantidade de carbono orgânico total é determinada pela diferença entre as quantidades de carbono total e carbono inorgânico. Cerca de 10 mL de cada amostra foi inserida em um recipiente específico e mediante um sistema de injeção foi introduzida em um tubo de combustão a 680°C, onde foi oxidada cataliticamente. Há a formação de CO₂, o qual é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (NDIR), onde é criado um sinal, formando um pico e em seguida sua área é calculada por um processador. Esse valor de área foi relacionado com uma curva de calibração e foi obtido o valor do carbono total. O carbono inorgânico foi determinado pela acidificação da amostra com ácido fosfórico, em que somente os carbonatos e bicarbonatos são transformados em CO₂, que posteriormente é detectado por NDIR [25].

2.5.4 Colorimetria – Espectrofotometria na região do UV-Visível

Para a determinação do teor de H₂O₂, 0,5 mL da amostra foram misturados com 0,5 mL de oxisulfato de titânio e 4,5 mL de água destilada. Esse método se baseia na formação de um

complexo de cor amarela, o $Ti(IV)-H_2O_2$. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível (Modelo Shimadzu UV-1603), a 410 nm.

Para a determinação do teor de ferro, 4 mL da amostra foram misturados com 0,5 mL de hidroxilamina e 0,5 mL de ortofenantrolina. Esse método se baseia na formação de um complexo de cor vermelha. As análises foram realizadas no mesmo equipamento citado anteriormente, a 510 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram a variação das concentrações de H_2O_2 , 4-clorofenol (4-CF) e dos produtos e a variação de TOC para as os acoplamentos de CWPO em série com HDC e HDC em série com CWPO, respectivamente.

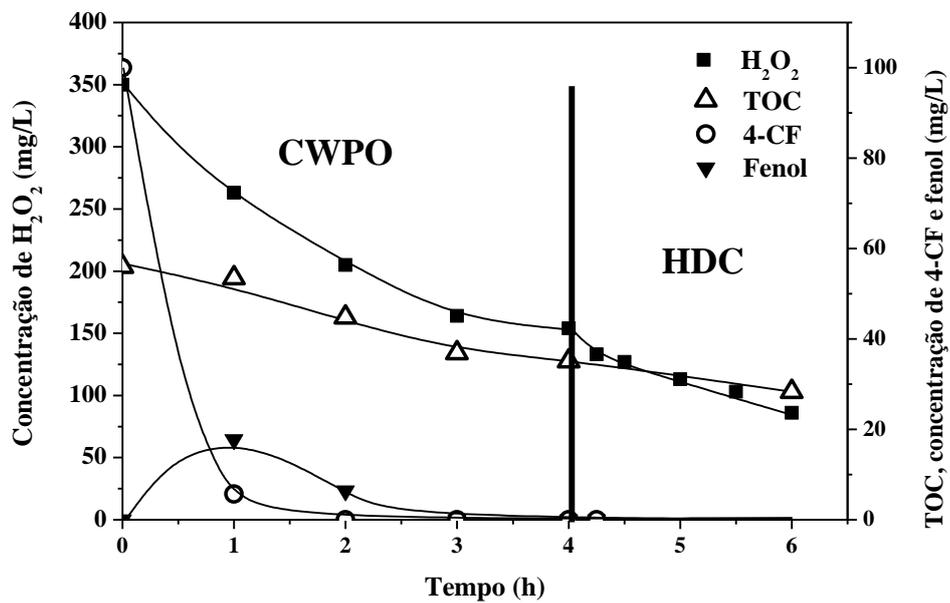


Figura 1: CWPO em série com HDC.

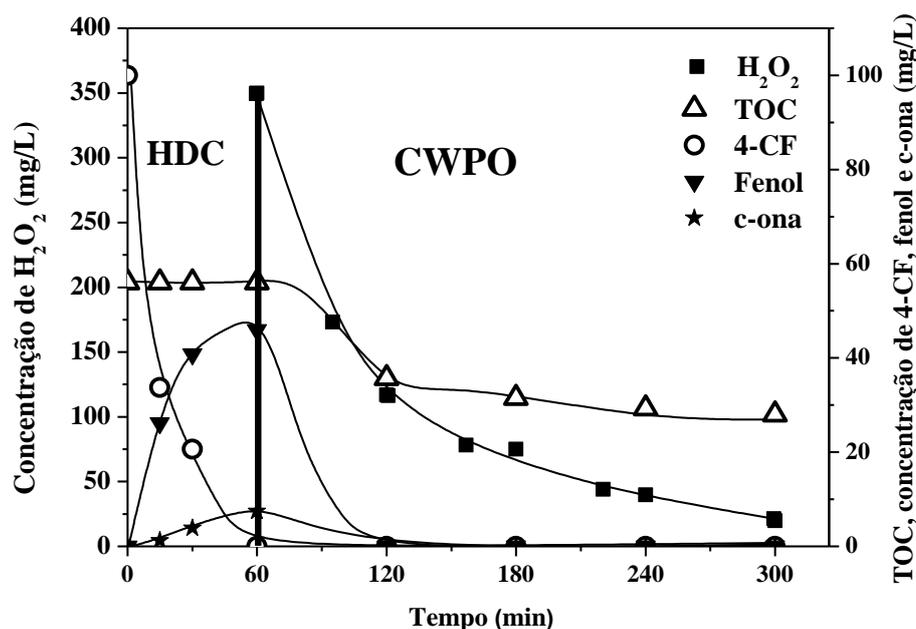


Figura 2: HDC em série com CWPO.

Nos dois experimentos, o 4-clorofenol foi eliminado por completo em aproximadamente uma hora de reação. O produto principal, fenol, também foi eliminado com sucesso em ambos. A ciclohexanona (c-ona), produzida por HDC de 4-clorofenol (Figura 2), também foi totalmente removida com duas horas.

A conversão final de TOC foi de aproximadamente 50% em ambos os experimentos. Na etapa de HDC na combinação (CWPO + HDC), houve uma conversão adicional de 12% de TOC (figura 1), provavelmente devido à decomposição dos ácidos carboxílicos formados (o que se discutirá posteriormente).

Até o momento, a mais notável diferença entre essas duas combinações foi a conversão final de H₂O₂, que foi de 75% para (CWPO + HDC) e 94% para (HDC + CWPO), mostrando que na primeira combinação se consumiu menor quantidade de peróxido de hidrogênio e foram alcançados resultados similares no que diz respeito ao tempo de eliminação do 4-clorofenol e dos intermediários tóxicos.

Os compostos tóxicos indesejados (ciclohexanona, fenol, hidroquinona, benzoquinona e clorocatecol) não foram detectados nos efluentes finais das duas combinações, fato extremamente importante no ponto de vista ambiental.

Os produtos das três combinações realizadas foram ácidos carboxílicos de cadeia curta, os quais são pouco tóxicos. As Figuras 3 e 4 mostram a variação das concentrações desses ácidos carboxílicos formados nas combinações de CWPO em série com HDC e HDC em série com CWPO, respectivamente. Os ácidos produzidos na CWPO estão de acordo com a literatura [22, 26, 27, 28]. Como se pode observar, na combinação CWPO em série com HDC, os ácidos que se formam na primeira etapa foram praticamente removidos na etapa de HDC, sendo o oxálico eliminado em menor escala. Na combinação HDC em série com CWPO, os ácidos oxálico e malônico são os principais produtos finais no efluente.

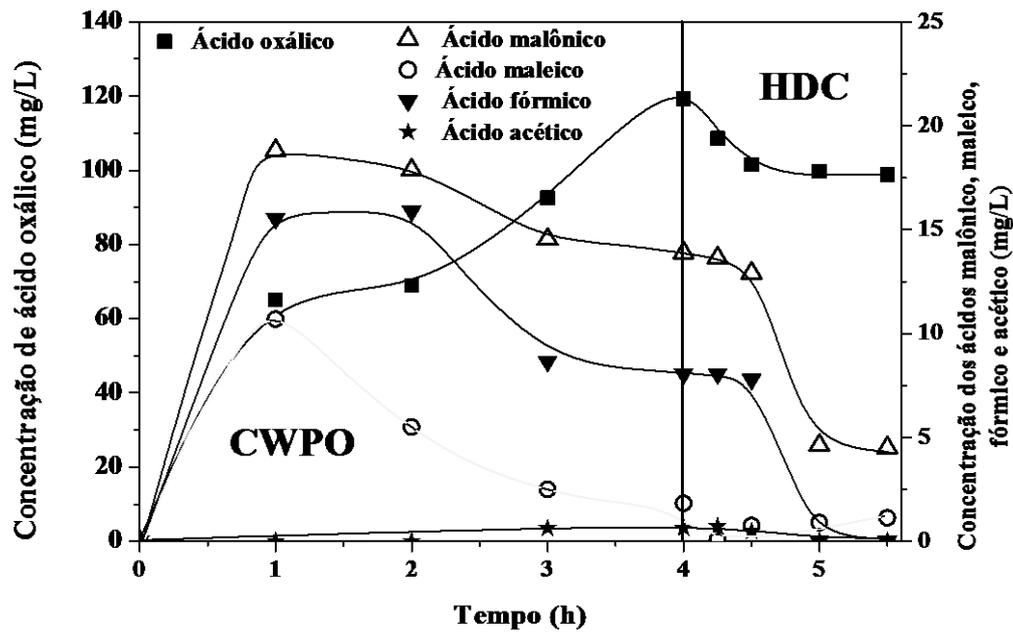


Figura 3: Evolução dos ácidos na combinação CWPO em série com HDC.

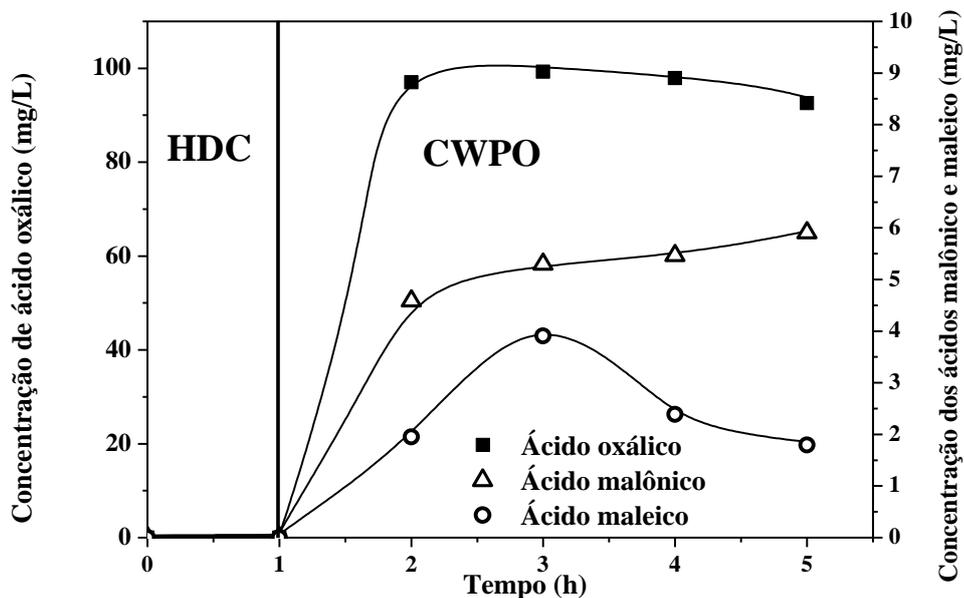


Figura 4: Evolução dos ácidos na combinação HDC em série com CWPO.

A Figura 5 mostra a variação da concentração dos ácidos carboxílicos quando os mesmos reagem com H_2 em presença do catalisador Pd-Al-PILC (simulando a etapa de HDC). Foi comprovada a elevada eliminação dos ácidos fórmico e malônico. Os demais ácidos estudados foram removidos em menor escala. Esse experimento, juntamente com os resultados das figuras 3 e 4, mostra mais uma diferença entre as duas combinações de reações, com relação à realização da HDC depois da CWPO foi possível atingir uma significativa eliminação dos ácidos carboxílicos formados.

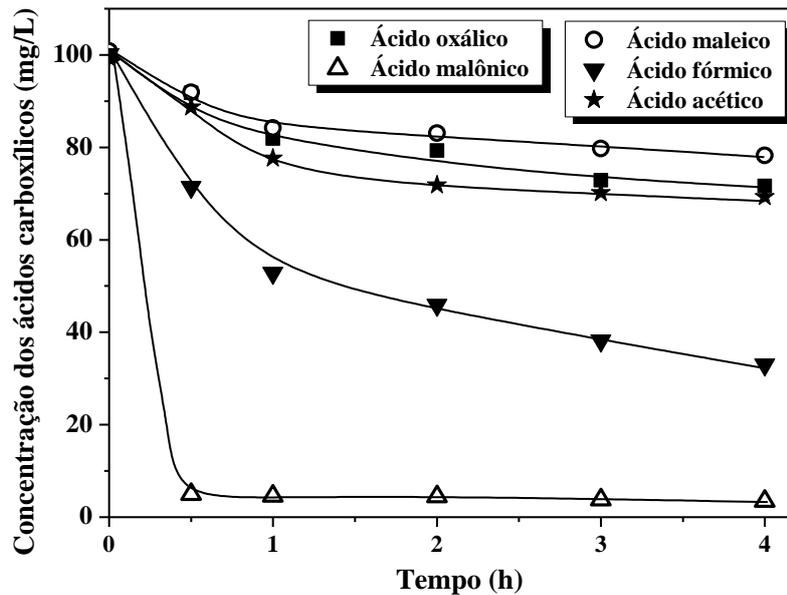


Figura 5: Decomposição dos ácidos carboxílicos em presença de Pd-Al-PILC e H_2

A Figura 6 mostra a variação do TOC e das concentrações de 4-clorofenol, fenol e H_2O_2 para as reações de CWPO e HDC realizadas simultaneamente, utilizando o catalisador bimetálico (Pd, Fe)-Al-PILC. Como se pode observar, 4-clorofenol e fenol também foram eliminados rapidamente. O H_2O_2 se converte completamente em 2 horas e se alcançou somente 32% de conversão do TOC, valor inferior aos 50% atingido para as duas combinações em série. A Figura 7 mostra a variação da concentração dos ácidos carboxílicos para esta reação. O ácido fórmico e maleico também foram sendo eliminados ao longo do tempo e no efluente final é encontrada uma grande quantidade de ácido oxálico. Para essa combinação, os compostos tóxicos indesejados (ciclohexanona, fenol, hidroquinona, benzoquinona e clorocatecol) também não foram detectados no efluente final.

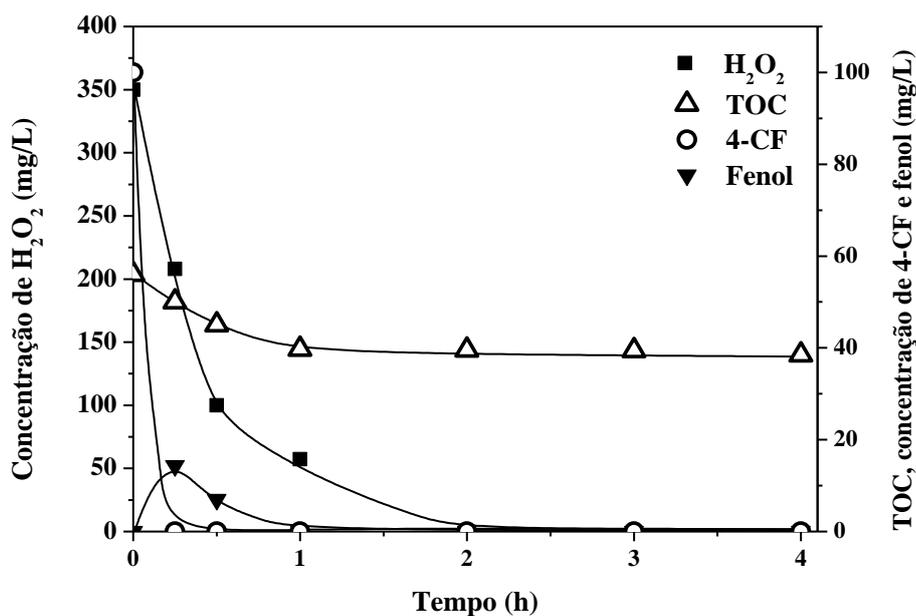


Figura 6: Reações de CWPO e HDC simultâneas.

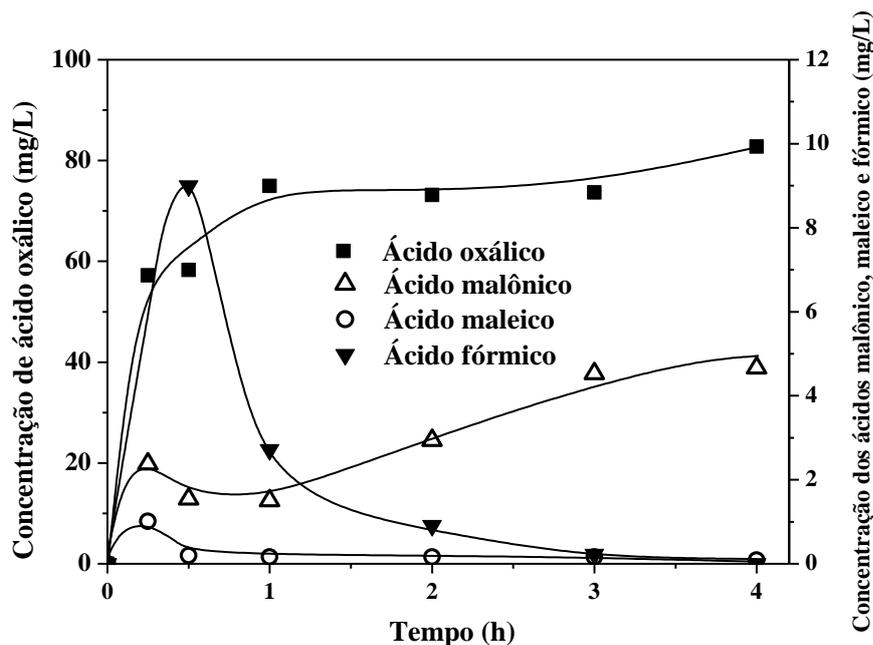


Figura 7: Evolução dos ácidos nas reações de CWPO e HDC simultâneas.

A Tabela 1 mostra os valores de Fe lixiviado para as três reações acopladas realizadas. Verifica-se que os resultados foram bem diferentes. O processo no qual ocorreu a lixiviação de ferro mais significativa foi para a combinação simultânea de HDC e CWPO, utilizando o catalisador bimetálico, seguido da combinação HDC em série com CWPO e CWPO em série com HDC. A elevada quantidade de ferro perdido no primeiro caso pode ser explicada pela grande concentração de HCl (produzido pela HDC) ao redor dos centros ativos de Fe, favorecendo sua lixiviação.

Tabela 1: Valores de Fe lixiviado para as três combinações.

Combinação	Fe lixiviado (mg/L)
HDC e CWPO simultâneas	19
HDC em série com CWPO	4,7
CWPO em série com HDC	1,7

A combinação de CWPO em série com HDC realizada com quantidade subestequiométrica de H_2O_2 obteve bastante êxito, assim como a combinação realizada com quantidade estequiométrica. O objetivo desse experimento era comprovar se havia a formação de compostos clorados na etapa de CWPO. Esse fato foi comprovado com a análise de Cromatografia Iônica. Mesmo com pouca quantidade de H_2O_2 , compostos orgânicos clorados se formaram durante a etapa de CWPO (principalmente 4-clorocatecol, 82% no fechamento do balanço de massa para o cloro). E confirmou-se também que esses compostos clorados são eliminados completamente na etapa de HDC (balanço de massa para o cloro de 100%).

Os dados de conversão de TOC e conversão de H_2O_2 para os três processos foram combinados e plotados, como mostra a Figura 8, que é um gráfico representativo das eficiências dos processos. Como se pode observar, a combinação de CWPO em série com HDC foi a que apresentou uma maior eficiência no uso de H_2O_2 em relação às outras duas combinações, alcançando a mesma conversão de TOC com muito menos consumo desse reagente.

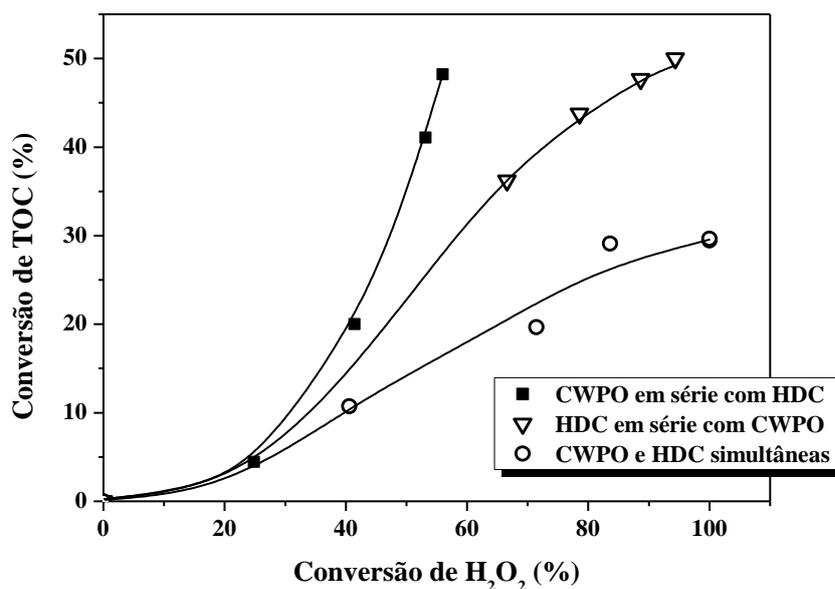


Figura 8: Eficiência das três combinações.

4. CONCLUSÃO

Nas três combinações realizadas, o 4-clorofenol foi rapidamente eliminado e compostos tóxicos (como fenol, ciclohexanona, hidroquinona, benzoquinona e clorocatecol) não foram detectados no efluente final. Para as condições utilizadas nesse trabalho, pode-se afirmar que a combinação CWPO em série com HDC é mais eficiente de que os outros dois processos, fato esse explicado por quatro motivos detalhados a seguir.

Essa combinação possui baixa lixiviação de Fe, fato que evita que tratamentos posteriores sejam realizados para sua eliminação dos efluentes. Possui também uma maior eficiência no consumo de H₂O₂. Esse reagente representa o principal custo no tratamento de oxidação, sendo possível, nesse caso, o seu uso em quantidades subestequiométricas. Além disso, na etapa de HDC são eliminados todos os compostos clorados formados durante a etapa de CWPO. Há também a eliminação dos ácidos fórmico, malônico e oxálico, este último em menor proporção.

Em suma, o acoplamento da CWPO em série com HDC utilizando argilas pilarizadas representa uma importante alternativa na otimização do tratamento de efluentes industriais que contenham 4-clorofenol.

1. Pera-Titus M.; García-Molina V.; Baños M.A.; Giménez J.; Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B-Environmental*, 47: 219-258, (2004).
2. Calvo L.; Mohedano A.F.; Casas J.A.; Gilarranz M.A.; Rodríguez J.J. Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts. *Carbon*, 42: 1371-1375, (2004).
3. Calvo L.; Mohedano A.F.; Casas J.A.; Gilarranz M.A.; Rodríguez J.J. Effects of supported surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: 6661-6667, (2005).
4. Kalnes T.N.; James R.B. Catalytic hydrogenation and recycle of organic waste streams. *Environmental Progress*, 7: 185-191, (1988).
5. Murena F.; Gioia F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. *Applied Catalysis B-Environmental*, 38 (1): 39-50, (2002).

6. Calvo L.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Mohedano A.F.; Rodríguez, J.J. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. *Applied Catalysis B-Environmental*, 67 (1-2): 68-76, (2006).
7. Yuan G.; Keane M.A. Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects. *Applied Catalysis B-Environmental*, 52 (4): 301-314, (2004).
8. Diaz E.; Mohedano A.F.; Calvo L.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J. Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt and Rh/Al₂O₃ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 3840-3846, (2008).
9. Yuan G.; Keane M.A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273K. *Catalysis Communications*, 4 (4): 195-201, (2003).
10. Calvo L.; Mohedano A.F.; Casas J.A.; Gilarranz M.A.; Rodríguez J.J. Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. *Applied Catalysis B-Environmental*, 78 (3-4): 259-266, (2008).
11. Shekar S.C.; Murthy J.K.; Kao P.K.; Rao K.S.R. Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC-12 to HFC-32. *Applied Catalysis A: General*, 271: 95-101, (2004).
12. Gómez-Quero S.; Cardenas-Lizana F.; Keane M.A. Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 6841-6853, (2008).
13. Diaz E.; Casas J.A.; Mohedano A.F.; Calvo L.; Gilarranz M.A. Rodríguez J.J. Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon supported Pd and Rh catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (7): 3351-3358, (2009).
14. Ollis D. Comparative aspects of advanced oxidation processes. *Emerging Technologies in Waste Management II*, ACS Symposium Series 518. Washington, DC., 18-34, (1993).
15. Molina C.B.; Casas J.A.; Zazo J.A.; Rodríguez J.J. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 118: 29-35, (2006).
16. Yang R.T.; Tharappiwattananon N.; Long R.Q. Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen. *Applied Catalysis B-Environmental*, 19 (3-4): 289-304, (1998).
17. Carriazo J.G.; Guelou E.; Barrault J.; Tatibouet J.M.; Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, 22: 303-308, (2003).
18. Pinnavaia T.J.; Tzou M.S.; Landau S.D.; Raythatha R.H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminium. *Journal of molecular Catalysis*, 27 (1-2): 195-212, (1984).
19. Luna J.F.; Schuchardt U. Argilas pilarizadas – uma introdução. *Química Nova*, 22: 104-109, (1999).
20. Molina C.B.; Calvo L.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J. Pd-Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 214-223, (2009).
21. Molina C.B.; Pizarro, A.H.; Gilarranz, M.A.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh-Al pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 160: 578-585, (2010).
22. Munoz M.; De Pedro Z.M.; Casas J.A.; Rodríguez J.J. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 993-1000, (2011).
23. Moreno S.; Sun Kou R.; Poncelet G. Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A comparative study. *Journal of Catalysis*, 162 (2): 198-208, (1996).
24. Vicente M.A.; Lambert J.F. Synthesis of Pt pillared clay nanocomposite catalysts from [Pt(NH₃)₄]Cl₂ precursor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3: 4843-4852, (2001).
25. Fonseca J.C.L.; Silva M.R.A.; Bautitz I.R.; Nogueira R.F.P.; Marchi M.R.R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). *Eclética Química*, 31 (3): 47-52, (2006).
26. Molina C.B.; Pizarro A.H.; Monsalvo V.M.; Polo A.M.; Mohedano A.F.; Rodríguez, J.J. Integrated CWPO and Biological Treatment for the Removal of 4-Chlorophenol From Water. *Separation Science and Technology*, 45 (11): 1595-1602, (2010).
27. Zazo J.A.; Casas J.A.; Mohedano A.F.; Rodríguez J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe active carbon catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 65: 261-268, (2006).

28. Bautista P.; Mohedano A.F.; Menendez N.; Casas J.A.; Rodríguez J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, 151: 148-152, (2010).