

Evaluación del Peróxido de Hidrógeno en la Oxidación de Fenol con Hierro Soportado Sobre Tela de Carbón Activado

Juan C. Moreno⁽¹⁾, Víctor M. Sarria⁽¹⁾, Ángel D. Polo⁽¹⁾ y Liliana Giraldo⁽²⁾

(1) Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes, Carrera 1 No. 18 A10, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría. (e-mail: jumoreno@uniandes.edu.co)

(2) Facultad de Ciencias, Departamento Química, Universidad Nacional-sede Bogotá, Carrera 30 Calle 45, Ciudad Universitaria, Bogotá-Colombia

Resumen

Se estudia el empleo de una tela de carbón activado comercial, un carbón activado americano y un carbón activado químicamente con KOH, para obtener un material como soporte catalítico mediante impregnación de hierro en solución, para la degradación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno (degradación Fenton). La oxidación se realizó a 42°C, pH entre 2.0-2.5, a presión atmosférica, una concentración inicial de fenol de 0.01064M y 0.89M de H₂O₂. Se logra una relación de impregnación de 1,39g Fe/gCA sobre la tela de carbón activado. Durante la oxidación del fenol, se siguió el consumo de H₂O₂, como una medición indirecta de la cinética alcanzándose una concentración mínima de 0.002M de H₂O₂ por la tela y por el carbón activado americano. El trabajo muestra que la tela de carbón activado como soporte catalítico en la descomposición de fenol es aceptable y competitiva con otros materiales porosos convencionales.

Palabras claves: tela de carbón activado, soporte catalítico, oxidación de fenol, reacción Fenton

Evaluation of the Hydrogen Peroxide in the Oxidation of Phenol with Iron Supported on Activated Carbon Cloth

Abstract

This study presents the generation and evaluation of three different materials containing activated carbon and iron for the heterogeneous Fenton degradation of phenol. Three different materials: (i) commercial cloth containing activated carbon, and (ii) pellet activated carbon and (iii) a chemically activated carbon with KOH, were explored to support iron by means of impregnation. These three materials were used for the catalytic degradation of phenol with H₂O₂. The oxidation was performed at 42°C, pH between 2.0-2.5, atmospheric pressure, an initial phenol concentration of 0.01064M and H₂O₂ 0.89M. A relation of impregnation of 1.39gFe/gAC is obtained on the activated carbon cloth. During the oxidation of phenol, the disappearance of the H₂O₂ was followed as an indirect indication of the kinetics, reaching a minimal concentration of 0.002M of H₂O₂ by the cloth and the pellet activated carbon. The study shows that the use of cloth activated carbon as catalytic support for the decomposition of phenol is competitive with other conventional porous materials.

Keywords: cloth activated carbon, catalytic support, phenol oxidation, Fenton reaction

INTRODUCCIÓN

La oxidación catalítica de compuestos orgánicos biorecalcitrantes es una técnica viable empleada para la descontaminación de aguas residuales. Una de las técnicas más utilizadas es el sistema Fenton. Este sistema consiste en una mezcla de hierro y agua oxigenada que, en fase homogénea, reacciona formando radicales hidroxilo HO \cdot . Este radical libre tiene un fuerte poder de oxidación y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en medio ácido (Esplugas, 2002; Pignatello, 2006).

En la última década se han empleado diversos materiales porosos para soportar el hierro y de esta manera favorecer la formación de radicales hidroxilos y evitar el sacrificio del catalizador tal como se menciona en la literatura (Lucking, 1998; Wang, 2005; Guélou, 2003; Quintanilla, 2005; Das, 2004).

En este estudio se evalúa el uso de una tela de carbón activado comercial impregnada con hierro como posible soporte catalítico, aplicado en la degradación de fenol asistida con peróxido de hidrógeno. Igualmente se compara su rendimiento con otros carbones activados utilizados en el mismo proceso y posteriormente se determina la factibilidad del empleo de la misma como soporte catalítico en procesos de oxidación.

METODOLOGIA

El material precursor utilizado en el desarrollo del material es el siguiente:

- Carbón activado con KOH (mineral Manto AGR-Cesar).
- Carbón activado peletizado (comercial-mineral).
- Tela activada comercial Zorflex A (Inglesa).

1. La muestra de carbón activado granular (Manto AGR) de origen mineral (bituminoso) fue activado químicamente con KOH empleando un tiempo de impregnación de 15 horas a temperatura controlada. Se utilizó una relación en peso de carbón 1:2 con respecto a la cantidad de KOH, luego se realizó el secado de este a una temperatura de 120°C hasta lograr un peso constante y posteriormente se realizó el proceso de carbonización de la muestra impregnada a

una temperatura de 900°C por un tiempo de 1 hora y un flujo de 200mL/min de N $_2$; empleando un reactor de cuarzo a una velocidad de calentamiento de 15°C/min.

2. La muestra de carbón activado peletizado es un carbón comercial de origen mineral obtenido desde un carbón bituminoso.

3. La tela de carbón activado Zorflex tipo A es una tela comercializada por la industria inglesa Zorflex. Esta tela es utilizada en la indumentaria del ejército inglés para la protección contra compuestos tóxicos.

La caracterización de los soportes catalíticos se realiza mediante la obtención de las isothermas de adsorción de N $_2$ a 77K de cada soporte catalítico. Para ello se necesita como tratamiento previo desgasificar cada uno de estos hasta una temperatura de 250°C para la tela activada y 300°C para los carbones activados, a través del uso del Sortómetro Autosorb-3B.

El área superficial se deduce de las isothermas de adsorción de N $_2$ a 77K, empleando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en un rango comprendido de presiones relativas entre 0.05 y 0.35. Para la determinación del volumen y la distribución de poro, la técnica empleada fue el método DR (Dubinin Radushkevich), (Levenspiel, 1996; Rodríguez F. 1996).

Tratamiento previo del material

Se consideró como tratamiento previo a la impregnación de hierro, realizar una desmineralización y posteriormente una sulfonación de los carbones activados de origen mineral para favorecer aún más la impregnación de hierro en la matriz carbonosa (Lucking, 1998; Quintanilla, 2005). Los materiales precursores utilizados para realizar este procedimiento fueron los siguientes:

- Carbón activado peletizado (comercial).
- Carbón activado con KOH (granular).

La desmineralización o lixiviación de las dos muestras de carbón activado se llevó a cabo con HCl 5N a 18°C durante 24 horas con el objetivo de remover los cationes metálicos de los carboxilatos en la estructura carbonosa. Se utilizó una relación de 5mL HCl (5N)/1g

carbón activado, la cantidad de carbón activado con KOH utilizada, fue de 1g mientras que el comercial peletizado fue de 10g.

Una vez realizada la desmineralización con HCl, se sulfonan las muestras para mejorar la capacidad receptora del hierro en la superficie carbonosa, como también dar mayor disponibilidad de interacción sobre los grupos funcionales en la trayectoria de la catálisis implicada. Para ello se empleó H₂SO₄ concentrado al 96% a 18°C durante 1 hora con una relación de 5mL H₂SO₄ (96%)/ 1g carbón activado, la cantidad de carbón activado con KOH utilizada fue de 1g, mientras que para el comercial peletizado fue de 10g manteniéndose así la misma cantidad y el mismo tipo de muestra empleada en el proceso anterior. Posteriormente las muestras se lavaron con agua destilada manteniendo el pH ácido y finalmente se filtraron y se pesaron para proceder a disponer de ellas en el siguiente proceso de impregnación de hierro.

Impregnación con hierro

Las muestras previamente desmineralizadas y sulfonadas se impregnaron con hierro a través del contacto con una disolución al 20% en peso de FeSO₄·7H₂O durante 5 días a 18°C. El pH fue ajustado entre 2.0 y 2.8 mediante una solución de H₂SO₄ 0.50M para así mantener el hierro en solución evitando la precipitación de este. La disolución fue realizada en frascos de ámbar para evitar la exposición a la luz en la solución y así evitar las posibles reacciones de foto-Fenton. De igual manera se procedió a impregnar con hierro la tela activada comercial inglesa (Zorflex A).

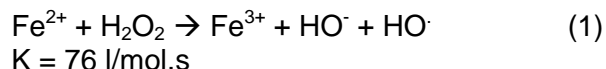
Se realizó una curva de calibración de Fe⁺² mediante espectrometría UV-VIS, a una longitud de onda de 510 nm para determinar la concentración de hierro en solución mediante el análisis de la solución precursora, llevándola a dilución empleando una solución 2·10⁻³M de 1,10-fenantrolina (Fortune, et. Al 1938), una solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10%, una solución 0.1 M de acetato de sodio y H₂SO₄ concentrado.

Oxidación catalítica de fenol

Se evaluó el efecto catalítico de los carbones activados empleados considerando la

impregnación de hierro sobre la estructura carbonosa, en presencia de peróxido de hidrógeno. La tabla 1 presenta las cantidades utilizadas de cada uno de los carbones activados empleados. Los experimentos de degradación se realizan usando 50 ml de una solución de fenol 0.01064 M en frascos de ámbar depositados en un baño termostático para el control de la temperatura de operación (42°C). El pH se ajusta entre 2.0 y 2.5, con una solución 0.5 M de H₂SO₄, y se trabajó a presión atmosférica. Se agrega simultáneamente a cada muestra 5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% grado analítico en los diferentes frascos ámbar que contienen la solución de fenol. Muestras de 0.5 mL de solución fueron tomadas en el transcurso de la oxidación hasta completar un tiempo de reacción de 5 horas.

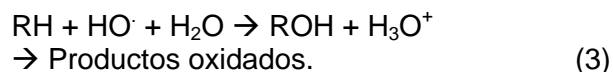
Diversos estudios (Lucking, 1998; Wang, 2005; Guélou, 2003; Quintanilla, 2005; Sánchez., 2001; Carreño y Rovira 2003; García., 2005) han demostrado que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas son capaces de oxidar la materia orgánica y esto debido a la formación de radicales HO· generados por la reacción (1):



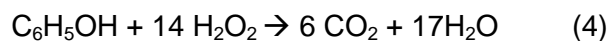
Los radicales HO· pueden reaccionar luego por dos vías: la oxidación de Fe(II) de acuerdo a la reacción (2) (reacción improductiva):



Y a través del ataque a la materia orgánica (3):



A pH adecuados (entre 2 y 4), el proceso es potencialmente útil para degradar contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO·. La ecuación de la reacción auto catalítica completa de la oxidación del fenol con H₂O₂ se observa en la reacción (4):



La concentración de H₂O₂ es analizada por titulaciones yodo métricas con KI, empleando 0.10 N Na₂S₂O₃ como agente reductor.

La ecuación general para representar la cinética de las reacciones catalizadas por superficies esta dada por la reacción (5):

$$-r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = kC_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (5)$$

Donde r es la velocidad de reacción y k es la constante cinética de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados de la caracterización textural por adsorción de N_2 a 77K del material precursor previo a la impregnación de hierro se encuentra en la tabla 2, donde se observa que los diferentes materiales de partida poseen características texturales similares.

De aquí la validez del material para comparar la competitividad de estos en igualdad de condiciones para el desarrollo de la oxidación catalítica de fenol asistida con peróxido de hidrogeno.

La tabla 3 muestra la cantidad de hierro que se logró impregnar sobre cada una de las series de muestras de carbón activado. Esta se calcula con respecto a la diferencia entre la cantidad nominal de hierro adicionado en la solución precursora con la cantidad residual de hierro en la solución después de un tiempo de contacto con las muestras de carbón activado. Esta cantidad varía de acuerdo al tipo de material precursor utilizado como también al tratamiento de este antes del proceso impregnación con hierro.

Tabla 1: Tipo de material utilizado, la serie de muestra y la cantidad utilizada.

Tipo de muestra	Serie	Cantidad [g]
a. Carbón activado comercial pelatizado (desmineralizado-sulfonado-impregnado con hierro)	CAP_DS/Fe	3,602
b. Tela activada comercial "Zorflex A" (impregnada con hierro)	TZ_A/Fe	0,858
c. Carbón activado químicamente con KOH (desmineralizado-sulfonado-impregnado con hierro)	CAQ-KDS/Fe	0,536

El máximo porcentaje de impregnación de hierro se logró en el carbón mineral activado químicamente con KOH (Manto AGR), comparado con las demás muestras. Se podría interpretar este resultado como el papel que tendría la superficie de cada uno de estos materiales frente a la capacidad de recepción del hierro en su superficie además de la influencia de la textura porosa.

El tratamiento previo de desmineralización y sulfonación realizado sobre los carbones activados de origen mineral favorece el hecho de que se deposite más hierro sobre la matriz carbonosa. Sin embargo, no se puede asegurar directamente la disponibilidad de todo este hierro para generar la catálisis en la oxidación del fenol, porque algunas trazas podrían haberse fijado en la matriz carbonosa mediante fuertes asociaciones.

La figura 1 presenta los cambios de concentración del H_2O_2 durante la oxidación catalítica. Esta cinética es un indicativo de la actividad catalítica de las series de muestras de

carbones activados, en la reacción de oxidación de fenol, comparadas con la reacción auto-catalítica entre el fenol y el peróxido en los niveles de concentración de operación. Se observa una tendencia sistemática hacia la disminución de la concentración del H_2O_2 en las primeras 3 horas de tiempo de reacción promovida por el efecto catalítico que generan los sólidos empleados en dicha reacción. Niveles de concentraciones bajas de H_2O_2 son alcanzados por las muestras en un tiempo de reacción de 5 horas.

Las muestras que alcanzaron el más bajo nivel de concentración de H_2O_2 ($2.00 \cdot 10^{-3}$ M) fueron la tela activada impregnada y el carbón activado comercial pelatizado impregnados con hierro, donde la modificación de este último sólido, favoreció tanto el depósito de hierro disponible para la reacción en la superficie, como también al desempeño de la superficie específica en el desarrollo de la catálisis.

Tabla 2: Caracterización de la estructura porosa del material precursor

SOPORTE CATALITICO	Volumen		Volumen Total P/Po=0.94 (cm ³ /g)	Diámetro promedio poro (nm)	% Microporos
	Área BET (m ² /g)	Microporos DR (cm ³ /g)			
TZ_A (Zorflex A)	695	0,345	0,392	2,252	88
CAP (comercial)	786	0.413	0.493	2.505	84
CAQ (Manto AGR)	799	0,414	0,456	2,285	90

Tabla 3: Cantidad de hierro impregnado.

SERIE	Diferencia de Hierro entre la solución patrón y la restante	Cantidad Carbón activado		% Impregnado
	[g]	[g]	gFe / g CA	
CAP_DS/Fe	0,564	3,601	0,157	13
TZ_A/Fe	1,189	0,858	1,386	58
CAQ-KDS/Fe	1.495	0.536	2,786	74

Todos los carbones activados incluyendo la tela activada promueven la actividad catalítica ambiente iónico, a la superficie química modificada en la sulfonación, como también al hierro que se encuentra entre los sitios interlaminares haciendo parte de la estructura original de los sólidos porosos de origen mineral.

De acuerdo a los resultados obtenidos es probable la factibilidad del uso y el buen desempeño de manera competitiva de la tela activada comercial impregnada con hierro (TZ_A/ Fe) como soporte catalítico en la descomposición de fenol frente a otros sólidos porosos convencionales.

Sin embargo, la evaluación de la reutilización de la tela (TZ_A/Fe-R) en la oxidación manifiesta una disminución en la actividad catalítica reflejada en el nivel de concentración de H₂O₂ alcanzado.

El tiempo en la disminución de concentración del peróxido de hidrogeno en la reacción auto catalítica con el fenol oscila entre 1 a 2 horas, tal como se muestra en la figura 1; más adelante el cambio alcanzando de los niveles de concentración es prácticamente constante, obteniéndose mediante este ensayo una disminución de concentración de H₂O₂ comprendida en el rango alcanzado con respecto a los demás ensayos.

En la tabla 4 se reportan los ordenes de reacción y los coeficientes cinéticos correspondientes para cada ensayo; de aquí que se observa que la mayor parte de los datos de las reacciones catalizadas pueden

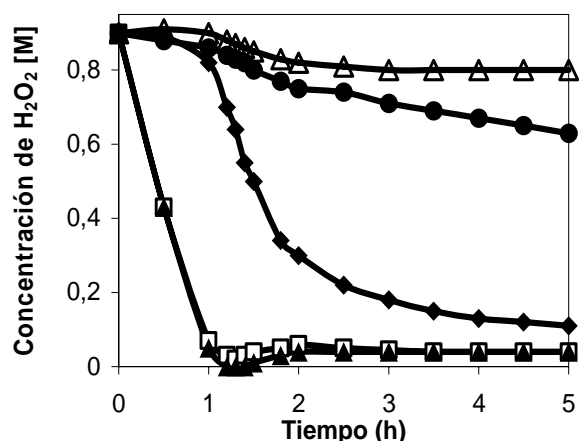


Fig1: Evolución de la concentración del H₂O₂ durante la oxidación catalítica. (—□—CAP DS/Fe —▲—TZ A/Fe —△—Fenol-H₂O₂ —◆—CAQ-KDS/Fe —●—TZ A/Fe-R).

ajustarse en función del tiempo de contacto mediante expresiones de velocidad de primero, segundo y tercer orden, relativamente simples de acuerdo al hecho que se haya limitado a la elección de una expresión de velocidad entre las múltiples expresiones más complicadas deducidas de los mecanismos teóricos. Partiendo de las determinaciones de adsorción, se sabe que una elevación en la presión origina un incremento en la cantidad de sustancias adsorbidas; por consiguiente, si la adsorción pudiera ser la etapa que controla la velocidad, un aumento en la concentración del reactante pudo originar un aumento en la velocidad de reacción. Ahora si el factor determinante fuese la reacción química se podría pensar en la posibilidad de aumentar la concentración de fenol o disminuir la concentración de H₂O₂

de acuerdo a lo planteado por el mecanismo de doble centro para la reacción $A + B \rightarrow$ productos, para favorecer aún más la velocidad de reacción (5).

Los resultados de la catálisis asistida por la tela activada en la degradación del fenol brinda la posibilidad de optimizar el proceso de oxidación a través de la modificación de la cantidad de hierro impregnado, la variación en las condiciones de operación tales como la

temperatura y la presión, así como también la variación de la concentración de peróxido a utilizar y de esta manera establecer el mecanismo que mejor represente la velocidad de reacción.

Esto podría llevar a una disminución en el uso de la cantidad de reactivos, lo que generaría una factibilidad en aplicaciones a escala industrial.

Tabla 4: Orden de reacción con respecto al H_2O_2 en los ensayos.

SERIE	Orden de reacción		K cinética
	Método Integral	R ²	
CAP_DS/Fe	1	0.989	0.229 min ⁻¹
TZ_A/Fe	1	0.992	0.188 min ⁻¹
CAQ-KDS/Fe	3	0.977	10.96 min ⁻¹ (molL ⁻¹) ⁻²
Fenol + H ₂ O ₂	2	0.881	0.014 min ⁻¹ mol ⁻¹ L
TZ_A/Fe-R	1	0.999	0.110 min ⁻¹

CONCLUSIONES

La impregnación de hierro mediante una disolución saturada al 20% en peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ sobre la superficie de la tela de carbón activado afecta positivamente la de la cinética en la evolución del H_2O_2 . El uso de la tela activada como soporte catalítico en la oxidación de fenol resultó ser positivo y competitivo ante otros materiales porosos empleados bajo las mismas condiciones. Este a su vez brinda la opción de ser empleado para otras aplicaciones catalíticas como soporte.

REFERENCIAS

Das, D, Gaur, V, Verma, N, Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon* 42, 2949-2962 (2004).

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36(4): 1034-1042. (2002)

Fortune, W. B. and Mellon, M. G., Determination of iron with O-phenanthroline. A spectrophotometric study. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10, 60-64 (1938).

Guélou, E, Barrault, J, Fournier, J, Tatibouët, J. M., Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 1-8 (2003).

Levenspiel, Octave, Ingeniería de las reacciones químicas. 2^a Edición, 505-513, Reverté, Barcelona, (1996).

Lucking, F, Koser, H, Jank, M and Ritter, A, Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Wat. Res.* 32(9), 2607-2614 (1998).

Pignatello, J. J., Oliveros, E. and Mackay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 36: 1-84. (2006)

Quintanilla, A, Casas, J. A, Zazo, J. A, Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J, We air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst., *Applied Catalysis B: Environ.*, 62 115-120, (2005).

Rodríguez R, Francisco. Marsh, H., Sciences of Carbons Materials, Publicaciones Univ. de Alicante. España, 345-367, (1996).

Rodríguez Reinoso, F, Pastor, A. C., Marsh, H, Martínez, M. A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes, *Carbon*, 38(3), 379-395, (2003).

Wang, A, Qu, J, Ru, J, Liu, H, Ge, J, Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode, *Dyes and pigments.* 45, 227-233, (2005).