



## Efecto de la adición del hidróxido de sodio en la hidrodechloración catalítica de tetracloroetileno en fase líquida usando Pd/TiO<sub>2</sub>

Alba Nelly Ardila Arias

## Autor

### ALBA NELLY ARDILA ARIAS

Licenciada en Educación (Biología y Química) de la Universidad de Antioquia. Especialista en Didáctica de las Ciencias con Énfasis en Matemáticas y Física de la Universidad Pontificia Bolivariana. Magíster en Ciencias Químicas de la Universidad

de Antioquia. Docente Investigadora del Grupo de Investigación en Química Básica y Aplicada a Procesos Bioquímicos, Biotecnológicos y Ambientales de la Facultad de Ciencias Básicas, Sociales y Humanas del Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, [anardila@elpoli.edu.co](mailto:anardila@elpoli.edu.co).

**Recibido:** 7 de mayo de 2008

**Aprobado:** 14 de julio de 2008

## Resumen

Se estudió el efecto de la adición del hidróxido de sodio en la reacción de hidrodechloración catalítica (HDC) de tetracloroetileno (TTCE) en fase líquida usando 0,8% Pd/TiO<sub>2</sub> sol-gel en condiciones moderadas de reacción. El catalizador fresco y usado se caracterizó por espectroscopia de absorción atómica y quimisorción de hidrógeno. Los resultados obtenidos demuestran que la adición de NaOH aumenta significativamente la conversión de TTCE y afecta algunas características del catalizador como la carga y el tamaño de partículas de paladio; no obstante, es importante optimizar la cantidad por adicionar, ya que un exceso de base puede afectar la reacción.

## Palabras clave

Hidrodechloración catalítica, tetracloroetileno, catalizador Pd/TiO<sub>2</sub>, hidróxido de sodio.

## Abstract

We studied the effect of the addition of sodium hydroxide in the catalytic hydrodechlorination reaction (HDC) of tetrachlorethylene in liquid phase using 0.8% Pd/TiO<sub>2</sub> sol-gel under conditions of moderate reaction. Fresh and used catalyst was characterized by atomic absorption spectroscopy and hydrogen chemisorption. The results showed that the addition of NaOH significantly increases the conversion of TTCE and affects some characteristics of the catalyst as the load and size of particles of palladium; however, it is important to optimize the amount of NaOH added, since an excess of base can affect the reaction.

## Key Words

Catalytic Hydrodechlorination, Tetrachloroethylene, Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst, Sodium Hydroxide.

# Efecto de la adición del hidróxido de sodio en la hidrodechloración catalítica de tetracloroetileno en fase líquida usando Pd/TiO<sub>2</sub>

Alba Nelly Ardila Arias

||| POLITÉCNICA No. 7 | julio - diciembre de 2008, pp. 67 - 75 |

## 1. Introducción

El TTCE es uno de los compuestos organoclorados ligeros de mayor uso industrial por ser un disolvente orgánico no inflamable. No obstante, la liberación masiva de esta sustancia al medio se constituye en un grave riesgo tanto para los seres vivos como para el ambiente, pues se le considera carcinogénico, teratogénico, responsable de la formación del *smog* fotoquímico y del deterioro de la capa de ozono estratosférica (Ardila *et al*, 2007; Ardila, 2008).

La hidrodechloración catalítica en fase líquida usando hidrógeno gaseoso ha sido una de las tecnologías más investigadas para la degradación de este tipo de contaminantes. Además, se ha reportado como una técnica sencilla, económica y eficaz para el tratamiento de trazas de este compuesto presente en efluentes industriales. Este método consiste en hacer reaccionar el compuesto organoclorado con hidrógeno para producir hidrocarburos ligeros, aprovechables para combustión o como materia prima y cloruro de hidrógeno, fá-

cilmente eliminable por absorción con álcalis. No obstante, cuando las reacciones de hidrodechloración catalítica se llevan a cabo en fase líquida, el HCl producido durante la reacción aumenta con el progreso de la misma y con esto aumenta la posibilidad de desactivación del catalizador por envenenamiento de la superficie del mismo, debido a la deposición de HCl. Según estudios recientes, una forma de disminuir el efecto negativo del HCl es adicionar una base al medio de reacción, la cual tiene como función evitar la desactivación del catalizador por deposición del HCl en la superficie. Los hidróxidos que se han utilizado en este tipo de reacciones son NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, RbOH, CsOH y LiOH. En la presente investigación se reportan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la adición de hidróxido de sodio en la reacción de hidrodechloración catalítica del TTCE en fase líquida usando 0,8% Pd/TiO<sub>2</sub> sol-gel, en condiciones de reacción moderadas (Ardila y Montes, octubre de 2007; Ardila y Montes, diciembre de 2007).

## 2. Metodología

### 2.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pd/TiO<sub>2</sub> SOL-GEL

El soporte TiO<sub>2</sub> se sintetizó por el método sol-gel, según procedimiento reportado en la literatura en investigaciones realizadas anteriormente (Ardila, 2008). La preparación del catalizador 0,8% Pd/TiO<sub>2</sub> se realizó por el método de impregnación húmeda incipiente del soporte previamente sintetizado y calcinado en aire estático hasta 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para la obtención del precursor de la fase activa se usó una solución de acetil acetato de paladio en acetona. Posteriormente, el catalizador sintetizado se calcinó a 300°C en aire estático y luego se pretrató en flujo de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5% hasta 300°C durante una hora a 2°C/min. El catalizador fresco y usado se caracterizó por adsorción y desorción de nitrógeno, quimisorción de hidrógeno y espectroscopia de absorción atómica.

### 2.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos catalíticos se realizaron en un micro reactor *Parr*, modelo 4590 de acero inoxidable de 25 ml. Todas las reacciones de HDC se efectuaron en forma heterogénea, en un sistema que involucra el catalizador sólido, una fase líquida consistente en una solución metanólica 3,0M de TTCE y una fase gaseosa de H<sub>2</sub> a una presión de 12,5 psi. La velocidad de agitación mecánica constante fue 1685 rpm durante toda la reacción. Se usaron 5 mg de catalizador con tamaños de partícula comprendidos entre 63 y 53 μm. Antes de efectuar las reacciones de HDC, se aplicó el criterio de Koros-Nowak para confirmar la ausencia de limitaciones en transferencia de masa. El análisis de las muestras líquidas de TTCE se realizó 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*). El pH de todas las mezclas de reacción se monitoreó continuamente usando un pH metro *Orion 3 Star*.

## 3. Resultados

### 3.1 EFECTO DE LA CANTIDAD DE NAOH ADICIONADA A LA MEZCLA DE LA REACCIÓN

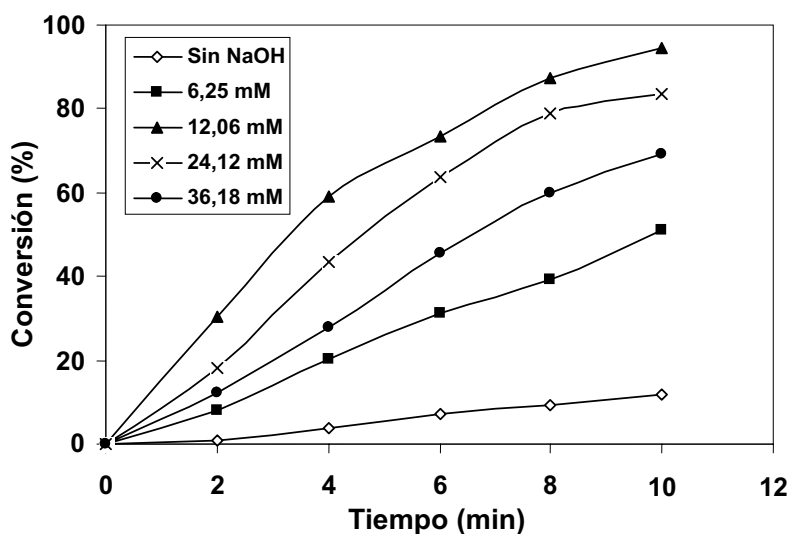
Para dilucidar la influencia de la base en la degradación catalítica del tetracloroetileno en fase líquida, la reacción se llevó a cabo con diferentes concentraciones iniciales de NaOH. La concentración de base adicionada a la mezcla de reacción fue equivalente a 1, 2 y 3 veces mayor que la concentración de base necesaria para neutralizar todo el cloruro de hidrógeno producido durante la reacción, suponiendo la degradación completa de tetracloroetileno sin intermedios clorados.

En la figura 1 se observa que, en ausencia de base, se obtuvo una conversión de tetracloroetileno igual a 11,60 % al cabo de 10 minutos. No obstante, después de dos horas de reacción, solamente se logró una conversión de TTCE igual al 12%, indicando que, después de cierto tiempo de reacción, el proceso de HDC se inhibe. Probablemente el cloruro de hidrógeno producido durante la hidrogenólisis catalítica desactivó el catalizador. Los resultados mostrados en la tabla 1 revelan que, cuando la base no se adiciona al medio de la reacción, se produce una pérdida de paladio equivalente al 10,3%; tal vez el medio fuertemente corrosivo debido al HCl formado produjo lixiviación de la fase activa; estos resultados sugieren que es necesaria la presencia de la base en la mezcla de reacción para que neutralice el HCl producido.

En la misma figura 1 se visualiza que la conversión de TTCE aumenta significativamente cuando se adiciona NaOH a la mezcla de la reacción. La adición de la base al medio de la reacción mantiene las partículas de paladio libres de iones cloruro, lo que impide la des-

activación del catalizador en forma rápida, y, por ende, favorece la conversión del organoclorado con tiempos cortos de reacción. No obstante, cuando se utilizaron cantidades de NaOH superiores a 12,06 mM, la conversión de TTCE disminuyó.

Figura 1. Efecto de la adición del NaOH a la mezcla de la reacción de HDC de TTCE con hidrógeno gaseoso.



La pérdida de actividad del Pd/TiO<sub>2</sub> para la hidrodechloración en fase líquida cuando se utilizan cantidades de NaOH mayores a la estequiométrica puede estar asociada en primera instancia a la pérdida de la fase activa; en la tabla 1 se observa que, cuando se utiliza un exceso de NaOH, la pérdida de paladio es aún mayor que cuando no se adiciona la base a la solución; los resultados sugieren que un medio fuertemente alcalino puede disolver el paladio, perdiéndose parte de la fase activa del catalizador, como también se ha reportado en otras investigaciones con reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida (Li *et al.*, 2003; Yuan y Keane, 2004; Schneider y Baiker, 1997; Yuan y Keane, 2003; Ukisi y Miyadera, 2004; López *et al.*; 2006).

El efecto de la adición de NaOH a la mezcla de la reacción para la HDC de TTCE en fase líquida también se ha relacionado con la capacidad del soporte para adsorber o asociarse con ciertas sustancias presentes en el medio, las cuales se pueden depositar sobre el paladio y el soporte y pueden desactivar fácilmente el catalizador. La identificación del punto isoeléctrico puede ayudar a comprender las interacciones superficie/soluto. Además, se ha demostrado que el conocimiento de la variación de la carga superficial del catalizador con el pH de la solución es importante para dilucidar el papel de la química superficial en la adsorción de los compuestos organoclorados sobre el catalizador (Schneider y Baiker, 1997; Yuan y Keane, 2003; Ukisu y Miyadera, 2004).



Tabla 1. Contenido de paladio, dispersión y diámetro de partícula de 0.8 % Pd/TiO<sub>2</sub> al usar diferentes concentraciones de NaOH en la HDC de TTCE

Catalizador Pd/TiO <sub>2</sub>	Carga Pd (%)	D (%)	Dp (nm)
Catalizador fresco	0,778	42,804	2,692
Catalizador usado sin NaOH	0,612	13,509	8,367
Catalizador usado con NaOH [12,06 mM]	0,759	23,510	4,767
Catalizador usado con NaOH [36,18 mM]	0,698	22,313	5,024

En la tabla 2 se registran los valores del pH inicial y final para cada una de las reacciones con las diferentes concentraciones de NaOH. El pH final de la mezcla de reacción cuando no se usa NaOH es muy bajo, igualmente cuando la concentración de NaOH es 6,03 mM, lo cual está relacionado con la liberación de HCl durante la reacción, es decir, se requiere una cantidad de NaOH suficiente para que neutralice todo el cloruro de hidrógeno producido en el transcurso de la reacción. Para una concentración de NaOH equivalente a la cantidad estequiométrica (12,06 mM), la caída del pH fue de 12,40 a 7,90, como se mencionó anteriormente; esta disminución en el pH está relacionada con el consumo total del NaOH presente en la mezcla de reacción. El pH asociado con altas concentraciones de NaOH (24,12 y 36,28 mM) exhibe una leve disminución, lo cual es razonable por el exceso de NaOH.

En la misma tabla se puede observar que en todos los casos, el pH inicial de la solución es mayor que el punto isoeléctrico de la titania, es decir, la superficie del catalizador inicialmente tiene una carga negativa, lo cual favorece la interacción de la superficie con especies catiónicas presentes en el medio de la reacción, en este caso con los iones sodio, los cuales deben ayudar a la remoción de los átomos de cloro de la molécula or-

gánica en la superficie del catalizador. Además, también se puede observar que el valor final del pH para las tres reacciones en las cuales se obtuvieron las conversiones más altas sigue siendo mayor que el punto isoeléctrico; los iones sodio presentes en la superficie del catalizador también ayudan a la remoción de los iones cloruro presentes en la misma. Cuando la cantidad de NaOH no es suficiente para neutralizar el cloruro de hidrógeno producido durante el transcurso de la reacción, el pH del medio disminuye a valores menores del punto isoeléctrico de la titania (6,33); por lo tanto, la superficie del catalizador tendrá una carga positiva, favoreciendo su interacción con especies aniónicas presentes en el medio de la reacción, en este caso, los iones cloruro, que envenenan el catalizador. Los resultados obtenidos sugieren que las velocidades de hidrodecloración y las interacciones organoclorado-catalizador son sensibles al pH y están afectadas por la adición del NaOH.

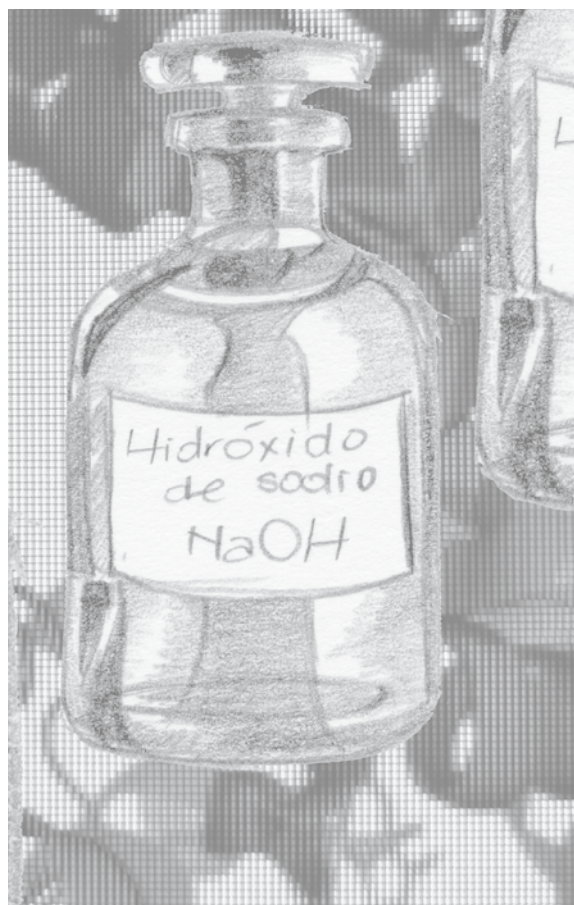


Tabla 2. Valores de pH inicial y final para cada una de las reacciones del TTCE para diferentes concentraciones de NaOH.

Concentración NaOH (mM)	Conversión (%) Para t = 10 min	pH Inicial	pH Final
0	11,60	7,63	3,86
6,03	50,97	8,05	5,12
12,06	94,36	12,40	7,90
24,12	83,35	12,68	10,56
36,18	69,25	12,95	12,65

El valor del punto isoeléctrico de la titania determinado experimentalmente (6,33) indica que el catalizador presenta una débil basicidad, típica de los soportes de naturaleza anfotérica. Esta propiedad puede también explicar el porqué no fue necesario adicionar grandes cantidades de NaOH al medio de la reacción para obtener altas conversiones.

En algunas investigaciones, el efecto de la base en las reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida se ha explicado desde el punto de vista de las propiedades ácido-base del catalizador, específicamente del soporte (Schneider y Baiker, 1997; Yuan y Keane, 2003; Ukisu y Miyadera, 2004; López *et al.*, 2006; Aramendia *et al.*, 2001). Por ejemplo, Aramendia *et al.* (2001), estudiaron este efecto en la hidrodechloración catalítica de clorobenceno en fase líquida con catalizadores de paladio, encontrando que cuanto mayor es la basicidad del soporte mejor es la reacción, ya que así se neutraliza el HCl formado en la reacción y, por tanto, la cantidad de NaOH que se necesitará adicionar a la mezcla de reacción será menor. Igualmente, Schoonenboom *et al.*, 1995, estudiaron la dechloración de dioxinas y furanos sobre soportes de alúmina con diferentes propiedades ácido-base y encontraron que los soportes con propiedades básicas muestran un incremento en la actividad catalítica, ya que los halógenos son capturados por los sitios básicos del soporte, lo cual favorece su remoción de la molécula orgánica. Otros

autores han propuesto (Yuan y Keane, 2003; Wu *et al.*, 2005; Aramendia *et al.*, 1999) que la base tiene un papel como receptor del protón del cloruro de hidrógeno liberado durante el curso de la reacción, otros (Yuan y Keane, 2004; Schneider y Baiker, 1997; Yuan y Keane, 2003; Ukisu y Yuan y Keane, 2003; Ukisu y Miyadera, 2004) afirman que la base ayuda de una u otra manera a dechlorar el compuesto organoclorado, y en otros estudios (Aramendia *et al.*, 2001; Schoonenboom *et al.*, 1995; Yuan y Keane, 2003; 2003; Wu *et al.*, 2005) afirman que debido a la acidez débil de los compuestos organoclorados, la adición de una base al medio de la reacción puede servir para aumentar su solubilidad en el medio, como también para limitar el envenenamiento por HCl neutralizándolo. En conclusión, el rol de la base en las reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida aún no está bien definido; además, su efecto en la actividad de catalizador se puede explicar desde varios puntos de vista.

El punto isoeléctrico ( $pH_{PZC}$ ) se define como el valor de pH para el cual la superficie del catalizador es eléctricamente neutra. Si  $pH < pH_{PZC}$ , la superficie tendrá una carga positiva, lo cual favorecerá su interacción con especies aniónicas presentes en la disolución; inversamente, si  $pH > pH_{PZC}$ , la superficie del catalizador estará cargada negativamente; por tanto, exhibirá una alta afinidad por las especies catiónicas presentes en la solución (Aramendia *et al.*, Aramendia 1999 *et al.*, 2001). 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  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  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, pero 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  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de la titania y se favorece la interacción de la superficie con los iones sodio, los cuales deben favorecer la dechloración 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; sin embargo, todavía no es claro el mecanismo de cómo sucede esto. Es importante determinar la cantidad exacta de NaOH que se debe adicionar a la solución, ya que un medio fuertemente alcalino produce disolución parcial del soporte y pérdida de paladio, lo que disminuye la actividad del catalizador (Aramedia *et al.*, 1999; Aramedia *et al.*, 2001).

## 4. Conclusiones

- La adición de NaOH a la mezcla de reacción de hidrodechloración de TTCE incrementa notablemente la conversión del compuesto organoclorado; no obstante, es importante optimizar la cantidad de NaOH por adicionar, ya que un exceso de la base puede inhibir el proceso de hidrodechloración o afectar la actividad del catalizador.
- Los resultados obtenidos en el presente trabajo sugieren que la conversión del compuesto organoclorado y las interacciones organoclorado-catalizador son sensitivas al pH y se afectan con la adición de NaOH.



## Bibliografía

1. Aramendía, M.A., Borau V., I.M. García, I.M. Jiménez, C., J.M. Marinas, F.M., y Urbano, F.J. Influence of the Reaction Conditions and Catalytic properties on the Liquid-Phase Hydrodebromination of Bromobenzene over Palladium Supported Catalysts: Activity and Deactivation, *Applied Catalysis b: environmental* 20, 1999, 101-110.
2. Aramendía M., A., Burch, R., García, I., M., Marinas, A., Marinas J. M., Southward, B., y Urbano, F. J., The Effect of the Addition of Sodium Compounds in the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over palladium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 2001, 163-171.
3. Ardila A. Alba Nelly. Hidrodechloración de mezclas mono y multicomponentes de organoclorados ligeros en fase líquida con catalizadores de paladio soportados sobre titania preparada por el método sol-gel. Trabajo de investigación presentado para optar por el título de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2008.
4. Ardila A., Alba Nelly, Martínez, Miguel A., Zurita, Gustavo F., y Montes de Correa, Consuelo. Hidrodechloración catalítica de percloroetileno en fase líquida. *Revista Facultad de Ingenierías Universidad de Antioquia*. No. 42, diciembre de 2007, 132-147.
5. Ardila A., Alba Nelly., y Montes de Correa Consuelo. Hidrodechloración de mezclas de tetracloroetileno y diclorometano en fase líquida con catalizadores 0,8% Pd/TiO<sub>2</sub> sol-gel. Resultados de investigación presentados en el V Simposio Colombiano de Catálisis (SICCAT). Bucaramanga, 11, 12 y 13 de 2007.
6. Ardila A., Alba Nelly., y Montes de Correa, Consuelo. Una revisión bibliográfica sobre hidrodechloración catalítica en fase líquida. *Revista de Ingeniería e investigación*. Vol. 27. No. 3. diciembre de 2007, 52-64.
7. Li Y, Fan, Y., Yang, H., Xu, B., Feng, L., Yang, M. y Chen, Y. Strong Metal-Support Interaction and Catalytic Properties of Anatasa and Rutile Supported Palladium Catalyst Pd/TiO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, 372, 2003, 160-165.
8. López, E., Ordóñez, S., y Díez, F. Deactivation of a Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts used in Hydrodechlorination Reactions: Influences of Nature of Organochlorinated Compound and Hydrogen Chloride. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 62, 2006, 57-65.
9. Schneider, M., y Baiker, A., Titania-based Aerogels, *Catalysis Today*, 35, 1997, 339-365.
10. M. Schoonenboom, H. Zoetemeijer, y K. Olie, Dechlorination of Octachlorodibenzo-p-dioxin and Octachlorodibenzofuran on an Alumina Support, *Applied Catalysis B: Environmental*, 6, 1995, 11-20.
11. Ukisu, Y., y Miyadera T., Dechlorination of Dioxins with Supported Palladium Catalysts in 2-Propanol Solution, *Applied Catalysis A: General*, 271, 2004, 165-170.
12. Yuan, G., y Keane, M.A., Role of Base Addition in the Liquid-Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C, *Journal of Catalysis*, 225, 2004, 510-522.
13. Wu, W., Xu, J., y Ohnishi, R. Complete Hydrodechlorination of Chlorobenzene and its Derivatives over Supported Nickel Catalysts under Liquid Phase Conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 2005, 129-137.