Revista Semestral
PHAROS
Arte, Ciencia y Tecnología

Pharos
ISSN: 0717-1307
lfuenzal@uamericas.cl
Universidad de Las Américas
Chile

Ahumada, Eduardo
Obtención de un carbón activo impregnado de hierro (II) para ser usado en tratamientos de aguas que contienen compuestos fenólicos
Pharos, vol. 11, núm. 2, noviembre-diciembre, 2004, pp. 21-36
Universidad de Las Américas
Santiago, Chile

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=20811204

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org
Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

OBTENCIÓN DE UN CARBÓN ACTIVO IMPREGNADO DE HIERRO (II) PARA SER USADO EN TRATAMIENTOS DE AGUAS QUE CONTIENEN COMPUESTOS FENÓLICOS.

Obtaining active carbon, impregnated with iron (II), to be used in treatments of waters containing fenolic compounds.

Eduardo Ahumada.*

ABTRACT.

This project endeavours to produce an active carbon impregnated with Fe(II) to be used as cathode in Electro-Fenton's system for the treatment of waters, in order to generate an advanced technology of alternative oxidation (tao_s), capable to degrade stable fenolic compounds which are not degraded with conventional methods, as chemical oxidation, biodegradation, etc. The present attempt is based on physical and chemical properties of vegetable active carbons, rendered mainly by their specific area, the size distribution of their pores (macro-meso and micro) and their functionalizing capability (formation of functional groups); at its turn, Fe(II) impregnated on the surface of the active carbon will allow for the consummation of the Fenton's (generation of radical hydroxide) with hydrogen (H_oO_o) peroxide, which will be electrogenerated starting from dissolved oxygen and dicetone quinonic groups scattered preferently in the carbon micro and mesopores, acting thereby as cathode (reduction of oxygen) and thus allowing for the fenoles degradation and compounds of similar nature.

RESUMEN.

En el presente proyecto, se propone obtener un carbón activo impregnado de Fe(II) para ser utilizado como cátodo en un sistema Electro-Fenton's en tratamientos de aguas, de manera de generar una tecnología avanzada de oxidación (tao_s) alternativa, que permita degradar compuestos fenólicos estables que no son degradados por métodos convencionales, tales como, oxidación química, biodegradación, etc. La presente propuesta se basa en las propiedades físicas y químicas que presentan los carbones activos vegetales, conferidas principalmente por su área específica, su distribución de tamaños de poros (macro-meso y micro), y su capacidad de funcionalización (formación de grupos funcionales), por su parte, Fe(II) impregnado en la superficie del carbón activo, permitirá que se lleve a cabo la reacción de Fenton's (generación de radical hidroxilo) con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual será electrogenerado a partir del oxígeno disuelto y grupos dicetonas quinónicos provistos preferentemente en los micro y mesoporos del carbón, actuando de esta manera, como cátodo (reducción de oxígeno), y permitiendo así la degradación de fenoles, y compuestos de naturaleza similar

I. OBJETIVOS PLANTEADOS.

1- Obtener un carbón activo conductor eléctrico.

2- Oxidar selectivamente la superficie del carbón activo (macroporos) con una molécula oxidante de gran tamaño $(NH_4)_2S_4O_8$

3-Oxidar selectivamente la superficie del carbón activo (meso y microporos) con una molécula oxidante de menor tamaño (H_2O_2).

4-Impregnar con Hierro (II) la superficie oxidada del carbón.

5-Diseñar y construir un electrodo a partir del carbón activo funcionalizado e impregnado con Hierro (II).

II- PARTE EXPERIMENTAL.

Objetivo 1.

Para lograr este objetivo, se esperaba realizar un tratamiento térmico de hidrogenación al carbón activo vegetal proveniente de cuesco de durazno, cuyo nombre comercial es CUDU. Para ello, se tomaría una muestra de masa conocida del carbón activo granular y se sometería durante 1 hora a hidrogenación térmica a 950ºC. Se utilizaría en la línea de hidrógeno, una columna de adsorción que permitiera la eliminación total de oxígeno y agua del gas. Sin embargo, este tratamiento no fue necesario ya que el carbón utilizado como precursor CUDU 14x30 presentó buena conductividad eléctrica, la cual fue medida con un Tester modelo FLUKE 110 True RMS multimeter. Una vez seleccionado el carbón activado para ser utilizado como precursor en este estudio, se determinó la química superficial para dos de sus tamaños de grano 14x30 y malla #100, estimándose la proporción de grupos funcionales carboxílicos presentes en la superficie. Esta determinación se llevó a cabo en triplicado, utilizando el método de Boehm, que consistió en contactar 0,5000g (± 0,1mg) de la muestra de carbón precursor 14x30 y malla #100 con solución de $NaHCO_3$ 0,1mol/l, en un matraz de Erlenmeyer con tapa de 50 ml, a una fuerza iónica constante de 0,1, temperatura ambiente (25°C) y agitando las muestras a 250 rpm durante 16 horas. La determinación de los moles finales de $NaHCO_3$ (0,1222mol/l) en exceso, se midió por valoración con una solución de HCl 0,1018mol/l

La evaluación del carbón activado a utilizar en el estudio, también consideró la presencia de sales de Hierro (II) y (III). Para ello, fue determinada la concentración de ambos analitos en solución por Espectrofotometría de Absorción Molecular mediante la formación de un complejo coloreado de Fe(II)- ortofenontrolina. En primera instancia, se determinó la concentración total de hierro (como Fe(II) y Fe(III)), agregando a la solución clorhidrato de hidroxilamina como reductor y, posteriormente, la concentración de Fe(II) sin adicionar reductor.

Determinación de Hierro:

Método 1-10 ortofenontrolina.

Fundamento del método

Hierro (II) reacciona con 1-10 ortofenontrolina formando un ion complejo de color rojo o anaranjado, en cuya estructura se unen tres moléculas del ligando, por una de Fe^{2+}. El complejo coloreado obtenido es estable y no presenta variaciones en el intervalo de pH, comprendido entre 2 y 9, absorbe a 510nm y su coeficiente de extinción molar corresponde a å = 10.600$cm^{-1}(mol/l)^{-1}$.

Equipos y materiales utilizados.

Equipos:

Balanza analítica DENVER INSTRUMENT MODEL PI-214.
Espectrofotómetro SHIMADZU UV-VISIBLE 1603.
Phchímetro ORION pH/ISE MODEL 710A

Materiales:

Matraces aforado de 50 ml, clase A
Pipetas aforadas de 1,2,5,10 ml , clase A.
Micropipeta, 50-250ì l, Brand W-Germany.
Celdas de cuarzo (1cm de ancho) Pyrex

Reactivos y soluciones:

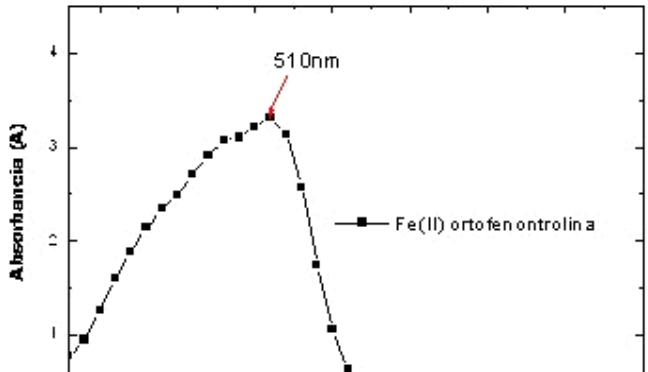
- Clorhidrato monohidrato de 1-10 ortofenontrolina pa. Merck, art 7225, 98% de pureza.
- Sulfato de hierro (III) hexahidratado pa. Fisher Scientific Company, art 1-142,99,9% de pureza.

Soluciones

- Solución de Clorhidrato de hidroxilamina al 10% (p/v). Se disolvió 10 g de sal, en 100ml de agua destilada.
- Solución de acetato de sodio 255(p/v). Se disolvió 25g de la sal en 100 ml de agua destilada.
- Solución de clorhidrato de 1-10 ortofenontrolina al 0,5% (p/v). Se disolvió 0,5g de la sal en 100 ml de agua destilada.
- Solución patrón de sulfato de hierro (III) hexahidratado 2,0x 10^{-3} mol/l de Fe(III).

Procedimiento para obtener recta de calibrado y realizar medición.

Se prepara una solución patrón de Hierro (III) de concentración 2,0x 10^{-3} mol/l, de las cuales se tomó diferentes alicuotas y se llevaron a un matraz aforado de 50ml. Luego se agregaron las siguientes soluciones. 2ml de clorhidrato de Hidroxilamina al 10%, 1ml de ortofenontrolina al 0,5% y 10 ml de solución de acetato de sodio al 25% para ajustar el pH a 3,5. La solución resultante se dejó reposar durante 1 hora y finalmente se enrrazó a 50ml con agua destilada. La recta calibrado obtenida a 510nm (según espectro mostrado en Fig 1), presentó un coeficiente de extinción molar de 8300$cm^{-1}(mol/l)^{-1}$.



Objetivo 2

Primera etapa de oxidación.

Para llevar a cabo esta etapa del proyecto se puso en contacto masas de carbón impregnado, de 10g en polvo de grano malla # 100, con un volumen de 100 ml de solución de persulfato de amonio $(NH_4)_2S_4O_8$ (PA) 0,2 mol/l, durante un tiempo de 12 horas. Una vez finalizado el experimento de oxidación, se tomó muestras de aproximadamente 0,5000g (±0,1mg) del carbón oxidado para determinar su proporción de grupos funcionales ácidos y la presencia de sales Hierro, determinándose para ello la concentración de Fe(II) por el método de Ortofenontrolina.

Objetivo 3

Segunda etapa de oxidación.

En esta segunda etapa de oxidación, se contactó en un matraz Erlenmeyer de 100 ml con tapa rosca 1g de carbón oxidado con $(NH_4)_2S_4O_8$ con 50ml de solución de peróxido de hidrógeno H_2O_2 (PH) 0,2mol/l a temperatura ambiente, durante 12 horas. Luego de lo cual, al igual que en el caso anterior, se determinó su proporción de grupos ácidos y su concentración de Hierro (II).

Objetivo 4

Impregnación de carbón activado con Fe(II).

La etapa de impregnación de carbón activado con Fe(II) se llevó a cabo mediante la siguiente metodología:

Fundamento de la metodología

Esta metodología de impregnación se basa en las propiedades químicas y físicas del carbón activado. En efecto, carbón activado es un material poroso que posee grupos funcionales o sitios oxidables, los cuales pueden interaccionar con diferentes especies en solución. Es así como una superficie provista esencialmente de grupos ácidos conferirá a la superficie una carga superficial negativa en neutro que

Equipos y materiales utilizados.

Equipos

- Balanza analítica DENVER INSTRUMENT MODEL PI-214.
- Espectrofotómetro SHIMADZU UV-VISIBLE 1603.
- Phchímetro ORION pH/ISE MODEL 710ª
- Estufa MENMERT CIENTIC.
- Agitador ORBIT SHAKER.

Materiales

- Matraces Erlenmeyer de 100 ml
- Pipetas aforadas de 1,2,5,10 ml , clase A.
- Papel filtro Watman de 11 cm de diámetro.
- Cronómetro.

Reactivos y soluciones:

Reactivos:

- Sulfato de hierro (II) heptahidratado pa. Winkler 99,9% de pureza.

Soluciones

- Solución de sulfato de Hierro (II) en medio ácido sulfúrico 0,4mol/l.
- Solución impregnante: Concentraciones iniciales a utilizar: % en peso de Fe(II) 1,925 ; 3,85%; 30 ml /g de carbón.

Procedimiento.

Se contactó 3,0 g del carbón tratado, con 90 ml de solución de sulfato de Hierro (II) 1,92 y 3,85 % p/v en solución neutra, durante 24 horas manteniendo una agitación de 70rpm y una temperatura de 25°C. Posteriormente, la masa de carbón

desorción que consistieron en dejar una masa cercana a 0,1g de muestra en agua a pH 1, 3, 7, durante 24 horas, manteniéndose en un agitador orbital a 150 rpm. Luego, por Espectrofotometría de Absorción Molecular se determinó la concentración de Hierro (II) disuelta.

Muestras

pH 1

1,92% de impregnación: masa promedio = 0,1009g
3,85% de impregnación: masa promedio = 0,1046g

pH 3

1,92% de impregnación: masa promedio = 0,1024g
3,85% de impregnación: masa promedio = 0,1028g

pH 7

1,92% de impregnación: masa promedio = 0,1025g
3,85% de impregnación: masa promedio = 0,1024g

Objetivo 5

Preparación del electrodo

Se utilizó la técnica de pasta de carbón, mezclándose carbón modificado y vaselina líquida en una proporción de 2:1, de tal manera que la masa total de mezcla fuese 0,7672g. Esta fue depositada sobre la depresión de un cilindro de teflón provisto de un orificio central, donde se introdujo un delgado cilindro de grafito para lograr el contacto eléctrico con el dispositivo metálico del electrodo Metron. Posteriormente, se eliminó el exceso de vaselina de la pasta presionando en forma circular la superficie del electrodo sobre un vidrio, hasta que este no dejara marca. De esta manera se obtuvo un electrodo de área geométrica igual a 0,79cm^2. Las soluciones electrolitos y tampones utilizados fueron preparados con agua deshionizada y purificada con luz ultravioleta. El electrolito soporte utilizado, consistió en una solución de Na_2SO_4, MercK p.a. en una concentración 0,25mol/l, y los tampones pH 1, 3, 7 y 9, se

El diseño y construcción de electrodos a partir del carbón activo funcionalizado e impregnado con Fe(II), está en desarrollo, al igual que las pruebas de degradación de fenol en sistemas acuosos (las cuales son parte de una segunda etapa del proyecto). Sin embargo se obtuvo el comportamiento electroquímico del carbón activado oxidado con peróxido de hidrógeno, donde se observó actividad de grupos funcionales carbonilos del tipo quinónicos respecto a la reducción de O_2 lo cual es de nuestro interés. La caracterización electroquímica de grupos dicetonas quinónicos en carbones activos modificados (C*PH) y su evaluación en la reducción de oxígeno, se llevó a cabo potenciodinámicamente, utilizando la técnica voltametría cíclica. Para ello, se utilizó un Potenciostato Par 273 A, una celda electroquímica convencional, con un montaje a tres electrodos, $Hg/HgSO_4$(0,650V, vs NHE) como electrodo de referencia, un espiral de Pt como electrodo auxiliar, y carbón activo modificado como electrodo de trabajo. Los voltamogramas se obtuvieron en rangos de potencial 1,0V $\leftrightarrow$-1,5V en sentido catódico, utilizando una velocidad de barrido de 20 (mV/s), a los pH antes señalados. Las experiencias en ausencia de oxígeno se realizaron, una vez desgasado el sistema con Argón durante 30 min. y, las que requirieron oxígeno, luego de haber saturado la solución con O_2 por 30min.

III. RESULTADOS.

Los resultados mostrados en Tabla 1, pone en evidencia que la distribución de grupos funcionales ácidos, no depende del tamaño de grano del carbón. Así, granos de carbón activado de tamaño malla 14x30 poseen una distribución de grupos funcionales ácidos, similar a los obtenidos en los granos de malla # 100. También, cabe destacar, que los carbones oxidados con PH (peróxido de hidrógeno) y PA (persulfato de amonio), incrementan considerablemente la cantidad de grupos ácidos en su superficie, lo cual confirma la oxidación de la superficie del carbón y la generación de grupos ácidos. En la tabla, se puede observar, además, que la oxidación con PH no modifica apreciablemente la acidez de la superficie, pues los valores obtenidos con este oxidante, son similares a los obtenidos con PA. Ello permite sugerir que PH no es capaz de oxidar la superficie ya oxidada con PA, debido a que posee un potencial de oxidación menor que PA. Sin embargo, este (PH) es de menor tamaño por lo cual puede oxidar sitios más internos que están más reducidos y eventualmente generar grupos carbonilos del tipo quinonas (tesis del autor). Por su parte, la proporción de grupos ácidos no se ve modificada con un aumento de la temperatura en el intervalo estudiado, a menos que se utilice una temperatura mayor a 250°C, pues temperaturas sobre éstas, favorecen la descomposición térmica de

Experiencias	µmoles HCO_3^{-1}/gC* (M1)	µmoles HCO_3^{-1}/gC* (M1)	µmoles HCO_3^{-1}/gC* (M1)
14x30	2038	1936	2140
malla#100	2038	1936	1936
C*PA	**2649**	**2751**	**2751**
C*PH	**2751**	**2751**	**2751**
C*1,92%Fe(II) 105	2751	2852	2751
C* 3,85%Fe(II) 105	2852	2751	2851
C*1,92%Fe(II) 200	2852	2751	2852
C*1,92%Fe(II) 200	2852	2751	2852

Tabla 1. Proporción de grupos ácidos equivalentes al gasto de agente valorante HCO_3^{-1}.

Por otra parte, con motivo de evaluar la impregnación de hierro en las muestras estudiadas, se contactó una masa conocida de ellas con una disolución acuosa a pH 7 (Tabla 2) y además se estudió la desorción de Fe (II) en solución en función del pH, ensayándose los pH 1, 3 y 7. Ello permitió confirmar la impregnación de Fe (II) en carbón activado y constatar la mínima concentración de Fe(II)/gC* que es capaz de pasar a la solución a pH 7, luego de 24 horas de contacto.

Experiencias a pH 7	(mmoles/lFe(II))/gC*	(mmoles/lFe(II))/gC*	(mmoles/lFe(II))/gC*
14x30	2,4	2,0	2,1
Malla#100	2,5	2,7	2,5
C*PA	2,8	2,7	2,6
C*PH	2,7	2,5	2,4
C*1,92%Fe(II) 105	**5,2**	**5,4**	**5,2**
C* 3,85%Fe(II) 105	**10,8**	**10,5**	**10,6**
C*1,92%Fe(II) 200	**5,3**	**5,4**	**5,6**
C*1,92%Fe(II) 200	**10,5**	**10,1**	**10,9**

Tabla 2. Concentración de Fe(II) en solución a pH 7, luego de 24 horas de contacto.

Los resultados mostrados en Tabla 2 confirman la impregnación del carbón activado con Fe(II), pues se observa un incremento de la concentración de Fe(II) en solución para los carbones tratados con Fe(II), respecto de los no tratados. También se puede observar en ella, que al incrementar el porcentaje de impregnación de Fe(II) en el tratamiento, se produce un aumento de la concentración de Fe(II) desorbido

resultados de estas experiencias se presentan en Figuras 2, 3 y 4. En figura 2, se puede observar que los carbones impregnados con 1,92% de Fe(II) no presentan una variación significativa de la concentración de Fe(II) en función del pH, pero sí cuando este es impregnado con mayores porcentajes de Fe(II). Ello sugiere que al impregnar carbón activado, con altos porcentajes de Fe(II), queda una proporción mayor de este catión en la superficie sin interaccionar con los grupos funcionales ácidos, que pasarían a la solución al aumentar el pH. En este sentido los resultados obtenidos con soluciones impregnantes 1,92% Fe(II), eventualmente daría mejores resultados que al utilizar mayores porcentajes de Fe(II) en la solución impregnante.

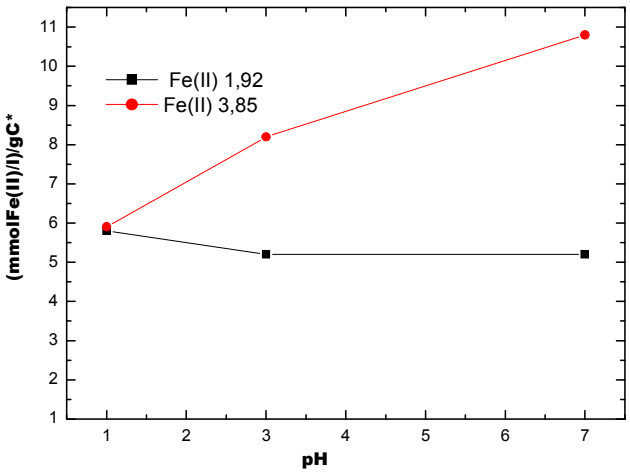


Fig 2. Variación de la concentración de Fe(II) en función del pH, para un tiempo de 24 horas de contacto.

Del mismo modo, en Figura 3, se puede observar una tendencia a disminuir la concentración de Fe(III) al incrementar el pH,, que puede explicarse por la formación de sistemas coloidales y precipitados de $Fe(OH)_3$ que quedarían atrapados en los poros del carbón, inhibiendo la disolución de este. Esta tendencia también es observada en Fig 4, donde se presenta la variación de la concentración de Fe total para los diferentes pH.

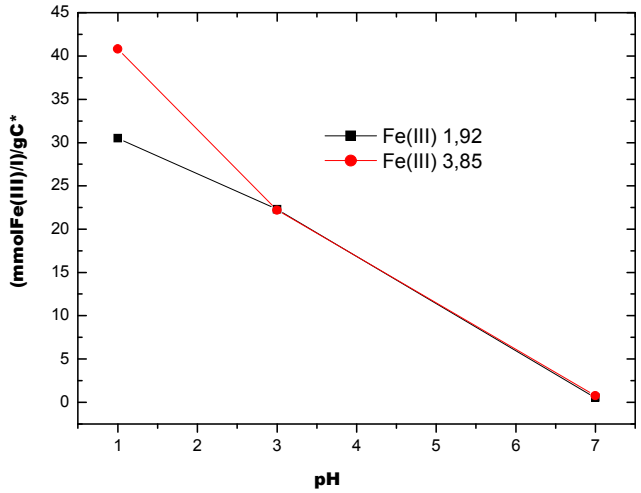


Fig 3. Variación de la concentración de Fe(III) en función del pH, para un tiempo de 24 horas de contacto.

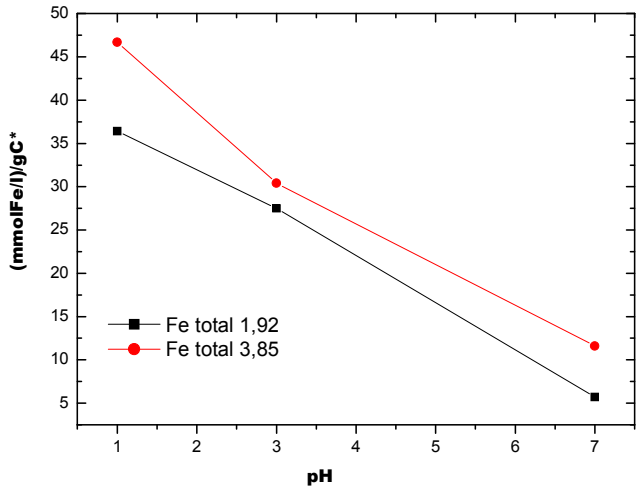


Fig 4. Variación de la concentración de Fe en función del pH, para un tiempo de 24 horas de contacto.

PARTE ELECTROQUÍMICA.

Los procesos caracterizados en los voltamogramas son los siguientes:

- **A1 :** Oxidación de hidroquinonas o especies similares radicalarias.
- **C1 :** Reducción de quinona a su forma radicalaria.
- **C2 :** Descarga de hidrógeno.
- **C3 :** Estabilización de la forma radicalaria monoprotonada.
- **C4 :** Iniciación del proceso de transferencia de electrones para la reducción de oxígeno a H_2O_2.
- **C5 :** Dismutación de radical semiquinona.
- **C6 :** estabilización del radical aniónico deprotonado (Q^{*-})

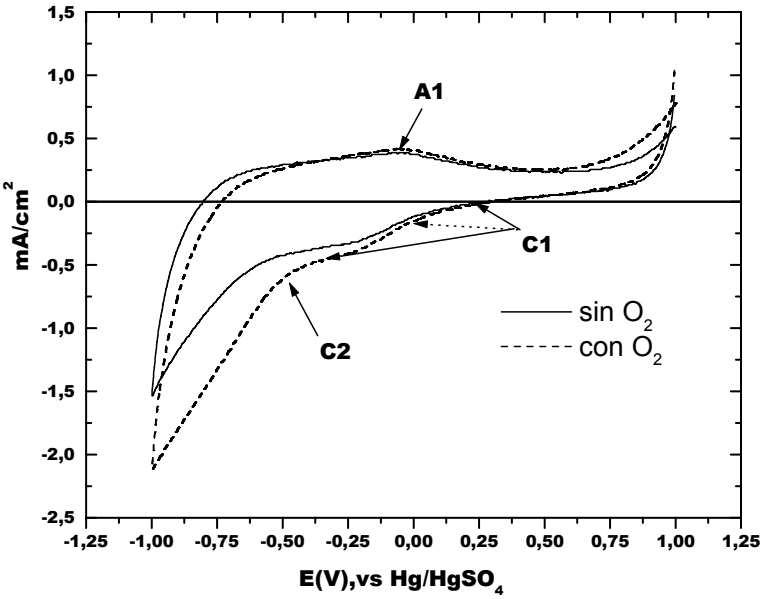


Fig 5. Voltamogramas cíclicos de C*PH con y sin O_2 a 20mV/s pH 1,15.

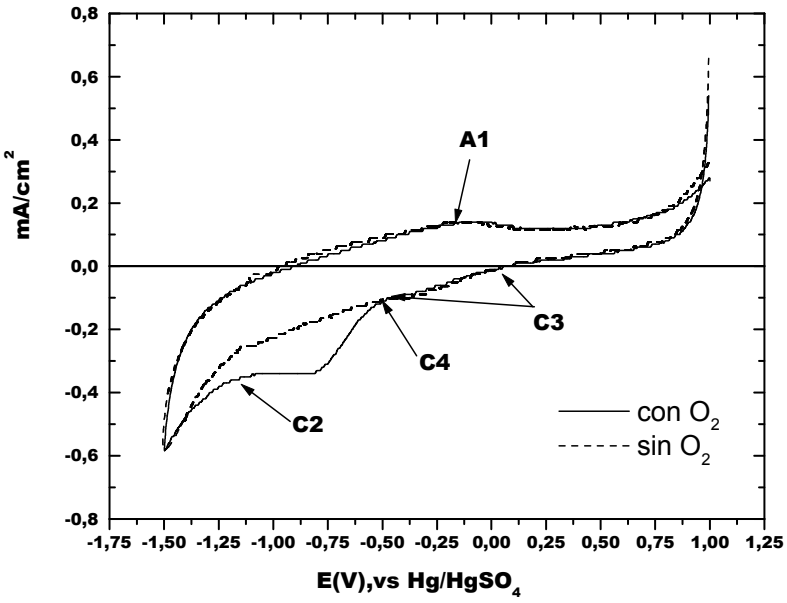
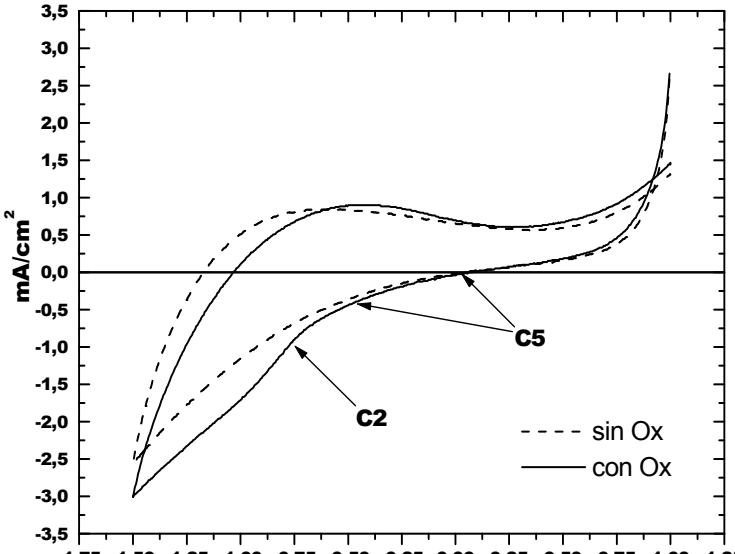


Fig 6. Voltamogramas cíclicos de C*PH con y sin O_2 a 20mV/s pH 3,38



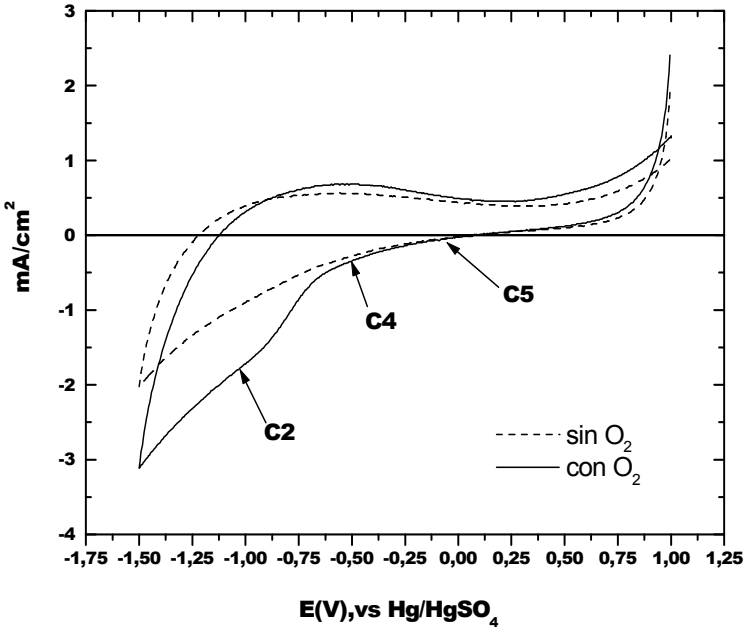


Fig 8. Voltamogramas cíclicos de C*PH con y sin O_2 a 20mV/s pH 9,05.

IV. CONCLUSIONES.

De esta primera parte del proyecto se puede concluir lo siguiente:

- La proporción de grupos ácidos en la superficie de los carbones, no dependería del tamaño de las partículas pues se obtiene una proporción similar de ellos tanto en carbones granulares como en polvo (malla #100).

- La oxidación de la superficie del carbón activado mediante PA (Persulfato de Amonio) incrementa la cantidad de grupos ácidos carboxílicos, mientras que con PH (Peróxido de hidrógeno) sólo se modifica levemente la química de la superficie. Ello confirma la elección del oxidante y el orden seguido para realizar la oxidación. En efecto, PA al tener un mayor tamaño y ser más oxidante que PH interaccionará principalmente con la zona externa de los poros del carbón,

pues valores mayores a estos generarían un exceso de Hierro en la superficie que podría inhibir la reacción de Fenton's, al formarse sistemas coloidales o precipitados en la superficie. Del mismo modo, valores de pH sobre 3, favorecerían la estabilización de la mínima concentración de hierro en solución, insuficiente para formar el precipitado pero adecuada para actuar como agente catalítico de la reacción antes señalada.

· Del mismo modo, el carbón activado impregnado de Fe(II) más adecuado para desarrollar un electrodo con potencial aplicación en procesos de descontaminación, sería el impregnado con 1,92% de Fe(II), pues su desorción en Fe(II) es mínima pero suficiente para que actúe como catalizador en la reacción de generación de radicales libres oxidantes (hidroxilos), a través de la reacción de Fenton's.

· Los resultados obtenidos por vía electroquímica confirman la hipótesis planteada al comienzo de este proyecto, ya que se obtiene actividad de grupos quinónicos en carbón oxidado con PH. Fue posible caracterizar en el electrodo construido con carbón oxidado, los procesos de:

- **A1** : Oxidación de hidroquinonas o especies similares radicalarias
- **C1** : Reducción de quinona a su forma radicalaria.
- **C2** : Descarga de hidrógeno.
- **C3** : Estabilización de la forma radicalaria monoprotonada.
- **C4** : Iniciación del proceso de transferencia de electrones para la reducción de oxígeno a H_2O_2**.**
- **C5** : Dismutación de radical semiquinona.
- **C6** : estabilización del radical aniónico deprotonado (Q^{*-})

De ellos se desprende que la electrocatálisis de reducción de O_2 a H_2O_2, depende de la forma quinónica que presenta esta, por tanto, del pH de la solución, siendo activa entre pH 3 y 9. Ello es de gran interés pues las aguas contaminadas con compuestos fenólicos que se pretende tratar mediante este sistema, presentan una acidez que está en este intervalo de pH obtenido. Cabe señalar también, que la reacción de Fenton's tiene su máxima actividad a pH cercano a 4.

CONCLUSIÓN GENERAL.

Los resultados obtenidos en esta primera etapa del proyecto, constituyen un

tados electroquímicos permiten predecir un comportamiento esperado para electrodos funcionalizados impregnados de Fe(II), los cuales en estos momentos, se encuentra en etapa de desarrollo y construcción.

Los resultados de esta primera etapa del proyecto son bastante auspiciosos. Sin embargo queda por evaluar el sistema prototipo en un afluente que tenga compuestos fenólicos disueltos. Para ello se hace necesaria una extención del proyecto, el cual permitirá completar la construcción de los electrodos de carbón activado funcionalizado e impregnado con Fe(II) y estudiar su comportamiento electroquímico, en presencia y ausencia de fenoles. Al respecto, en una primera instancia este proyecto estaba diseñado para realizarlo en tiempo de 1 año, pero fue recortado sólo a 6 meses con todo lo que ello significa. Creo que es bastante interesante llegar a concluir la segunda etapa y determinar la aplicación de esta nueva propuesta tecnológica y su eventual patentado.