

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES 5% Pd/TiO₂ Y 5% Pd/TiO₂ – 5%Na EN LA REACCIÓN DE HIDRODECLORACIÓN DE CLOROFORMO

Alba Nelly Ardila Arias¹, Juliana Reyes Calle², Gustavo A. Fuentes³.

¹Magister en Ciencias Químicas, Docente Investigadora, Grupo de Investigación QUIBA, Facultad de Ciencias Básicas Sociales y Humanas, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid. Carrera 48 No. 7-151, Medellín-Colombia, anardila@elpoli.edu.co.

²Magister en Ingeniería Química, Docente Investigadora, Grupo de Investigación QUIBA, Facultad de Ciencias Básicas Sociales y Humanas, Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid. Carrera 48 No. 7-151, Medellín-Colombia, anardila@elpoli.edu.co.

³Doctor en Ingeniería Química, Profesor Titular, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186; Colonia Vicentina. México D.F., gfuentes@xnum.uam.mx.

RESUMEN

Se evaluó la actividad de los catalizadores 5%Pd/TiO₂ y por primera vez 5%Pd/TiO₂-5%Na en la reacción de hidrodechloración de cloroformo en fase líquida a temperatura ambiente y 50°C, utilizando isopropanol como solvente y donador de hidrógeno. Se encontró que el catalizador 5%Pd/TiO₂-5%Na presentó la mejor actividad tanto a temperatura ambiente como a 50°C, obteniéndose la mayor conversión a 50°C (32,5%) luego de 5 horas de reacción. La incorporación de los iones sodio en el soporte, favoreció tanto la deshidrogenación del isopropanol, como la captura de los iones cloruro producidos durante la reacción, y por ende la hidrodechloración del cloroformo. Los catalizadores se caracterizaron por AAS, titulación en masa, DRX, BET, quimisorción de hidrógeno, TPR y TGA. El Na y el Pd se depositaron en el soporte prácticamente sin pérdidas; no se observó modificación de la fase cristalina anatasa del TiO₂. La modificación del soporte con NaOH, aumentó su punto isoeléctrico, lo que correlaciona con un incremento en su basicidad y parece ser responsable de la mejora en actividad catalítica.

Palabras clave: Hidrodechloración catalítica; cloroformo; dióxido de titanio, hidróxido de sodio; catalizadores de paladio.

Recibido 30 de septiembre 2010. Aceptado 06 de septiembre de 2010

Received: September 30, 2010 Accepted: June 06, 2010

EVALUATION OF THE ACTIVITY OF 5%Pd/TiO₂ AND 5%Pd/TiO₂ – 5%Na CATALYSTS IN THE HYDRODECHLORINATION OF CHLOROFORM

ABSTRACT

The activity of 5%Pd/TiO₂ and for the first time 5%Pd/TiO₂-5%Na catalysts was evaluated in the liquid phase catalytic hydrodechlorination of chloroform at room temperature and 50°C, using isopropanol as solvent and hydrogen donor. 5%Pd/TiO₂-5%Na catalyst showed the best catalytic performance at room temperature and 50°C, with the highest conversion at 50°C (32.5%) after 5 hours of reaction. The incorporation of sodium ions into the support favored both the dehydrogenation of isopropanol and the capture of chloride ions produced during the reaction, both positive for the hydrodechlorination of chloroform. The catalysts were characterized by AAS, mass titration, XRD, BET, hydrogen chemisorption, TPR and TGA. Na and Pd were loaded on the support practically without loss. and the anatase phase of titanium dioxide did not change with the addition of NaOH increased the catalyst's isoelectric point, indicating an increase in catalyst basicity. This can explain the improved activity of Na-containing catalysts.

Keywords: Catalytic hydrodechlorination; chloroform; titanium dioxide, sodium hydroxide, palladium catalysts.

1. INTRODUCCIÓN

El cloroformo (CLF), es uno de los compuestos organoclorados ligeros de mayor uso industrial por ser un disolvente orgánico no inflamable [1, 2]. De acuerdo con la información proporcionada por el Ministerio de Comercio Exterior de la República de Colombia, este solvente es uno de los compuestos organoclorados ligeros que se ha importado en mayor cantidad al país en los últimos 5 años [3, 4]. Dicha sustancia se trae al país para comercializarla principalmente con las industrias de químicos, textiles, cerámicos y pinturas. Dados los usos y aplicaciones de este tipo de solvente, no es difícil deducir que gran cantidad de este contaminante al final hará parte de las emisiones líquidas y gaseosas producidas por dichas empresas. Los efluentes industriales contaminados con compuestos clorados ligeros, tienen una importancia creciente en la actualidad, debido a los problemas ambientales que presentan y al aumento significativo de sus emisiones. Éstas son especialmente peligrosas debido al alto grado de dispersión que alcanzan en la atmósfera y a su gran estabilidad química [5,6]. Estos contaminantes aportan a la degradación de la capa de ozono estratosférica, al calentamiento global del planeta y a la formación del smog fotoquímico; además, tienen efectos directos sobre la salud de los seres vivos por ser agentes mutagénicos y cancerígenos [7, 8].

Dada la peligrosidad y relevancia ambiental de las emisiones de los compuestos organoclorados, en la actualidad se han desarrollado varias tecnologías para su tratamiento y degradación. Entre ellas, la hidrodechloración catalítica usando catalizadores de paladio está siendo ampliamente aplicada en la remoción de estos contaminantes, ya que es una tecnología limpia, económica, simple y eficaz [9, 10]. Los catalizadores de paladio soportado han sido los más activos y selectivos, pero tienen la desventaja de desactivarse en presencia de productos de la reacción como HCl e impurezas orgánicas. El HCl clora los sitios metálicos activos y los transforma en cloruros estables en la superficie del catalizador, bloqueando también otros sitios activos disponibles para la conversión del organoclorado [11, 12]. Una forma de disminuir el efecto negativo del HCl en la actividad del catalizador consiste en adicionar una base al medio de la reacción [11-12]. En la mayoría de estudios realizados sobre HDC en fase líquida se ha utilizado NaOH como base, debido a su alta

efectividad, sin embargo, también se ha demostrado que un exceso de ésta podría desactivar el catalizador, destruyendo los poros del soporte y lixiviando su fase activa [13-15]. El modificar el soporte con NaOH, podría ser una alternativa viable para evitar la desactivación del catalizador por el medio fuertemente corrosivo producido por la adición del NaOH directamente a la mezcla de reacción [16-18]. En el presente estudio, se evaluó el efecto de incorporar sodio durante la síntesis de un catalizador 5%Pd/TiO₂. Se hicieron pruebas de hidrodechloración de cloroformo en fase líquida utilizando isopropanol como solvente y fuente de hidrógeno a condiciones de reacción moderadas.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación y caracterización de catalizadores

Se prepararon catalizadores con una carga nominal de 5% de paladio soportado sobre dióxido de titanio comercial marca Hombikat uv-100 sin y con modificación con NaOH, nombrados respectivamente como 5%Pd/TiO₂ y 5%Pd/TiO₂-5%Na. Para la preparación del catalizador 5%Pd/TiO₂-5%Na, el TiO₂ se modificó por impregnación húmeda con NaOH en una solución de la base en metanol que contenía la cantidad requerida para asegurar el porcentaje en peso en sodio deseado en el sólido final (5% p/p).

Una vez modificado el soporte, éste se calcinó en aire estático desde temperatura ambiente hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y manteniendo la temperatura final por 2 horas. Para depositar el paladio en ambos soportes, se empleó el método de impregnación húmeda, para lo cual se utilizó una solución del precursor acetilacetato de paladio en acetona. Los catalizadores obtenidos, se sometieron a un tratamiento térmico utilizando el mismo programa de temperatura aplicado al soporte modificado. Posteriormente, ambos catalizadores se redujeron calentando a 2°C/min en un flujo de 25 mL/min de 5% H₂/Ar hasta 300°C, manteniendo esta temperatura por 1 hora. Finalmente, los catalizadores se tamizaron con tamices estándar A.S.T.M malla 230 de la serie Tyler.

Los catalizadores frescos se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica (AAS), titulación de masa, difracción de rayos X (DRX),

adsorción-desorción de nitrógeno (BET), quimisorción de hidrógeno, reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR-H₂) y análisis termogravimétrico (TGA-DTG). La carga de paladio y de sodio se determinó con un espectrómetro de absorción atómica Philips modelo PU9100X. El método de titulación de masas se empleó para determinar el punto isoelectrico del soporte y los catalizadores. El análisis consistió en la medición del pH después de 24 horas de agitación de diferentes cantidades de masas de la misma muestra (20-240 mg) en un volumen dado de agua destilada. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un difractor de rayos X marca Rigaku, tipo Miniflex, usando radiación K α del Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) con un filtro de níquel a 40 kV y 30 mA en un rango de ángulo 2θ entre 4 y 70°. Las medidas de área superficial y porosidad de los catalizadores se llevaron a cabo con N₂ a 77 K en un equipo ASAP 2010 Marca Micromeritics. Los análisis de quimisorción de hidrógeno y de temperatura programada, se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Autochem II 2920, equipado con un detector de conductividad térmica. Para las medidas de quimisorción, cada muestra se sometió a un pretratamiento con argón a 300°C por 30 minutos. Posteriormente, se redujo a 300°C por 30 minutos con una mezcla de 5% H₂/Ar. Finalmente, se llevo a cabo la quimisorción a 100°C con cuatro ciclos de 15 pulsos de H₂/Ar alternados con tres ciclos de 15 pulsos de O₂/Ar. Para los análisis de TPR-H₂, las muestras se pretrataron a 100°C durante 60 minutos en flujo de argón. Posteriormente, se inició la reducción utilizando una mezcla 5% H₂/Ar con un flujo de 25 mL/min y una rapidez de calentamiento ascendente de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 300°C. Las medidas de análisis termogravimétrico, se realizaron hasta 940°C en un equipo modulado Q500 marca TA Instruments, utilizando 100 mL/min de nitrógeno.

2.2 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos tipo lotes se realizaron a temperatura ambiente y a 50°C en un balón de fondo redondo de vidrio de 50 mL inmerso en un baño de agua, equipado con un condensador para reflujo y una termocupla para el control de temperatura. Las reacciones de HDC de CLF, se realizaron en un sistema heterogéneo que involucró una fase líquida compuesta por 20 mL de solución del compuesto organoclorado en

isopropanol con una concentración inicial de 300 ppm y 100 mg del catalizador sólido. Inicialmente, el baño de agua se sometió a calentamiento hasta obtener la temperatura deseada, luego se adicionó al balón 20 mL de la mezcla de reacción, posteriormente se adicionó 100 mg del catalizador y se sumergió el balón en el baño de agua, finalmente, la reacción se inició con la agitación magnética a una velocidad constante de 1000 rpm.

El progreso de las reacciones se monitoreó por cromatografía gaseosa del reactivo, realizando tres réplicas de cada reacción. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna DB-1 (longitud 30 m, espesor 250 μm , diámetro 0,25 μm); la temperatura del inyector fue de 65°C y se utilizó helio como gas de arrastre con un flujo de 0,8 mL/min. La temperatura de la columna se mantuvo constante a 40°C durante el tiempo total de análisis de 20 minutos. Cada muestra se analizó dos veces inyectando un volumen de 0,2 μL . La cuantificación del CLF se realizó utilizando CCl₄ como estándar interno.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de catalizadores Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

En la Tabla 1 se muestra el contenido real de Na y Pd. Los resultados revelan que el contenido de Na y Pd es muy similar a la carga nominal de ambos metales, lo cual indica que el procedimiento de impregnación húmeda usado para la incorporación de ambos metales fue efectivo.

Tabla 1. Contenido de paladio y sodio.

Muestra	%Pd	%Na
5%Pd/TiO ₂	4,87	
5%Pd/TiO ₂ -5%Na	4,26	4,58
TiO ₂ -5%Na		4,35

Titulación en masa

En la Figura 1, se pueden observar las mesetas de las curvas de titulación en masa de los soportes y catalizadores evaluados, que corresponden al punto isoelectrico de las muestras: 4,8, 8,1, 6,2 y 8,3 para el TiO₂, TiO₂-%Na, 5%Pd/TiO₂ y 5%Pd/TiO₂-5%Na, respectivamente. El aumento del punto isoelectrico en el catalizador 5%Pd/TiO₂ con respecto al soporte, indica que la deposición del metal produjo un aumento en la basicidad del

soporte, lo que es más marcado al comparar el valor del punto isoeléctrico del soporte $\text{TiO}_2\text{-Na}$ con respecto al TiO_2 . El aumento en la basicidad del catalizador al tratar con NaOH es favorable para el proceso de HDC, aparentemente debido a la interacción de los iones Na presentes en la superficie del catalizador con los iones cloruro producidos durante la reacción [19-23].

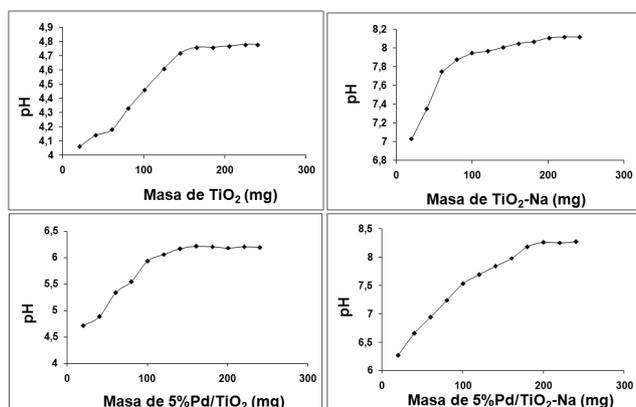


Figura 1. Titulación de masa para los sólidos.

Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los soportes y los catalizadores preparados, mostraron picos de mayor intensidad en $2\theta = 25, 38, 48, 54$ y 63° característicos de la fase anatasa (Figura 2). Los resultados obtenidos son consistentes con el tratamiento térmico aplicado a las muestras (temperatura máxima = 400°C), ya que según se ha reportado, la temperatura a la cual empieza a ocurrir el cambio de fase de anatasa a rutilo es 700°C [24,25]. Lo anterior indica que tanto la modificación del soporte, como los tratamientos térmicos realizados fueron los adecuados, y no afectaron la fase cristalina deseada, especialmente por sus aplicaciones catalíticas. Las reflexiones características del paladio deberían aparecer en $2\theta = 40,12^\circ, 40,66^\circ$ y $68,12^\circ$ según su ficha cristalográfica, sin embargo, éstas no se detectaron en los patrones de difracción de $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ y $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$, posiblemente debido a que las señales correspondientes al paladio se solaparon con las señales asociadas a TiO_2 anatasa [13,24,26].

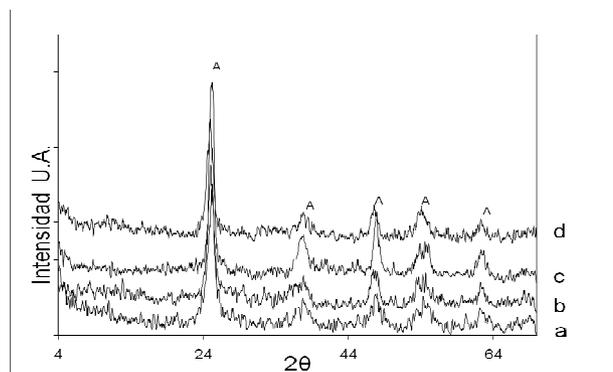


Figura 2. Patrones de difracción de a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$, c) $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ y d) $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Na}$.

Adsorción-desorción de nitrógeno

La Figura 3 presenta los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los soportes y catalizadores. Las isotermas de adsorción exhibieron un rápido aumento del volumen adsorbido a presiones relativas cercanas a 1, además, presentan un comportamiento que se asemeja a una isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, típica de sólidos mesoporosos [27-29]. La divergencia presente entre las isotermas de los soportes y los catalizadores, evidencian la incorporación del Na y el Pd . Para cada uno de los materiales se presentó una histéresis tipo H1, característica de sólidos con poros de forma tubular, casi cilíndrica y uniformes. Adicionalmente, la presencia de histéresis confirma la mesoporosidad de los materiales [30-32].

En la Tabla 2 se muestra el área superficial BET, el volumen de poro BJH y el radio de poro para los diferentes materiales. Para cada uno de los sólidos se observa una disminución en el área superficial y el volumen de poro, con respecto al soporte (TiO_2), así como un aumento en el radio de poro, cambios atribuidos a la incorporación bien sea del sodio, el paladio, o ambos, en el soporte. Además del posible taponamiento de mesoporos, el uso de condiciones alcalinas durante la síntesis no favorece la formación de poros, como lo muestran los datos de la Tabla mencionada. En el caso del catalizador $5\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ se presenta disminución en el área superficial, volumen de poro y aumento en el radio, en menor medida que cuando se agrega Na , lo que parece deberse a que el pH durante la impregnación del soporte con el sodio fue menor.

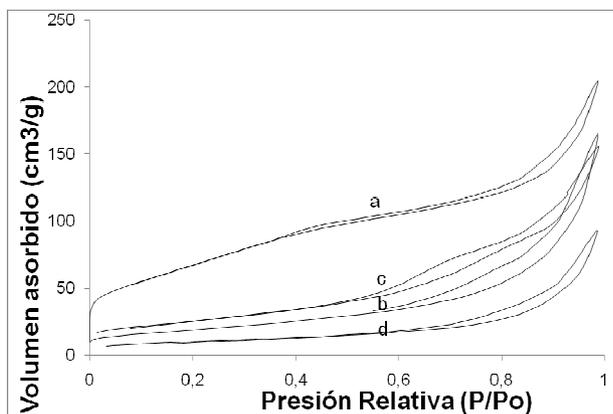


Figura 3. Isotermas de a)TiO₂, b)TiO₂-5%Na, c)5%Pd/TiO₂, d)5%Pd/TiO₂-5%Na.

Tabla 2. Características texturales de los sólidos.

Catalizador	Área Superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)	Radio de poro (nm)
TiO ₂	244,6	0,31	3,42
TiO ₂ -5%Na	68,2	0,25	6,37
5%Pd/TiO ₂	92,2	0,24	4,40
5%Pd/TiO ₂ -5%Na	35,6	0,14	6,90

Quimisorción de hidrógeno

En la Tabla 3 se muestra el porcentaje de dispersión y diámetro de partícula del Pd. Como se observa, el diámetro de partícula en el catalizador 5%Pd/TiO₂-5%Na aumentó con respecto al 5%Pd/TiO₂, con la consecuente disminución de la dispersión del metal en el soporte.

Tabla 3. Dispersión y diámetro de Pd.

Catalizador	% Dispersión	Diámetro de partícula (nm)
5%Pd/TiO ₂	21,21	5,30
5%Pd/TiO ₂ -5%Na	12,07	9,28

Lo anterior se puede deber a que la modificación del soporte con el NaOH produjo una disminución a la tercera parte del área superficial del mismo (Tabla 2), lo que favoreció la aglomeración de los cristales de Pd.

Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada (TPR-H₂)

En la Figura 4, se muestran los perfiles de de TPR para los catalizadores 5%Pd/TiO₂ y 5%Pd/TiO₂-5%Na. Al comparar el TPR del catalizador 5%Pd/TiO₂ con el de 5%Pd/TiO₂-Na, se puede observar que se obtienen picos de reducción comunes para ambos catalizadores, alrededor de

55°C, correspondiente a la liberación de H₂, producto de la descomposición térmica de la fase β-hidruro de paladio (β-PdH), formados a bajas temperaturas durante los análisis de TPR [33, 34]. [34-37].

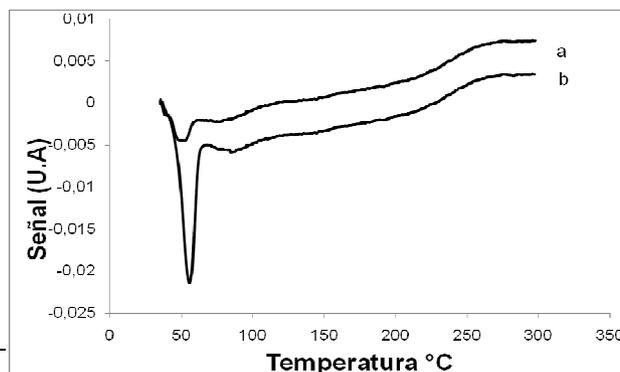


Figura 4. Perfil de los TPR-H₂ de los catalizadores a) 5%Pd/TiO₂, b)5%Pd/TiO₂-5%Na.

Sá et al. [34], estudiaron los factores que influyen en la formación de hidruros en los catalizadores de Pd/TiO₂, encontrando que la concentración de la fase β-hidruro de paladio depende de la cantidad y naturaleza de paladio superficial expuesto. En varias investigaciones se ha reportado que la cantidad de hidrógeno liberado aumenta con la disminución en la dispersión. Por lo tanto, el aumento en la intensidad del pico de descomposición de la fase β-PdH en el catalizador 5%Pd/TiO₂-5%Na con respecto al 5%Pd/TiO₂, puede ser atribuido al aumento de tamaño de las partículas de paladio (menor dispersión) [33, 34, 38 39].

Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

Los resultados de TGA-DTG para los catalizadores 5%Pd/TiO₂ y 5%Pd/TiO₂-5%Na mostraron una pérdida de masa de 5,8% y 2,7% con respecto a la masa inicial, respectivamente. Para ambos catalizadores se presentó una pérdida de masa a temperaturas inferiores a 200°C correspondiente a la pérdida de agua adsorbida físicamente u ocluida en los catalizadores [12, 37, 40-41]. A temperaturas mayores a 700°C se presentó una pérdida minoritaria de peso para ambos catalizadores. Ésta puede atribuirse a la descomposición de compuestos provenientes del precursor del metal que no fueron eliminados durante la calcinación, y a la deshidroxilación del soporte.

3.2 Actividad catalítica

Experimentos de control

En diferentes investigaciones sobre HDC de compuestos organoclorados en fase líquida con metales de transición se prefiere utilizar diversos alcoholes como solventes, ya que éstos favorecen el proceso de hidrodecloración al donar hidrógeno durante la reacción [42-44]. Para determinar la reactividad del isopropanol como donador de hidrógeno en la hidrodecloración del CLF en ausencia del catalizador, se dejó la mezcla de reacción por un tiempo de 5 horas bajo las condiciones de reacción aplicadas, y no se detectó conversión alguna [15, 45-51].

Por otro lado, en los estudios de las reacciones de HDC en fase líquida se ha demostrado la importancia de la naturaleza química del soporte en la velocidad de conversión de los compuestos organoclorados [52-54]. Por ejemplo, en algunos estudios se ha demostrado que el TiO_2 puede participar activamente en la reacción de HDC contribuyendo a la degradación catalítica de los compuestos organoclorados, debido específicamente a sus propiedades reductoras, las cuales han sido comprobadas en varias investigaciones [37, 40, 55]. Por lo tanto, se evaluó la reactividad del soporte en la reducibilidad del CLF y se encontró, que ninguno de los soportes (TiO_2 y TiO_2 -5%Na) activó la conversión del compuesto organoclorado. Esto muestra que la transferencia del hidrógeno del isopropanol al compuesto organoclorado, requiere de la presencia de un metal noble.

Efecto del Catalizador

Para comparar la actividad catalítica de los diferentes materiales preparados en la reacción de HDC del CLF usando isopropanol a condiciones moderadas, se realizaron pruebas con cada catalizador a temperatura ambiente (aproximadamente 26°C) y a 50°C . Esta última fue elegida ya que se encuentra dentro del rango en el cual se han reportado los mejores resultados con el isopropanol como donador de hidrógeno y además está por debajo de la temperatura de ebullición de este solvente. Las reacciones se llevaron a cabo por un tiempo total de 5 horas [45-51].

En la Tabla 4, se muestran los resultados obtenidos para las anteriores reacciones. Estos revelan que no hubo reacción de HDC en presencia del catalizador 5%Pd/ TiO_2 a temperatura ambiente. Por

otro lado, la conversión obtenida con el mismo catalizador a una temperatura de 50°C , fue muy pequeña (1,2%). En el caso del catalizador 5%Pd/ TiO_2 -5%Na se tuvo también una conversión baja a temperatura ambiente (3,1%), pero la conversión del CLF fue de 32,5% a 50°C . Estos resultados confirman que la HDC en fase líquida está fuertemente influenciada por las propiedades ácido-base del soporte; las cuales fueron modificadas con la impregnación del mismo con NaOH.

En varias investigaciones realizadas sobre HDC en fase líquida con catalizadores de paladio y usando isopropanol como donador de hidrógeno han reportado que la efectividad del alcohol para transferir el hidrógeno al compuesto organoclorado, depende de la presencia o no de una base en la mezcla de reacción y de la temperatura de reacción [45-51]. Igualmente, han concluido que la deshidrogenación del isopropanol depende del tipo de base utilizada; siendo el NaOH la base más efectiva [45-51]. Aunque hasta la fecha no hay un consenso en la comunidad científica sobre cuál es realmente el papel que desempeña la base en el proceso de HDC, se ha especulado que ésta facilita la decloración del compuesto organoclorado y la deshidrogenación del alcohol.

Tabla 4. Efecto del catalizador y la temperatura en la conversión del cloroformo a 5 horas.

Catalizador	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Conversión (%)
5%Pd/ TiO_2	26	0
5%Pd/ TiO_2	50	1,2
5%Pd/ TiO_2 -5%Na	26	3,1
5%Pd/ TiO_2 -5%Na	50	32,5

Hidrodecloración del cloroformo con catalizador 5%Pd/ TiO_2 -5%Na

En la Figura 5, se muestra el perfil de conversión del CLF en isopropanol usando el catalizador 5%Pd/ TiO_2 -5%Na a 50°C . El efecto de las propiedades ácido-base del soporte en las reacciones de HDC en fase líquida, se ha relacionado con la capacidad del mismo para adsorber o asociarse con ciertas sustancias presentes en el medio, las cuales pueden impedir o favorecer que ciertas sustancias se depositen sobre el Pd y el soporte y desactiven fácilmente el catalizador [11, 12, 20, 22]. Para todas las reacciones de HDC de CLF usando catalizadores 5%Pd/ TiO_2 -5%Na, el pH inicial de la mezcla de

reacción fue menor (aproximadamente 3,58) al punto isoeléctrico del catalizador, esto significa que el catalizador tiene una carga superficial positiva, lo cual puede favorecer la interacción de su superficie con especies aniónicas presentes en el medio de la reacción, como por ejemplo con los iones cloruro, responsables del envenenamiento del catalizador.

Las propiedades ácido-base del soporte pueden influir también en la resistencia hacia productos que se generan en la reacción, como es el caso del HCl y el coque. En soportes de naturaleza muy ácida se ha visto que se pueden formar altas cantidades de depósitos carbonosos, mientras que en soportes de naturaleza básica y anfotérica se tiene mayor resistencia a la presencia del HCl, aumentando la actividad del sistema [12,41, 56-57].

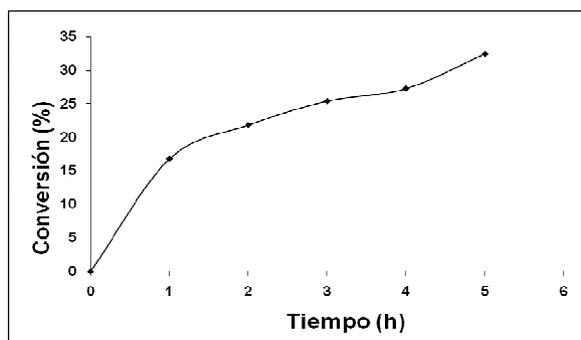


Figura 5. Perfil de conversión del cloroformo con 5%Pd/TiO₂-5%Na.

Kopinke et al. [50] al estudiar la efectividad del isopropanol como donador de hidrógeno en la hidrodecloración del clorobenceno con catalizadores de paladio, encontraron que la conversión de este compuesto luego de 15 días de reacción fue tan solo 15%. Además, no hubo efecto sobre la velocidad de hidrodecloración ni del incremento en un factor de 10 en la concentración del isopropanol ni de la variación del pH de la suspensión de 4 a 10. Por otra parte se han registrado muchas investigaciones de hidrodecloración de compuestos organoclorados adicionando NaOH directamente al medio de la reacción, lo que puede contrarrestar el efecto negativo del HCl producido durante la misma.

En comparación con los procedimientos utilizados convencionalmente, el nuevo sistema catalítico propuesto en este trabajo es claramente ventajoso y constituye un procedimiento alternativo interesante para este tipo de reacciones, debido al

incremento en la actividad catalítica sin necesidad de adicionar la base directamente al medio de reacción.

4. CONCLUSIONES

- Se sintetizó por primera vez un catalizador de paladio soportado sobre dióxido de titanio modificado con sodio. Éste mostró una alta actividad para la hidrodecloración del cloroformo usando isopropanol como solvente y donador de hidrógeno bajo condiciones de reacción moderadas
- La mayor conversión en la hidrodecloración catalítica de cloroformo, se obtuvo con el catalizador 5%Pd/TiO₂-5%Na a una temperatura de 50°C.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid y a la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, la financiación del Proyecto de Investigación "Tratamiento de Efluentes Industriales Contaminados con Compuestos Organoclorados, Utilizando Catalizadores de Paladio Soportados sobre Titania". Además, a la estudiante de Tecnología en Química, Sandra Milena Arroyave Patiño por su colaboración en la realización de los ensayos catalíticos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Q. Dai, X. Wang, G. Lu. Appl. Catal. B: Environ. 81, 192–202, 2008.
- [2] Sistema Estadístico de Comercio Exterior SIEX. <http://websiex.dian.gov.co/>. 2010.
- [3] S. Jujjuri, E. Ding, S. G. Shore, M. A. Keane; J. Mol. Catal. A: Chem. 272, 96–107, 2007.
- [4] T.F. Garetto, C.I. Vignatti, A. Borgna, A. Monzón; Appl. Catal. B: Environ. 87, 211–219, 2009.
- [5] E. López, F. V. Díez, S. Ordóñez; Appl. Catal. B: Environ. 82, 264–272, 2008.

- [6] C. Xia, Y. Liu, J. Xu, J. Yu, W. Qin, X. Liang; Catal. Commun. 10, 456–458, 2009.
- [7] J. M. Moreno, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano; Catal. B: Environ. 76, 34–41, 2007.
- [8] J. M. Moreno, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano; Appl. Catal. B: Environ. 59, 275–283, 2005.
- [9] N. C. Concibido, T. Okuda, W. Nishijima, M. Okada; Appl. Catal. B: Environ. 71, 64–69, 2007.
- [10] N. S. Babu, N. Lingaiah, N. Pasha, J. V. Kumar, P.S. Sai Prasad; Catal. Today. 141, 120–124, 2009.
- [11] M. A. Aramendía, R. Burch, I. M. García, A. Marinas, J. M. Marinas, B. Southward, F. J. Urbano; Appl. Catal. B: Environ. 31, 163-171, 2005.
- [12] E. López, S. Ordóñez, F. Díez; Appl. Catal. B: Environ. 62, 57-65, 2006.
- [13] H. Roy, C. Wai, T. Yuan, J. Kim, W. Marshall; Appl. Catal. A: Gen. 271, 137-143, 2004.
- [14] G. Yuan, M. A. Keane; J. Catal. 225, 510-522, 2004.
- [15] Y. Ukisu, S. Limura, R. Uchida; Chemosphere 33, 1523-1530, 1999.
- [16] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. Rodero; Colloids Surf. A: 8, 599, 1984.
- [17] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, J. F. Urbano; J. Catal. 161, 829, 1996.
- [18] M.A. Aramendía, V. Borau, I. M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano; J. Catal. 187, 392-399, 1999.
- [19] N. Macleod, J. Isaac, R. M. Lambert; Appl. Catal. B: Environ. 33, 335-343, 2001.
- [20] G. Yuan, M. A. Keane; Catal. Today 88, 27-36, 2003.
- [21] A. D., J. Benítez; J. Mol. Catal. A: Chem. 165, 9-13, 2001.
- [22] W. Wu, J. Xu, R. Ohnishi; Appl. Catal. B: Environ. 60, 129-137, 2005.
- [23] M. Toebes, J. Dillen, K. Jong ; J. Mol. Catal. A: Chem. 171, 75-98, 2001.
- [24] C. Su, B. Y. Hong, C. M. Tseng; Catal. Today 96 ,119-126, 2004.
- [25] D. F. Robson Fernandez; J. Colloid Interf. Sci. 239, 584-586, 2001.
- [26] V. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, B. Lücke, A. Martín; J. Catal. 243, 25-35, 2006.
- [27] S. Ordoñez, F. V. Díez, H. Sastre. Memorias de las Primeras Jornadas Iberoamericanas de Catálisis Ambiental, CYTED, P. 277, 2000.
- [28] M. Rosa-Brussin; Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED, Agosto, 37-42, 1998.
- [29] J. Seilfert, G. Emig; Inter. Chem. Eng. 31,29-40, 1991.
- [30] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; Catal. Today. 41, 207-219,1998.
- [31] S. Storck; Appl. Catal. A. 174, 137-146, 1998.
- [32] K. Sing. Adv. Colloid Interf. Sci. 76-77, 3-11, 1998.
- [33] K. A. Nag Nabin; J. Phys. Chem. 105, 5945-5949, 2000.
- [34] J. Sà, G. Arteaga, R. Daley, J. Bernardi, J. Anderson. J. Phys. Chem. B. 110, 17090-17095, 2006.
- [35] R. D. Gonzalez, T. López, R. Gómez. Catal. Today; 35, 293-317, 1997.
- [36] C. Wang. H. Lin, C. Ho; J. Mol. Catal. A: Chem. 180, 285-291, 2002.
- [37] C. A. González. Hidrodechloración catalítica de diclorometano en presencia de cloroformo y/o tetracloroetileno: Estudio cinético. Tesis MSc. Medellín (Colombia): Universidad de Antioquia, 2006.
- [38] G. Fagherazzi, A. Benedetti, S. Polizzi, A. Mario, F. Pinna, M. Signoreto, N. Pernicone. Catal. Lett. 32, 293-303, 1995.
- [39] D. Lomot, W. Juszczak, Z. Karpinki, F. Bozon-Verduraz. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2015-2021, 1997.

- [40] B. H. Aristizábal, Hidrodecloración catalítica en fase gaseosa de compuestos organoclorados sobre catalizadores sol-gel, Tesis de Maestría, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia 2003.
- [41] W. Nishijima, Y. Ochi, T. Tsai, Y. Nakano, M. Okada; Appl. Catal. B: 51,135-140, 2004.
- [42] N. Concibido, T. Okuda, T. Nakano, W. Nishijima, M. Okada; Tetrahedron Lett. 46, 3613-3617, 2005.
- [43] W. Nishijima, Y. Ochi, T. Tsai, Y. Nakano, M. Okada, Appl. Catal. B: 51, 135-140, 2004.
- [44] Y. Ukisu, T. Miyadera; J. Mol. Catal. A: Chem. 125, 135-142, 1997.
- [45] S. Zinovyev, A. Shelepchikov, P. Tundo; Appl. Catal. B: Environ. 72, 289–298, 2007.
- [46] Y. Ukisu; Appl. Catal. A: Gen. 349, 229–232, 2008.
- [47] Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera; Appl. Catal. B: Environ. 18, 273-279, 1998.
- [48] Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera. Appl. Catal. B: Environ. 27, 97-104, 2000.
- [49] Y. Ukisu, T. Miyadera; Appl. Catal. A: Gen. 271 165-170, 2004.
- [50] F. D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Koehler, A. Georgi; Appl. Catal. A: Gen. 271, 119-128, 2004.
- [51] Y. Ukisu, T. Miyadera; Appl. Catal. B: Environ. 40, 141-149, 2003.
- [52] A. González, F. Bustamante, C. Montes de Correa. Rev. Fac. Ing. 38, 73-87, 2006.
- [53] A. Di Paola, E. Garcia López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, A. Venezia; Appl. Catal. B: Environ. 48, 223-233, 2004.
- [54] C. Descamps, C. Coquelet, C. Bouallou, D. Richon; Termochimica Acta. 430, 1-7, 2005.
- [55] G. A. Bustamente; Hidrodecloración catalítica de diclorometano en catalizador Pd/TiO₂ sol-gel. Tesis de Pregrado, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2006.
- [56] S. Ordóñez, H. Sastre, F. Díez; Appl. Catal. B: Environ. 40, 119-130, 2003.
- [57] D. Lomot, W. Juszczak, Z. Karpinski; Appl. Catal. A: Gen. 155, 99-113, 1997.