

Hidrodecloración catalítica de percloroetileno en fase líquida

Liquid-phase catalytic hydrodechlorination of perchloroethylene

*Alba Nelly Ardila Arias¹, Miguel Ángel Martínez², Gustavo Fuentes Zurita², Consuelo Montes de Correa¹. **

¹Grupo Catálisis Ambiental, Universidad de Antioquia, Sede Investigaciones Universitaria, Calle 62 N.º 52-59, laboratorio 2-332/333 Medellín, Colombia.

²Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340 México, D.F., México

Resumen

Se comparó la reactividad del hidrógeno puro, el isopropanol y el ácido fórmico como agentes reductores en la hidrodecloración catalítica de percloroetileno en fase líquida con 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel bajo condiciones de reacción moderadas. Además, se estudió el efecto de la cantidad de agua y de hidróxido de sodio adicionados a la mezcla de reacción. Los catalizadores frescos y usados se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica (AAS), quimisorción de H₂, adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂), análisis termogravimétrico (TGA-DTG), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) y microscopía de transmisión electrónica (TEM). Los mejores resultados de HDC se obtuvieron con hidrógeno e isopropanol como agentes reductores. La adición de NaOH aumenta significativamente la conversión del PCE con los tres agentes reductores; no obstante, es importante optimizar la cantidad que se debe adicionar, ya que un exceso afecta negativamente la reacción de HDC. Los resultados de la caracterización realizada a los catalizadores frescos y usados revela ciertos cambios como: disminución del área superficial, incremento de la acidez superficial, disminución de la dispersión y aumento en el tamaño de las partículas de paladio. Sin embargo, algunas características como la carga de paladio, la estructura cristalina del soporte y los estados de oxidación del paladio no se modificaron.

----- *Palabras clave:* hidrodecloración catalítica, percloroetileno, hidrógeno puro, isopropanol, ácido fórmico, paladio, titania, sol-gel, hidróxido de sodio.

* Autor de correspondencia: teléfono: 57 +4 + 210 55 95, fax 57 +4 +210 66 09, correo electrónico: montes@udea.edu.co (C. Montes de C.).

Abstract

The reactivity of pure hydrogen, isopropanol and formic acid as reducing agents was assessed for the liquid-phase perchloroethylene (PCE) hydrodechlorination (HDC) over 0.8% Pd/TiO₂ sol-gel under mild reaction conditions. Additionally, the effect of the amount of water and sodium hydroxide added into the reaction mixture were studied. Fresh and used catalysts were characterized by AAS, H₂-chemisorption, N₂ adsorption-desorption, DRX, H₂-TPR, TGA-DTG, UV-Vis DRS, NH₃-TPD and TEM. Best results were obtained with hydrogen and isopropanol as reductants. The addition of NaOH significantly increases the conversion of PCE with the above reducing agents. However, an excess of NaOH negatively affects the HDC reaction. Characterization of fresh and used catalysts reveals certain changes, such as: surface area and Pd dispersion decrease, increased superficial acidity and Pd particle size. However, some characteristics like Pd loading, TiO₂ crystalline structure and Pd oxidation state remained.

----- *Key words:* catalytic hydrodechlorination, perchloroethylene, pure hydrogen, isopropanol, formic acid, palladium, titania, sol-gel, sodium hydroxide.

Introducción

El percloroetileno (PCE) o tetracloroetileno, (TTCE), es uno de los compuestos organoclorados ligeros que se libera en mayor cantidad al ambiente, según datos suministrados por el área metropolitana de Medellín [1]. Además, de acuerdo con los reportes del Departamento de Comercio Exterior, el PCE es uno de los solventes organoclorados volátiles que más se han importado al país en los últimos años [2]. Dicha sustancia se usa masivamente a nivel industrial, como solvente eficiente, no inflamable, especialmente en los procesos de lavado en seco [3]. No obstante, el PCE representa un problema ambiental y social de vital interés. Por un lado, forma parte del grupo de sustancias responsables del efecto invernadero, el deterioro de la capa de ozono y la formación del esmog fotoquímico. Además, se considera un agente carcinogénico y teratogénico [3, 5].

La hidrodcloración catalítica (HDC) en fase líquida, que consiste en remplazar el cloro por hidrógeno y producir el respectivo hidrocarburo y HCl, se considera una alternativa atractiva para la destrucción de compuestos organoclorados, ya que este proceso ocurre a condiciones de reacción moderadas. Aunque generalmente se ha realizado usando hidrógeno puro como agente reductor, el uso de otras fuentes de hidrógeno, podría hacer el proceso más viable, seguro y económico a escala industrial. Los catalizadores de paladio soportado han sido los más activos y selectivos, pero tienen la desventaja de desactivarse en presencia de cloruro de hidrógeno e impurezas orgánicas, razón por la cual, se ha propuesto el uso de una base para neutralizar y minimizar el efecto negativo del HCl [3, 4, 5, 6, 7].

En el presente estudio se comparó la reactividad del hidrógeno puro, el isopropanol y ácido fórmico como agentes reductores en la hidrodcloración de PCE con 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel bajo condiciones de reacción moderadas. Adicionalmente, se reporta el efecto de la adición de agua e hidróxido de sodio a la mezcla de reacción. Los catalizadores frescos y usados se caracterizaron por varias técnicas.

Experimentación

Preparación de los catalizadores

El soporte de titania se sintetizó por el método sol-gel [8, 9]. La preparación de los catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ se realizó por el método de impregnación húmeda incipiente del soporte previamente sintetizado, usando una solución de acetyl acetato de paladio en acetona [8, 9]. Los catalizadores sintetizados se calcinaron a 300 °C en aire y luego se pretrataron en flujo de H₂/N₂ al 5% hasta 300 °C durante una hora a 2 °C/min.

Caracterización de los catalizadores

Muestras seleccionadas de catalizadores frescos y usados se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica (AAS), quimisorción de H₂, adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂), análisis termogravimétrico (TGA-DTG), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) y microscopía de transmisión electrónica (TEM). Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un difractor Siemens modelo D-500, las medidas de área superficial y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo con N₂ a 77 K en un equipo Quantachrome Autosorb Automated, la carga de paladio se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica Varian, modelo SpectraAA-20SF, los análisis de quimisorción con hidrógeno y desorción de NH₃ con temperatura programada (TPD) se efectuaron en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. La reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR) se realizó con 10% H₂/Ar con un flujo de 25 ml/min y un detector de conductividad térmica (TCD). Las medidas de reflectancia difusa se realizaron directamente sobre las muestras en polvo a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Cary/5E de Varian, los análisis termogravimétricos se efectuaron en un equipo 2950 TGA HR V6.1A, modulado hasta 1000 °C, por último, los catalizadores en polvo se observaron en un

microcopio eléctrico de transmisión Carl Zeiss, modelo EM910.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un microreactor Parr, modelo 4590 de acero inoxidable y 25 ml, a temperatura ambiente (20 ± 2 °C), con 20 ml de solución y una concentración inicial de PCE igual a 3,0 mM a una velocidad de agitación mecánica constante de 1.685 rpm. Se usaron entre 5 y 100 mg de catalizador con tamaños de partícula comprendidos entre 63 y 53 μm . El reactor se cargó inicialmente con 10 ml de solución metanólica de PCE y 10 ml de solución metanólica de NaOH con la concentración necesaria para obtener la concentración inicial de base deseada. Posteriormente, se adicionaron 5 mg de catalizador, luego el reactor se presurizó a 12,5 psi con hidrógeno gaseoso y se inició la agitación mecánica.

Los experimentos y el procedimiento analítico se realizaron basados en los siguientes supuestos:

- La cantidad de compuesto organoclorado presente en la parte libre del reactor (5 ml) es despreciable comparado con la que se encuentra en la fase líquida metanólica.
- La cantidad de hidrógeno necesaria para la hidrodechloración completa es pequeña comparada con la cantidad de hidrógeno total presente en el reactor (disuelto + el que se encuentra en el espacio libre del reactor).
- La concentración de hidrógeno en la fase líquida se estimó usando la ley de Henry. Para el hidrógeno en metanol $K_H = 673$ MPa a 291 K [10]. La concentración inicial de hidrógeno correspondiente a una presión de 12,5 psi fue 6,14 mM.
- La transferencia de masa entre la fase líquida y la gaseosa es rápida en comparación con las velocidades de reacción.

La reducción del PCE no ocurrió sin catalizador; sin embargo, en presencia de 0,8% Pd/TiO₂, la

reacción sucedió en forma muy rápida y casi completa bajo las condiciones de reacción utilizadas.

El procedimiento para la HDC de PCE con isopropanol fue el siguiente: el reactor se cargó inicialmente con 10 ml de solución isopropanólica de PCE y 10 ml de solución isopropanólica de NaOH de concentración necesaria para obtener la concentración inicial de base deseada. Posteriormente se adicionaron 100 mg de catalizador y se inició la reacción con agitación mecánica constante. Es importante resaltar que en estas reacciones el isopropanol se utilizó como donador de hidrógeno y como solvente.

El procedimiento utilizado para la HDC de PCE con ácido fórmico fue el siguiente: el reactor se cargó inicialmente con 10 ml de solución metanólica de PCE y 10 ml de solución metanólica de NaOH, luego se adicionaron 5 μl de ácido fórmico; (para obtener una concentración inicial igual a 71,5 mM), posteriormente se adicionó 100 mg de catalizador, se purgó el sistema con N₂ por 5 min y se inició la reacción con la agitación constante.

Antes de efectuar las reacciones de HDC con cada donador de hidrógeno, se aplicó el criterio de Koros-Nowak [11] para confirmar la ausencia de limitaciones en transferencia de masa. Las constantes de velocidad específica de PCE con cada agente reductor se determinaron modelando un reactor por lotes isotérmico de volumen constante y aplicando el método integral, suponiendo una ley de velocidad de primer orden.

Las muestras líquidas de PCE se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna DB-1 (longitud 50 m, espesor 1,2 μm , diámetro 0,32 mm, J & W Scientific). La concentración de iones cloruro producidos se determinó por titulación con cromato de potasio y el pH de todas las mezclas de reacción se monitoreó continuamente usando un peachímetro Orion 3 Star.

Resultados y discusión

Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Caracterización de los catalizadores

El contenido de paladio del catalizador fresco (0,78%) es muy similar a la carga nominal

(0,8%). Al comparar el contenido de paladio del catalizador fresco con los usados (tabla 1), se puede visualizar que las cargas son muy similares, es decir, no hubo una pérdida significativa de paladio durante la reacción HDC con los tres agentes reductores, comprobando con esto la fuerte interacción que existe entre el paladio y la titania.

Tabla 1 Análisis elemental, dispersión y diámetro de partícula de paladio

<i>Catalizador</i>	<i>Descripción</i>	<i>Carga (%)</i>	<i>Dispersión (%)</i>	<i>Dp (nm)</i>
Pd/TiO ₂ -F	Catalizador fresco	0,78	42,8	2,7
Pd/TiO ₂ -UH	Catalizador usado con H ₂	0,76	23,5	4,8
Pd/TiO ₂ -UI	Catalizador usado con CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,75	20,5	6,3
Pd/TiO ₂ -UA	Catalizador usado con HCOOH	0,73	19,3	7,0

Quimisorción de H₂

La dispersión del Pd en los catalizadores usados disminuyó con respecto al catalizador fresco (tabla 1), con el consecuente aumento en el tamaño de las partículas. Este fenómeno puede ser atribuido a que en las reacciones de HDC las partículas de paladio pueden migrar y aglomerarse [12, 13].

Adsorción-desorción de N₂

En la tabla 2 se observa que el área superficial del soporte es mayor que la del catalizador impregnado con paladio. Igualmente, el área superficial de los catalizadores usados disminuyó posiblemente debido a la deposición de compuestos carbonosos en la superficie del catalizador, los cuales se identificaron en los análisis TPR y TGA. La distribución de tamaño de poros para los catalizadores analizados, está entre 5 y 13,3 nm aproximadamente, indicando que los materiales son mesoporosos [14].

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 1 se observan los picos característicos de la fase anatasa, $2\theta = 25, 38, 48, 54$ y 63° ,

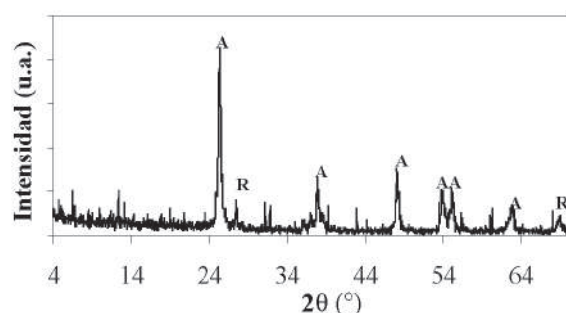
[15]. Las reflexiones características del Pd no se detectaron por DRX. Además, no se observaron cambios cristalográficos en el soporte al comparar el patrón de difracción de los catalizadores frescos con los usados.

Reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂)

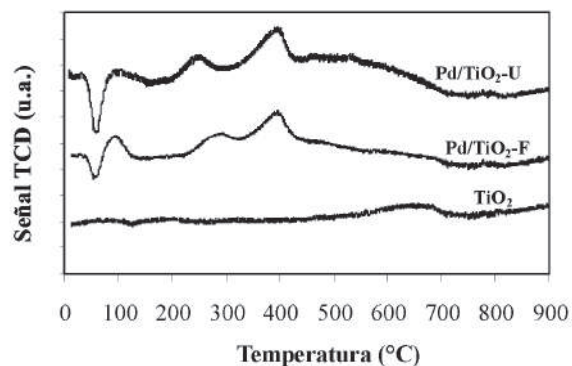
Los perfiles TPR del catalizador fresco y usado (figura 2) exhiben picos de reducción alrededor a 60, 100, 290 y 400 °C, sin embargo, la intensidad entre ellos es diferente. El pico negativo alrededor de 60 °C corresponde a la liberación de hidrógeno, producto de la descomposición de β -hidruros de paladio (β -PdH) [16, 17], la intensidad de este pico en el catalizador usado es mayor, debido al aumento de tamaño de las partículas de paladio (menor dispersión) [16, 17]. El pico positivo correspondiente al consumo de hidrógeno a 100 °C, se ha atribuido a la reducción de partículas de PdO dispersas [17]. El pico a 290 °C se ha atribuido a la reducción de residuos orgánicos de la descomposición parcial de los ligandos del acetilacetato de paladio como acetona y ácido acético (identificadas por

Tabla 2 Características texturales de los catalizadores utilizados

Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂	69,4	0,25	10,4
Pd/TiO ₂ -F	57,1	0,22	13,3
Pd/TiO ₂ -UH	51,0	0,20	13,3
Pd/TiO ₂ -UI	45,3	0,11	13,2
Pd/TiO ₂ -UA	27,5	0,10	5,0

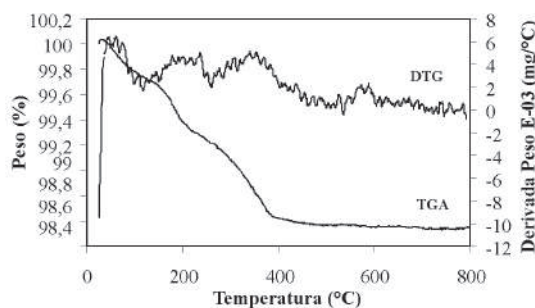
**Figura 1** DRX de TiO₂ sol-gel. "A" fase anatasa, "R" fase rutilo

MS), los cuales están fuertemente adsorbidos en el soporte. El pico a 400 °C se ha asignado a la reducción de especies de óxido de paladio que está interactuando fuertemente con el soporte [17].

**Figura 2** Perfiles TPR de muestras de los catalizadores sintetizados. U, usado. F, fresco

Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

En las figuras 3 y 4 se muestran los perfiles TGA y DTG del catalizador fresco y usado, respectivamente. En los termogramas de todas las muestras, se observan picos a temperaturas inferiores de 160 °C, debido a la pérdida de agua físicamente adsorbida u ocluida en el catalizador, y la remoción de solvente físicamente adsorbido [18, 19]. La ausencia de otros picos diferentes en el soporte sugiere que este no presenta depósitos carbonosos.

**Figura 3** Análisis TGA-DTG de 0,8% Pd/TiO₂ fresco

La pérdida de peso entre 160-250 °C y 270-402 °C se atribuye a la combustión de compuestos orgánicos provenientes de la oxidación incompleta de los ligandos del acetilacetonato de paladio, los cuales probablemente están asociados a sitios ácidos del soporte o a la fase metálica del catalizador [19]. Aunque en los catalizadores usados, no se observan picos de combustión diferentes a los presentes en el catalizador fresco, la pérdida

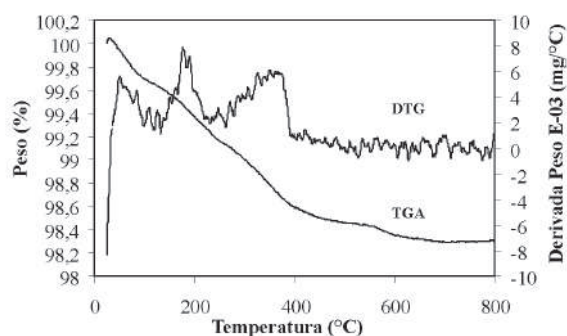


Figura 4 Análisis TGA-DTG de 0,8% Pd/TiO₂ usado

de peso total respecto a la cantidad de muestra inicial del catalizador usado (1,73%) fue un poco mayor que del fresco (1,44%), lo cual sugiere adsorción de algunas sustancias orgánicas en la superficie del catalizador durante la reacción.

Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La banda amplia entre 200 y 400 nm que aparece en las tres muestras (figura 5), es característica de materiales semiconductores como la titanía, que presenta gran capacidad de absorción [20]. La disminución de la intensidad de la misma banda en el catalizador fresco y usado sugiere que el paladio impregnado y los compuestos orgánicos provenientes de la descomposición parcial de los ligandos del acetilacetato de paladio (identificados por TPR y TGA), al cubrir parte del área superficial de la titanía, disminuyen su capacidad de absorción. El suave incremento en la reflectancia a partir de 380 nm sugiere la presencia de las partículas de paladio metálicas y la inclinación alrededor de 500 nm ha sido asignada a las transiciones d-d de las partículas de óxido de paladio [21].

Desorción de NH₃ a temperatura programada

La acidez total del soporte es 0,27 mmol NH₃/gcat, del catalizador fresco 1,20 mmol NH₃/gcat y del usado 1,49 mmol NH₃/gcat. El aumento de la acidez superficial en el catalizador impregnado con

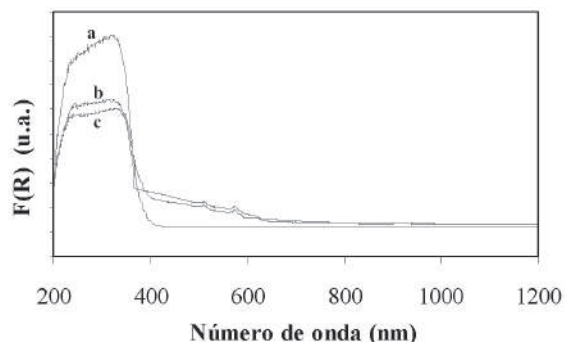


Figura 5 Espectros UV-Visible de los catalizadores: a) TiO₂, b) 0,8%Pd/TiO₂-F, c) 0,8%Pd/TiO₂-U

paladio con respecto al soporte, se puede deber a que el paladio presente en el soporte, forma un tipo de especies Pd-Ti, las cuales aumentan la cantidad de sitios ácidos.

Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las micrografías TEM del soporte (figura 6a) revelan la presencia de agregados de poliedros irregulares compuestos de partículas elementales con un tamaño entre 28,4 y 45,4 nm, tal geometría de la anatasa es consistente con los resultados previos [24], el tamaño promedio de los cristales (38,13 nm) es muy cercano al determinado con la fórmula de Scherrer (39,72 nm). El catalizador fresco, exhibe solamente partículas de paladio pequeñas de forma pseudoesférica con un tamaño entre 1,6 y 6 nm (figura 6b) y aunque no se observaron modificaciones apreciables de forma en los catalizadores usados, sí hubo un incremento en el tamaño en un rango de 3-9,3 nm, debido probablemente a la aglomeración de los cristales, tal vez por efecto del HCl, el cual puede favorecer la coalescencia de los mismos [23].

Ensayos catalíticos

Hidrodechloración de percloroetileno con hidrógeno puro

En la figura 7 se muestra que el 94% de PCE se degradó a los 10 min. Al finalizar cada reacción,

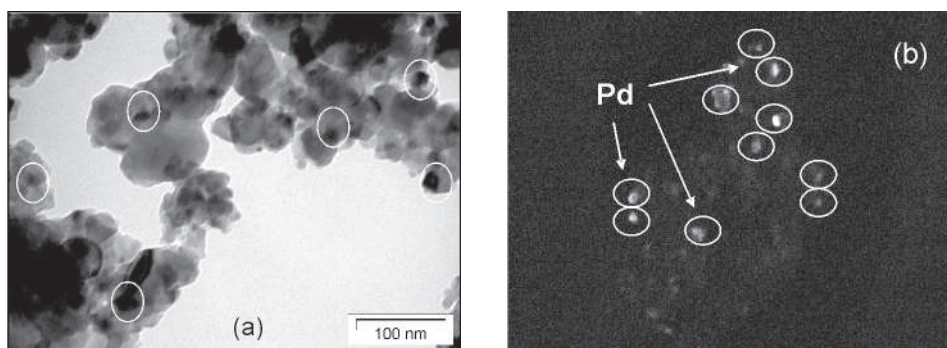


Figura 6 Micrografías TEM de: a) TiO_2 , b) 0,8% Pd/TiO_2 en campo oscuro

se analizó la fase líquida pero no se observó ningún producto clorado. Los únicos productos de reacción detectados fueron el etano y el HCl. Este

último se cuantificó por titulación argenométrica. La reacción de hidrodechloración del PCE con hidrógeno puro en presencia de NaOH es (reacción 1):

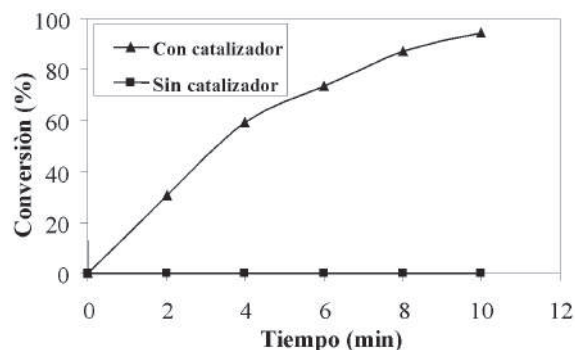
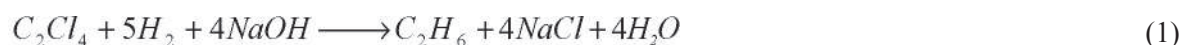


Figura 7 Conversión de PCE con hidrógeno puro versus tiempo de reacción. Condiciones: concentración de NaOH en metanol: 12,06 mM, pH inicial: 12,40

La cantidad milimolar de iones cloruro determinada por titulación fue muy similar a la calculada a partir de la conversión del PCE, lo cual es una evidencia más de que el PCE se dechloró completamente a su respectivo hidrocarburo sin ningún producto intermediario clorado. En muchos estudios realizados sobre cinética para la hidrodechloración catalítica de compuestos organoclorados, los autores han asumido reacción de pseudoprimer orden con respecto a los organoclorados usando el método integral [24, 25]. Así

mismo, las reacciones de HDC de PCE en fase líquida son de primer orden [24, 25, 26]. Teniendo en cuenta estos antecedentes, la constante de velocidad específica para el PCE con hidrógeno puro por el método integral asumiendo reacción de pseudoprimer orden es $0,2617 \text{ min}^{-1}$ ($1,0468 \text{ l gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$) con un coeficiente de correlación igual a 0,98. Los datos obtenidos en este trabajo por el método integral, muestran una tendencia cercana a los resultados publicados por Nishijima et al. [27], quienes estudiaron la degradación catalítica del PCE en fase líquida con hidrógeno gaseoso y catalizadores de Pd/C en diferentes solventes y encontraron que la constante de velocidad de degradación de primer orden más alta fue $0,18 \text{ min}^{-1}$ cuando se usó metanol. No obstante, es importante tener presente que aunque los resultados de las pruebas realizadas para evaluar las limitaciones de transferencia de masa (variación de la velocidad de agitación, variación del tamaño de partícula del catalizador y la aplicación del criterio de Koros-Nowak) demostraron la ausencia de problemas difusionales, la alta actividad de Pd/TiO_2 en la reacción de HDC del PCE con hidrógeno puro, puede impedir que se haga un seguimiento de las variables de la reacción, sin

la influencia de limitaciones de transferencia de masa [28].

Efecto de la cantidad de NaOH adicionada a la mezcla de reacción

Para dilucidar la influencia de la base en la HDC del PCE, la reacción se realizó con diferentes concentraciones iniciales de NaOH; en la figura 8 se observa que la conversión del PCE sin la base es muy pequeña (11,60%), pero cuando se adiciona NaOH a la mezcla reacción, la conversión del PCE aumenta significativamente, no obstante, cuando la concentración de NaOH es superior a 12,06 mM (cantidad de NaOH estequiométrica), la conversión del PCE vuelve a disminuir. Es decir, cantidades de NaOH mayores a la necesaria para neutralizar todo el HCl producido, tienen el efecto contrario en la HDC del PCE con H₂ puro. El efecto del NaOH en la de HDC del PCE se puede explicar desde varios puntos de vista. Cuando no se adiciona la base a la solución, el HCl producido durante la reacción desactiva el catalizador, por tanto, se obtienen bajas conversiones de PCE. El NaOH adicionado al medio mantiene las partículas de paladio libres de iones cloruro, impidiendo la desactivación del catalizador en forma rápida y favoreciendo la conversión del PCE en cortos tiempos [29, 30]. El NaOH afecta el pH de la solución y modifica la carga superficial del catalizador dependiendo de su punto isoeléctrico [31].

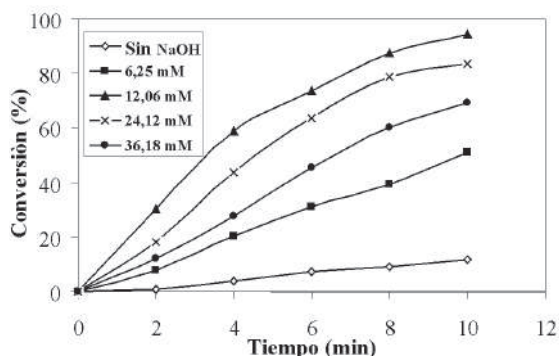


Figura 8 Efecto de la adición de NaOH en la HDC de PCE con hidrógeno puro

El punto isoeléctrico (pH_{PZC}) se define como el valor de pH al cual la superficie del catalizador es eléctricamente neutra. A $pH < pH_{PZC}$, la superficie tendrá una carga positiva, lo cual favorecerá su interacción con especies aniónicas presentes en la disolución, inversamente cuando el $pH > pH_{PZC}$, la superficie del catalizador estará cargada negativamente, por tanto, exhibirá una alta afinidad por las especies catiónicas presentes en la solución [31]. Cuando la cantidad de NaOH adicionada al medio, no es suficiente para neutralizar el HCl producido, el pH del medio disminuye a valores menores del pH_{PZC} de la titania (6,33). Por tanto, se favorecerá la interacción de la superficie del catalizador con los iones cloruro, los cuales envenenan el catalizador. Cuando la cantidad de NaOH adicionada al medio de la reacción es cercana a la estequiométrica, el pH inicial de la solución es mayor que pH_{PZC} de la titania y se favorece la interacción de la superficie con los iones sodio, los cuales deben favorecer la decloración del compuesto organoclorado en la superficie del catalizador. Es decir, la presencia de la base favorece la remoción de los átomos de cloro de la molécula orgánica, aunque todavía no es claro el mecanismo [31]. Lo que sí es evidente es que la cantidad de NaOH que se debe adicionar a la solución es muy importante, ya que un medio fuertemente alcalino produce disolución parcial del soporte y pérdida de paladio, disminuyendo la actividad del catalizador [31, 32].

Efecto de la adición de agua a la mezcla de reacción

Los resultados de la tabla 3 revelan que la conversión del PCE aumenta levemente cuando se incrementa el porcentaje de agua en metanol. Sin embargo, cuando el porcentaje de agua es mayor al 40%, la conversión del PCE disminuye significativamente. Comparando la conversión del PCE en metanol puro con la obtenida en agua pura, podemos ver que la conversión en metanol es 3 veces mayor que la obtenida en agua.

El aumento en la conversión del PCE a bajos porcentajes de agua presentes en la mezcla de

reacción (< 40%), se podría explicar con base en el valor de la constante de Henry (K_H) del hidrógeno en agua y en metanol. La adición de agua al metanol aumenta la solubilidad del hidrógeno gaseoso en la mezcla de reacción. La constante de Henry para el hidrógeno en agua a 293 K ($K_H = 7 \times 10^4$ atm) es aproximadamente 10 veces mayor que en metanol ($K_H = 6,64 \times 10^3$ atm) [10], y por tanto, un aumento en la solubilidad del hidrógeno en la mezcla de reacción producirá un incremento en la conversión del PCE. No obstante, debido al carácter hidrofóbico de los compuestos organoclorados, la adición de grandes cantidades de agua a la mezcla de reacción disminuyen la solubilidad del PCE en la mezcla de reacción reduciendo la capacidad de adsorción del mismo en la superficie del catalizador y por ende disminuyendo la conversión del PCE.

Tabla 3 Efecto de la adición de agua en la HDC de PCE con hidrógeno

Agua en metanol (%)	Conversión de PCE (%)
0	94,36
20	98,43
40	100,00
60	51,54
80	45,65
100	30,34

Condiciones: concentración de NaOH en metanol: 12,06 mM, pH inicial: 12,40.

Hidrodechloración de percloroetileno con isopropanol

En la figura 9 se observa el perfil de conversión de PCE con isopropanol como donador de hidrógeno en función del tiempo de reacción. La HDC no se

llevó a cabo en ausencia del catalizador. Además, sólo se logró obtener una conversión de PCE del 9,15%, después de un tiempo de reacción de 4 horas bajo condiciones básicas. Es decir, el isopropanol es menos reactivo que el H_2 puro en la reacción de HDC del PCE a temperatura ambiente. Al igual que con el H_2 , los únicos productos de reacción identificados fueron el etano y el HCl, lo cual nos permite suponer que el PCE se degradó por completo.

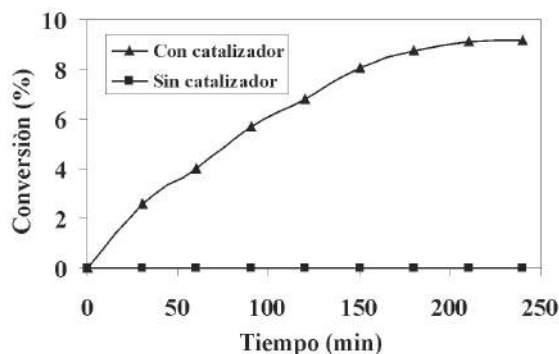
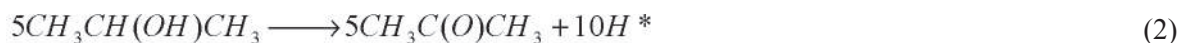


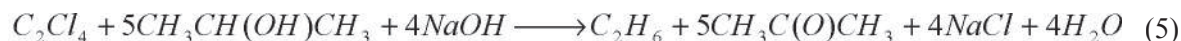
Figura 9 Conversión de PCE con isopropanol versus tiempo de reacción. Condiciones: concentración de NaOH: 12,06 mM, pH inicial: 9,41. Atmósfera: aire

Los alcoholes secundarios son los mejores donadores de hidrógeno, probablemente por el efecto inductivo que ejercen sus dos grupos alquilo [33, 34]. El hidrógeno alfa del alcohol secundario probablemente reacciona con el compuesto organoclorado. En experimentos realizados con 2-propanol deuterado en reacciones de HDC de compuestos organoclorados aromáticos en fase líquida y en presencia de NaOH, se ha comprobado que el hidrógeno alfa se transfiere exclusivamente al sustrato clorado formándose acetona, el correspondiente hidrocarburo libre de cloros y cloruro de sodio [34, 35]. Por tanto, la HDC de PCE con isopropanol como fuente de hidrógeno en presencia de NaOH se puede representar mediante la siguiente serie de reacciones:





Combinado las reacciones 2, 3 y 4, da:



La constante de velocidad específica de primer orden determinada por el método integral es $0,0006 \text{ min}^{-1}$ ($0,00012 \text{ l gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$) con un coeficiente de correlación igual a 0,98.

Efecto de la atmósfera de reacción

La HDC del PCE con isopropanol tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno, procedió a velocidades de reacción similares. Es decir, el tipo de atmósfera no influyó significativamente en el proceso. Ukisu y colaboradores obtuvieron resultados análogos en la HDC de p-clorotolueno en fase líquida a 35°C con 2-propanol y catalizadores Rh-Pt/C, obteniendo tolueno con selectividades mayores al 90% tanto en atmósfera inerte (nitrógeno) como oxidante (aire) [34].

Efecto de la adición de NaOH a la mezcla de reacción

En la figura 10 se observa que en ausencia de NaOH, la HDC del PCE con isopropanol apenas ocurre, y a medida que se aumenta la cantidad de NaOH, la conversión del PCE aumenta. Cuando la cantidad de NaOH fue mayor a la cantidad de base estequiométrica, se obtuvieron conversiones apreciables de PCE. No obstante, la conversión más alta fue 23,7%, después de 4 horas de reacción con una concentración de NaOH igual a 38,18 mM. Además, cuando se utilizó una concentración de NaOH igual a 48,24 y 60,30 mM, la conversión de PCE disminuyó. Aunque en la mayoría de investigaciones se ha afirmado que la presencia de una base es necesaria para neutralizar el HCl liberado en la HDC y así minimizar la desactivación del catalizador, todavía no se tiene una completa comprensión del mecanismo [32, 33, 34, 35]. Partiendo del supuesto de que la presencia de una base es necesaria para la HDC,

se podría especular que una de las razones por las que se obtiene una baja velocidad de hidrodechloración con este agente reductor es la baja solubilidad del NaOH en el isopropanol a temperatura ambiente. Igualmente, el NaCl formado durante la reacción es menos soluble en isopropanol que en metanol, por tanto, habrá mayor probabilidad de que el NaCl se deposite en la superficie del catalizador y lo desactive [32, 33, 34, 35].

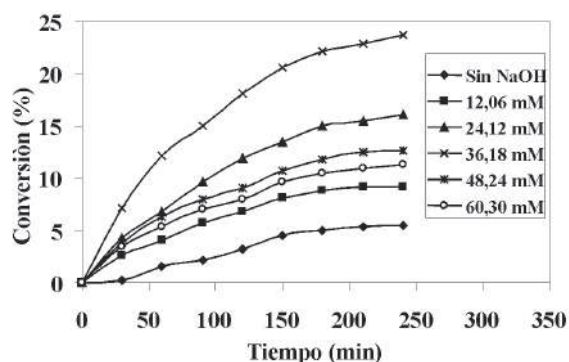


Figura 10 Efecto de la adición de NaOH en la HDC de PCE con isopropanol en aire

Hidrodechloración de percloroetileno con ácido fórmico

En la figura 11 se observa que bajo las condiciones de reacción utilizadas la HDC del PCE con ácido fórmico no ocurre en fase homogénea. Además, la actividad del ácido fórmico es mucho menor que la del H_2 puro y aun que la del isopropanol. Solo se alcanzó a obtener una conversión de PCE equivalente a 5,8%, después de 4 horas de reacción. El ácido fórmico se ha considerado como una fuente de hidrógeno viable debido a la facilidad de descomposición en H_2 , CO_2 y CO sobre catalizadores de metales nobles [36,

37, 38]. No obstante, los resultados obtenidos en el presente trabajo revelan que el ácido fórmico presenta una baja reactividad para la HDC del PCE a temperatura ambiente. Esto se puede atribuir a las condiciones de reacción utilizadas (cantidad de ácido, cantidad de base, cantidad de compuesto organoclorado, carga de paladio, etc.) ya que la efectividad del ácido fórmico depende fuertemente de la cantidad utilizada en la reacción, del pH de la solución y de la carga de metal activo, entre otros [36, 37, 38]. La HDC del PCE en presencia del ácido fórmico sigue una cinética de primer orden aproximadamente, con una constante de velocidad de reacción específica igual a $0,0003 \text{ min}^{-1}$ ($0,00006 \text{ l gcat}^{-1} \text{ min}^{-1}$) (coeficiente de correlación 0,98). No se detectaron productos clorados intermediarios en la fase líquida. El valor de la constante de velocidad específica del PCE con ácido fórmico es casi 8 veces menor que cuando se utiliza H_2 puro y 2 veces menor que cuando se usa isopropanol, es decir, aunque el ácido fórmico dona hidrógenos durante la HDC, bajo las condiciones de reacción usadas en este trabajo, éste no resultó viable.

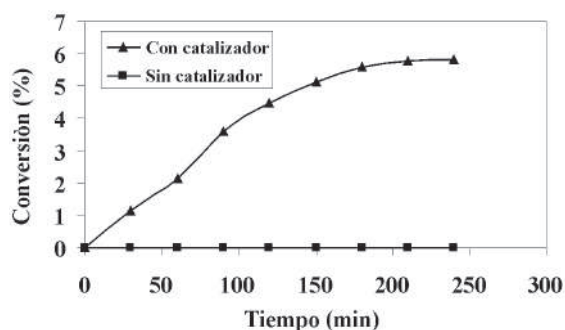


Figura 11 Conversión de PCE con ácido fórmico versus tiempo de reacción. Condiciones: concentración de NaOH: 12,06 mM, pH inicial: 3,91. Atmósfera: N_2 .

Efecto de la atmósfera

La conversión del PCE con ácido fórmico en atmósfera de N_2 fue mayor (5,80%) que en aire (3,85%). Los resultados sugieren que el tipo de atmósfera influye en cierto grado en la actividad del ácido fórmico. Probablemente los compuestos volátiles presentes en el aire inhiben la adsorción

del ácido fórmico en la superficie del catalizador y de esta manera el hidrógeno disponible para la reacción de HDC será menor. Aunque hasta la fecha no se ha realizado un estudio sistemático acerca de los posibles fenómenos de inhibición del proceso de HDC con ácido fórmico, Kopinke et al. [38], proponen que el CO es un posible candidato que contribuye a la desactivación del catalizador.

Efecto del pH de la solución y del NaOH adicionado a la mezcla de reacción

En la tabla 4 se muestra el pH inicial y final de la solución para cada concentración de NaOH. Los datos indican que el ácido fórmico es una fuente de hidrógeno efectiva solamente a valores de pH ácidos y cercanos a 7, mientras que a valores de pH alcalinos no es un donador de hidrógeno efectivo. A valores de pH menores a 7, la concentración de protones aumenta en el medio de la reacción y con esto la probabilidad de descomposición del ácido. Adicionalmente, las conversiones más altas se obtuvieron cuando el valor inicial de pH de la mezcla estaba entre 2,34 y 6,54. Aunque no fue posible degradar completamente el PCE con el ácido fórmico, bajo las condiciones de reacción utilizadas, los resultados obtenidos son coherentes con las afirmaciones planteadas por Kopinke et al. [38], quienes al estudiar la HDC de clorobenceno con ácido fórmico, determinaron que la actividad del paladio para la descomposición del ácido fórmico depende del valor del pH de la solución.

Efecto de la cantidad inicial de ácido fórmico

Los resultados de la tabla 5 sugieren que la conversión del PCE depende de la cantidad de ácido fórmico utilizado en la mezcla de reacción, sin embargo, no existe una relación directa entre la conversión de PCE y la cantidad de ácido utilizado, ya que a muy bajas y altas concentraciones de ácido, la conversión es baja. Cuando se utiliza una concentración de 68,82 mM de ácido fórmico, la conversión aumenta. Los datos confirman de nuevo que el

Tabla 4 pH de la solución para diferentes concentraciones de NaOH en la HDC de PCE con ácido fórmico

<i>Concentración NaOH (mM)</i>	<i>Conversión (%) tiempo = 4 horas</i>	<i>pH</i>	
		<i>Inicial</i>	<i>Final</i>
0,00	2,15	1,50	3,34
12,06	5,80	2,34	4,88
24,12	6,38	3,54	4,88
36,18	6,68	4,26	6,57
48,24	6,76	4,97	7,01
60,30	6,99	5,03	7,32
72,36	10,14	5,26	6,50
84,42	7,35	6,54	7,66
96,48	4,87	7,72	8,37
108,54	3,45	8,57	9,98
120,60	2,59	9,87	11,25

Tabla 5 Conversión de PCE usando diferentes cantidades de ácido fórmico

<i>Concentración inicial HCOOH (mM)</i>	<i>Relación HCOOH/ C₂Cl₄</i>	<i>pH Inicial</i>	<i>Conversión (%) tiempo = 4 horas</i>
12,51	4,15	12,75	1,03
25,02	8,30	12,61	1,45
37,54	12,45	12,46	2,05
50,05	16,60	12,25	2,24
62,56	20,75	10,97	2,32
66,32	21,99	7,26	6,83
68,82	22,82	5,26	10,14
75,08	24,90	4,23	8,43
1.251,35	415,04	3,13	7,67
3.754,07	1.245,13	2,51	3,58
6.256,78	2.075,22	1,69	2,76

ácido fórmico es más activo a valores de pH menores o cercanos a 7. La conversión más alta de PCE obtenida fue 10,14% bajo condiciones ácidas, después de 4 horas de reacción. La cantidad inicial de ácido fórmico, es crucial para la conversión del compuesto organoclorado, ya que grandes cantidades de ácido fórmico en la mezcla de reacción, pueden tener un efecto negativo en la conversión del compuesto organoclorado, probablemente porque el hidrógeno proveniente de la descomposición del ácido satura las partículas de paladio e impide que el mismo se siga descomponiendo en la superficie del catalizador [38]. Otra posible explicación acerca de las bajas conversiones obtenidas con ácido fórmico podría ser porque la carga de paladio presente en el catalizador utilizado fue muy baja (0,78%). Anwer et al. [39], estudiaron el efecto de la carga de paladio (1, 3, 5 y 10%) en la reacción de HDC de compuestos organoclorados aromáticos con formiatos. Sólo obtuvieron conversión completa con los catalizadores que contenían 3, 5 y 10% de paladio, mientras que con el catalizador que contenía 1% de Pd, solo se alcanzó una conversión de 24% del compuesto organoclorado, aún con un exceso del donador de hidrógeno.

Efecto de la adición de agua a la mezcla de reacción

Los resultados de la tabla 6 muestran que la conversión del PCE aumenta con el incremento del contenido de agua en la mezcla de reacción. Es decir, la reactividad del ácido fórmico como donador de hidrógeno es más alta en presencia de agua que en metanol puro. Según Garron y Epron [36], esto sucede porque el incremento de la cantidad de agua en el sistema aumenta la ionización del ácido fórmico y con esto aumenta la conversión. Wiener et al. [37], al estudiar el efecto de los solventes orgánicos en la hidrogenación de nitroarenos con sales de formiato y catalizadores de Pd/C, no observaron reacción cuando utilizaron el metanol como solvente. Según dichos autores el metanol no es buen disolvente para la reacción de HDC con formiatos, ya

que el metanol no ejerce una buena estabilización de los estados de transición involucrados en el proceso reductivo.

Tabla 6 Efecto de la adición de agua en la HDC de PCE con ácido fórmico

<i>Agua en metanol (%)</i>	<i>Conversión de PCE (%)</i>
0	5,80
20	7,90
40	11,34
60	14,36
80	17,23
100	19,45

Conclusiones

Las mayores conversiones para la HDC de PCE se obtuvieron cuando se usó hidrógeno como agente reductor. La adición de NaOH aumentó significativamente la conversión del PCE, no obstante, un exceso de base respecto a la cantidad estequiométrica para neutralizar el HCl producido en la reacción reduce la velocidad de reacción. Al comparar los resultados de caracterización de los catalizadores frescos y usados, se revelan ciertos cambios, tales como: disminución del área superficial, aumento de la acidez superficial, presencia de algunos depósitos carbonosos, disminución de la dispersión y aumento en el tamaño de las partículas de paladio. No obstante, algunas de las características como la carga del metal, la estructura cristalina del soporte y los estados de oxidación de paladio permanecieron constantes.

Referencias

1. Universidad Pontificia Bolivariana. Área Metropolitana del Valle de Aburrá. "Actualización del inventario de emisiones atmosféricas en el Valle de Aburrá, con georeferenciación de éstas". *Informe* Agosto de 2006.
2. Sistema Estadístico de Comercio Exterior SIEEX <http://websiex.dian.gov.co/>, Consultado marzo 15 de 2007.

3. S. Ordoñez, *Hidrodechloración catalítica de compuestos alifáticos clorados*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, Oviedo España, 2000.
4. S. Ordoñez, H. Sastre, F. Diez. "Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over red mud", *J. Hazard. Mat.* Vol. 81. 2003. pp. 103-114.
5. E. López, S. Ordoñez, H. Sastre, F. Diez. "Kinetic study of the gas-phase hydrogenation of aromatic and aliphatic organochlorinated compounds using a Pd/Al₂O₃ catalyst", *J. Hazard. Mat.* Vol. 97. 2003. pp. 281-294.
6. S. Ordoñez, H. Sastre, F. Diez. "Characterization and deactivation red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene", *Appl. Catal. B.* Vol. 29. 2001. pp. 263-273.
7. S. Ordoñez, H. Sastre, F. Diez. "Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over Pd/Al₂O₃: influence of process conditions on catalyst performance and stability", *Appl. Catal. B.* Vol. 40. 2003. pp. 119-130.
8. C. A. González, *Hidrodechloración catalítica de diclorometano en presencia de cloroformo y/o tetracloroetileno; estudio cinético*. Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2006.
9. G. A. Bustamante, *Hidrodechloración catalítica de diclorometano con catalizadores Pd/TiO₂ sol-gel*. Tesis de Pregrado, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2006.
10. D. Descamps, C. Coquelet, C. Bouallou, D. Richon, "Solubility of hydrogen in methanol at temperatures from 248.41 to 308.20 K", *Thermochimica Acta.* Vol. 430. 2005. pp. 1-7.
11. R. J. Madon, M. Boudart. "Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 21. 1982. pp. 438-447.
12. M. A. Aramendía, R. Burch, I. M. García, A. Marinas, J. M. Marinas, B. W. Southward, F. J. Urbano. "The effect of the Addition of Sodium Compounds in the liquid phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium Catalysts", *Appl. Catal. B.* Vol. 31. 2001. pp. 163-171.
13. M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano. "Liquid-phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Influence of HCl Formation and NaOH Addition", *J. Mol. Catal. A.* Vol. 184. 2002. pp. 237-245.
14. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catal. Today.* Vol. 41. 1998. pp. 207-219.
15. J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano. "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems", *Appl. Catal. A.* Vol. 306. 2006. pp. 120-127.
16. G. Neri, M. G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Galvagno. "Particle size affect in the catalytic hydrogenation of 2-4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts", *Appl. Catal. A.* Vol. 208. 2001. pp. 307-316.
17. B. Aristizábal, C. A. González, I. Barrio, M. Montes, C. Montes. "Screening of Pd and Ni supported on sol-gel derived oxides for dichloromethane hydrodechlorination", *J. Mol. Catal. A.* Vol. 222. 2004. pp. 189-198.
18. C. A. González, F. Bustamante, C. Montes de Correa. "Hidrodechloración catalítica de diclorometano, cloroformo y tetracloroetileno". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 38. 2006. pp. 73-86.
19. B. Aristizabal, L. M. Martínez, C. Montes de Correa. "Hidrodechloración de diclorometano sobre Pd o Ni soportados en γ -alumina sol-gel", *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 29. 2003. pp. 30-44.
20. C. Belver, M. J. López Muñoz, J. M. Coronado, J. Soria. "Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors". *Appl. Catal. B.* Vol. 46. 2003. pp. 497-509.
21. A. N. Pestryakov, V. V. Lunin, S. Fuentes, N. Bogdan-chikova, A. Barrera, "Influence of modifying additives on the electronic state of supported palladium", *Chem. Phys. Lett.* Vol. 367. 2003. pp. 102-108.
22. L. P. Castro. *Síntesis y caracterización por el método sol-gel de los catalizadores Cu-ZrO₂, Fe-ZrO₂, Cu-TiO₂, Fe-TiO₂*. Tesis de Maestría. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2001.
23. E. López, S. Ordoñez, F. V. Díez. "Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride". *Appl. Catal. B.* Vol. 62. 2006. pp. 57-65.
24. A. Keane, D. Murzin, "A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics", *Chem. Eng. Sci.* Vol. 6. 2001. pp. 3185-3195.
25. S. Ordoñez, F. V. Díez, H. Sastre. "Catalytic hydrodechlorination of chlorinated olefins over a Pd/Al₂O₃ catalyst: kinetics and inhibition phenomena", *Eng. Chem. Res.* Vol. 41. 2002. pp. 505-511.
26. N. Concibido, T. Okuda, Y. Nakano, W. Nishijima, M. Okada. "Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in metanol at mild conditions by water addition". *Tetrahedron Lett.* Vol. 46. 2005. pp. 3613-3617.

27. W. Nishijima, Y. Ochi, T. Tsai, Y. Nakano, M. Okada. "Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethylenes in organic solvents at room temperature and atmospheric pressure". *Appl. Catal. B*. Vol. 51. 2004. pp. 135-140.
28. H. Roy, C. Wai, T. Yuan, J. Kim, W. Marshall. "Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions", *Appl. Catal. A*. Vol. 271. 2004. pp. 137-143.
29. G. Yuan, M. Keane. "Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C", *J. Catal.* Vol. 225. 2004. pp. 510-522.
30. M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano. "Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: Activity and deactivation", *J. Catal.* Vol. 187. 1999. pp. 392-399.
31. G. Lowry, M. Reinhard. "Hydrodehalogenation of 1-to-3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas", *Environ. Sci. Tech.* Vol. 33. 1999. pp. 1905-1910.
32. Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera. "Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use", *Appl. Catal. B*. Vol. 27. 2000. pp. 97-104.
33. Y. Ukisu, T. Miyadera. "Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2-propanol solution", *Appl. Catal. A*. Vol. 271. 2004. pp. 165-170.
34. Y. Ukisu, T. Miyadera. "Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts", *J. Mol. Catal. A*. Vol. 125. 1997. pp. 135-142.
35. Y. Ukisu, T. Miyadera. "Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts", *Appl. Catal. B*. Vol. 40. 2003. pp. 141-149.
36. A. Garron, F. Epron. "Use of the formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water", *Water. Res.* Vol. 39. 2005. pp. 3073-3081.
37. H. Wiener, J. Blum, Y. Sasson. "Studies on the mechanism of transfer hydrogenation of nitroarenes by formate salts catalyzed by Pd/C", *J. Org. Chem.* Vol. 56. 1991. pp. 4481-4486.
38. F. F. Kopinke, K. Mackenzie, R. Koehler, A. Georgi. "Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts". *Appl. Catal. A*. Vol. 271, 2004. pp. 119-128.
39. M. K. Anwer, D. B. Sherman, J. G. Roney, A. F. Spatola. "Applications of ammonium formate catalytic transfer hydrogenation analysis of catalysts, donor quantity, and solvent effects upon the efficacy of dechlorination". *J. Org. Chem.* Vol. 54. 1989. pp. 1284-1289.