

CARBON ACTIVADO PROCEDENTE DE CARBON MINERAL IMPREGNADO CON DIOXIDO DE TITANIO SOPORTADO EN FIBRA TEXTIL PARA LA REDUCCION DE FENOL ACUOSO

Andrea del Pilar Villa Jamaica¹, Juan Manuel Barraza², Cesar Augusto Quiñones³

¹ Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, andrea.villa@correounivalle.edu.co, ² Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, juan.barraza@correounivalle.edu.co, ³ Universidad de América, porfecesarq@hotmail.com

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el funcionamiento de fibras textiles modificadas con Carbón Activado (CA) tipo grafito procedente de carbón mineral dopado con Dióxido de titano (TiO_2), en la degradación de fenol como contaminante tóxico presente en agua. Se utilizó el método agente ligante para el soporte de estos materiales. Las muestras obtenidas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para la degradación de fenol se construyó un sistema de remoción, compuesto por materiales PET y LED en la región visible del espectro electromagnético, una fibra textil modificada con TiO_2/CA y una solución de fenol de 7ppm. Con este sistema se logró la remoción de fenol del 62% en 2 horas, indicando que el uso de carbón activado extraído de minas es un precursor fundamental en la remoción de moléculas complejas como el fenol, demostrando así que involucrar este tipo de carbón en los procesos fotocatalíticos mejora considerablemente el funcionamiento del sistema en cuanto a tiempo y disminución de la concentración del contaminante.

Palabras clave: Dióxido de titanio. Carbón activado. Carbón mineral. Fibras textiles. Fenol. Sistema de remoción

Abstract

In this investigation it was evaluated the performance of textile fibers having Graphite Activated Carbon (AC) from mineral coal impregnated with TiO_2 to degrade phenol as toxic contaminant in water. The binder agent method for supporting those materials was used. The obtained samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). For the degradation of phenol removal, a system of PET and LED materials in the visible region of the electromagnetic spectrum, a modified textile fiber with TiO_2/AC and a solution of phenol 7ppm was built. Phenol removal percentage of 62% at 2 hours was achieved, indicating that the use of activated carbon extracted from mines is a fundamental precursor in the elimination of complex molecules such as phenol, demonstrating that to involve this type of coal in the photocatalytic processes considerably improves the functioning of the system as a time and the decrease of Concentration of the contaminant.

Key-words: Titanium dioxide. Activated carbon. Mineral Coal. Textile fibers. Phenol. Removal system

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua se ha convertido en uno de los aspectos de mayor trascendencia por sus implicaciones directas sobre la vida del planeta. Las aguas residuales generadas por la industria química contienen grandes cantidades de contaminantes orgánicos e inorgánicos R. Kavitha (2014), entre ellos el fenol, que además de ser uno de los agentes más peligrosos para el ser humano, también genera cambios importantes en el agua que lo contiene,

pues inhibe fuertemente el tratamiento biológico en la degradación de pequeñas moléculas inorgánicas mediante el uso de métodos convencionales Zhang, González (2013).

En la actualidad, algunas empresas colombianas diseñan y construyen plantas de tratamiento con la capacidad de tratar toda clase de aguas residuales Radetic (2013). Sin embargo, debido a la alta

concentración del fenol que se presenta al final del proceso, hace que la eficacia de estos métodos disminuya, y por lo tanto que la contaminación persista Silva (2013).

Para mitigar este problema se usa la fotocatalisis heterogénea, un proceso que utiliza un semiconductor como catalizador que al estar en presencia de radiación visible o ultravioleta da lugar a reacciones de óxido-reducción las cuales provocan la remoción de dichos contaminantes, mejorando así las propiedades del agua. El catalizador empleado con mayor frecuencia lo representa el TiO_2 , dado no es tóxico, es de fácil acceso, bajo costo y presenta alta actividad fotocatalítica, Asilturk (2012). Sin embargo, uno de los problemas que presenta al momento de degradar contaminantes es el uso de radiación ultravioleta Largo (2013),, siendo ésta la causa del desarrollo de mutaciones en el ser humano. Es por ello que se opta por modificar dicho semiconductor con otros materiales.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el funcionamiento de fibras textiles conteniendo carbón activado procedente de carbón mineral dopado con TiO_2 en la degradación de fenol como contaminante tóxico presente en agua utilizando el método agente ligante para el soporte de estos materiales.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

Se utilizó TiO_2 tipo Degusa P25 el cual fue suministrado por la empresa DUPONT S.A. El carbón activado tipo grafito, se preparó a partir de carbón mineral el cual fue suministrado por SERVICIO GEOLÓGICO COLOMBIANO. Se utilizaron aproximadamente 50g de carbón mineral para producir 10g de carbón activado. Como soporte de dichos materiales se utilizó una fibra textil de 15 x 10 cm tipo lino-poliéster suministrada por Coltejer Colombia.

2.2 MÉTODOS

Se utilizó carbón mineral como fuente de carbono. Se realizó un procedimiento de activación por tratamiento térmico utilizando una corriente de CO_2

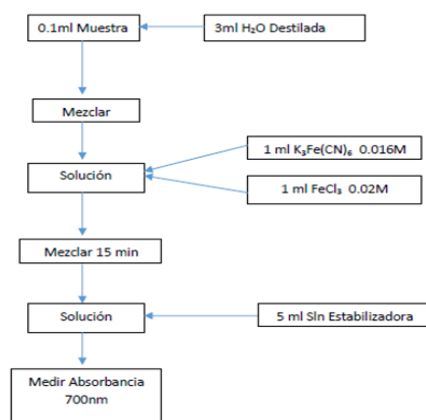
con el fin de ampliar el área superficial de los poros del CA. Se modificó el tiempo y la temperatura de calcinación para comprobar la capacidad de adsorción del carbón activado resultante sobre el fenol. Se escogió Azul de Metileno (AM) como referencia y se realizaron pruebas de adsorción con CA en suspensión.

La fibra textil modificada con TiO_2 y AC se usó en pruebas de adsorción y degradación de fenol, con el fin de evaluar el proceso de remoción del fenol en solución.

Para realizar un seguimiento detallado de la variación de la concentración de fenol respecto al tiempo se realizaron 3 procedimientos:

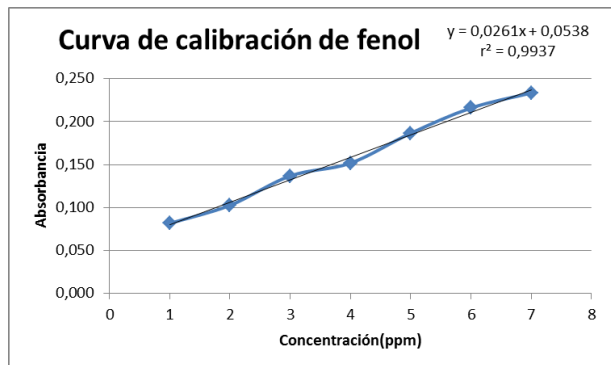
- Se utilizó un método de cuantificación colorimétrico llamado azul de Prusia Isaza (2005), debido a que una solución únicamente con fenol es incolora y no registra lecturas de absorbancia. La Figura 1 muestra el procedimiento de cuantificación de fenol.

Figura 1 - Método Azul de Prusia



- Se realizó una curva de calibración con ayuda de medidas de absorbancia (registradas por un espectrofotómetro marca LAMOTTE SMART). La Figura 2 muestra la curva de calibración de fenol a 690nm utilizando como blanco una solución sin contaminante.

Figura 2 - Curva de calibración de fenol.



- c) Se realizaron pruebas de adsorción de fenol, con el fin de evaluar la influencia de la fibra textil en el proceso de remoción de este contaminante en agua. Esta prueba se realizó en ausencia de radiación UV y sin agitación, además de pruebas de degradación para evaluar la disminución de la concentración de fenol respecto al tiempo. Estas pruebas se realizaron con concentraciones de 7 y 8 ppm en presencia de radiación UV y con agitación.

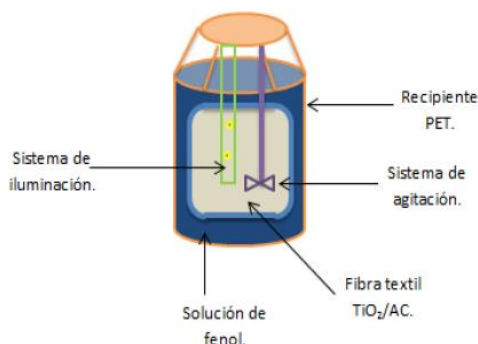
2.3. CARACTERIZACIÓN POR MEB

La morfología de la fibra textil modificada se evaluó con la técnica MEB con ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Con este análisis se logró identificar la manera como se ubicó el TiO_2 y CA al soportarlos en la fibra.

2.4 SISTEMA DE DEGRADACIÓN DE FENOL

La figura 3 muestra el montaje general del sistema de remoción de fenol en agua.

Figura 3 - Sistema de remoción de fenol



2.5

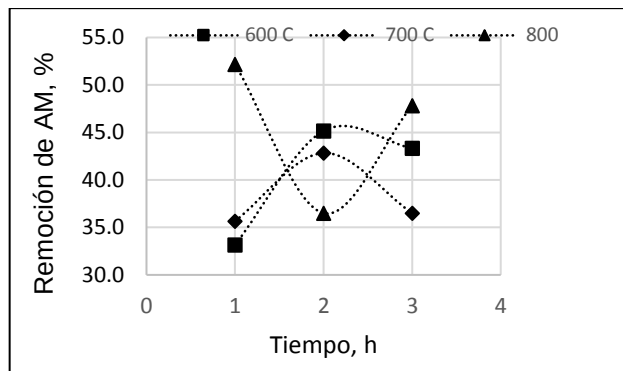
Después de construir el sistema de remoción en el que se adecuó la fibra textil modificada, se realizaron degradaciones de fenol debido a que es el contaminante de estudio. Se escogió una solución que se encuentra en el rango de concentraciones de la curva de calibración. Se evaluó la variación de la concentración de fenol respecto al tiempo. Esto se realizó en condiciones de radiación visible y agitación con el fin de verificar si la fibra textil modificada y el sistema de remoción sirven como medio de degradación de un contaminante.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 PRUEBAS PRELIMINARES DE ADSORCION CON AM

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos para las pruebas preliminares de adsorción de AC. Se escogió como concentración inicial 6ppm de azul de metileno en ausencia de radiación UV.

Figura 4 – Remoción de azul de metileno en CA en función del tiempo y temperatura de calcinación



Se observa que la remoción de AM se afecta con el tiempo y la temperatura de calcinación. A las temperaturas de 600 y 700 C existe tendencia a incrementarse la adsorción de AM entre 1 y 2 horas. Sin embargo, a las 3 horas de adsorción hay tendencia a decrecer. En el caso de la temperatura de 800 C ocurrió un comportamiento contrario a lo observado a las temperaturas de 600 y 700 C. Estas pruebas preliminares con AM presuponen que el CA podría funcionar con soluciones de fenol en menor o mayor grado.

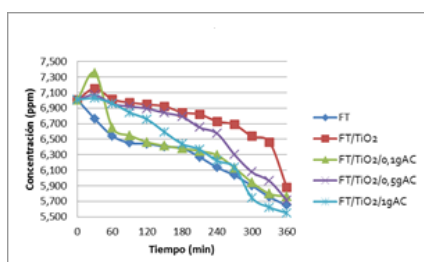
3.2 ADSORCION DE FENOL USANDO FIBRA TEXTIL MODIFICADA EN PRESENCIA DE RADIACIÓN UV

En estas pruebas se utilizó una solución de 7 ppm y varios adsorbatos: fibra textil sola, fibra textil con TiO_2 y fibra textil con TiO_2/CA . El último sistema contiene 0.1, 0.5 y 1.0 g de CA. Estos procesos de adsorción se realizaron en ausencia de radiación UV y sin agitación.

En la Figura 5 se presentan los resultados de concentración de fenol en función del tiempo de adsorción usando los diferentes adsorbatos. Se encontró que en general para las 6 horas de adsorción de equilibrio, la concentración de fenol disminuyó de 7 a 5.5ppm, es decir una remoción de fenol de 21.4%.

A cualquier tiempo de adsorción, la fibra textil sola sin modificar produjo las mejores reducciones de fenol, allí se evidencia claramente que el carbón mineral es un buen precursor de carbón activado, ya que disminuye dicha concentración de manera significativa debido a que en el proceso de activación se genera una gran cantidad de mesoporos los cuales permiten el ingreso de las moléculas de fenol presentes en la solución. Sin embargo, el fenol en la fibra textil sola se desorbe fácilmente y no logra degradarse. Se observó también que a bajos tiempos de adsorción la menor cantidad de CA utilizado en la fibra textil con TiO_2 produjo las mejores adsorciones de fenol. De los anteriores resultados se asume que la presencia de CA la fibra textil genera buenos resultados en cuanto a la adsorción del contaminante, y que el TiO_2 permite una buena degradación del fenol adsorbido con ayuda de radiación UV con agitación.

Figura 5 - Adsorción de fenol con diferentes adsorbatos en ausencia de radiación UV



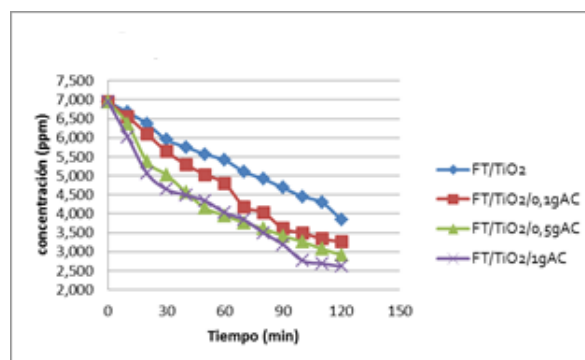
3.3 ADSORCION DE FENOL USANDO FIBRA TEXTIL MODIFICADA EN PRESENCIA DE RADIACIÓN UV

Para este proceso se utilizó una concentración de fenol de 7ppm y adsorbatos de fibra textil con TiO_2 y fibra textil con TiO_2/CA con diferentes cantidades de CA, en presencia de radiación UV y agitación.

La Figura 6 muestra que el uso de radiación UV produjo menores concentraciones de equilibrio en comparación con el usado en ausencia de radiación UV. La concentración de fenol se redujo de 7 a 2.5ppm, es decir una remoción de fenol de 64.3%.

Al analizar la presencia de CA en la fibra textil se muestra que para todos los tiempos de adsorción una mayor presencia de CA impregnado reduce ampliamente la concentración de fenol en las soluciones, y al momento de utilizar radiación ultravioleta el TiO_2 logra degradar dicho contaminante, debido a que las moléculas de fenol se encuentran más cerca gracias a la acción del carbón activado.

Figura 6 - Degradación de fenol con diferentes adsorbatos en presencia de radiación UV



En el proceso de degradación de fenol ocurren 3 fenómenos importantes: 1) adsorción del contaminante por parte del CA, 2) adsorción de la fibra textil al encontrarse en medio acuoso y 3) degradación del contaminante por parte del TiO_2 .

En este proceso se observa como una fibra textil que ha sido modificada con TiO_2/CA , es capaz de degradar un contaminante tan complejo como lo es fenol. Esto fue posible a causa de que la modificación permite que en el TiO_2 se reduzca el *band gap*, y de esta manera se logra que el proceso de degradación se genere con fotones emitidos por una fuente de radiación visible.

Por otro lado, el uso de este material adsorbente, permite que el contaminante a degradar logre el mayor contacto posible con el catalizador, así el proceso de adsorción en la superficie del TiO_2 se desarrolle de una manera más eficaz, y la degradación se produzca en menor tiempo.

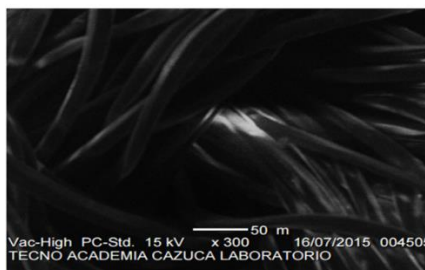
El cambio en el tipo de radiación del sistema, se realizó con el fin de que este no genere condiciones peligrosas para el ser humano, debido a que la radiación UV emite fotones que causan alteraciones en las células del ser humano, generando enfermedades como quemaduras en los tejidos y daños en los ojos.

3.4 ANALISIS DE ADSORBATOS POR MEB

Después de soportar TiO_2 y CA sobre la fibra textil tipo lino, la organización de estos materiales sobre la fibra textil se analizó usando MEB. En la Figura 7 se muestran fotografías de la fibra textil sin modificar, modificada con TiO_2 y modificada con TiO_2 y AC.

Figura 7 – MEB de A) Fibra textil sin modificar. B) Modificada con TiO_2 C) Modificada con TiO_2/CA

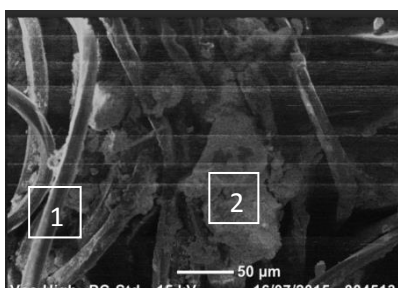
A)



B)



C)



Al analizar la fibra textil lino poliéster sin modificar (Figura 3A), se observa que los filamentos o hebras que componen los hilos se encuentran fuertemente agrupados. Estos filamentos no presentan aglomeraciones en su superficie, lo cual muestra que se encuentran libres de impurezas y que no han sido sometidos a tratamientos químicos para el soporte de materiales.

Al modificar la fibra textil con TiO_2 (Figura 3B), se observa que en la mayoría de filamentos se encuentran aglomeraciones amorfas en su superficie. Estas aglomeraciones se componen de partículas en forma de esferas fuertemente soportadas. Además, se evidencia uniformidad que presenta el catalizador en la superficie, ya que en varias partes del filamento se encuentran partículas soportadas. Sin embargo, se observa que TiO_2 se adhiere a los hilos de la fibra textil, confirmando que la impregnación por agente ligante, es un método eficaz para el soporte de TiO_2 en lino poliéster.

Al adicionar CA en la fibra textil modificada con TiO_2 (Figura 3C), se observan partículas en su mayoría redondas y huecas. Esto se debe a que el grafito al transformarse en CA cambia su estructura reduciendo el número de carbonos y aumentando su capacidad de adsorción haciendo que su estructura geométrica sea hueca. A 50 μm se muestra claramente que el carbón activado se adhiere de la siguiente manera:

- A. Directamente a los filamentos (posición 1), donde ocurre un proceso de remoción de contaminantes con fenómenos de adsorción por parte del CA y adsorción por parte de la fibra textil.
- B. Sobre las partículas de TiO_2 (posición 2), donde ocurre un proceso de remoción de contaminantes con fenómenos de adsorción por parte de AC y degradación por parte del TiO_2 .

Según las lecturas de SEM se sugiere que el proceso que predomina es el de adsorción-degradación, debido a que existen aglomeraciones mas grandes de CA- TiO_2 que de CA-Fibra textil.

4 CONCLUSIONES

La acción del carbón activado procedente de carbón mineral en la eliminación de fenol, facilita el

funcionamiento del sistema, debido a que el área superficial generada en el proceso de activación, permitió una mayor adsorción del contaminante, lo cual facilita la degradación por parte del TiO_2 , esto indica que el grafito es un precursor prometedor en la producción de carbón activado, no solo por su estructura cristalina libre de impurezas (a diferencia de los carbones activados producidos a partir de desechos vegetales), sino también por ser un producto económico y de fácil acceso.

Al utilizar fibras textiles sin modificar en la remoción de contaminantes, se observó que éstos se saturan en el proceso de adsorción. Esto indica que a pesar de que el contaminante se retiró, no se logró su degradación. Por esta razón es necesario soportar TiO_2 y AC sobre ella.

El uso de materiales como recipientes PET y fibras textiles, además de ser elementos reutilizables, pueden ser amigables con el medio ambiente, y al adecuarse con sistemas de radiación visible permiten remover contaminantes en poco tiempo.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KAVITHA R., GOMATHI L.. Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 857-867. (2014).

ZHANG J., WENXIA L. , WANG P., QIAN K. Photocatalytic behavior of cellulose-based paper with TiO_2 loaded on carbon fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 175-182 (2013).

GONZÁLEZ E., GARCÍA E., HERNÁNDEZ S.. Novel preparation of carbon- TiO_2 composites. *Journal of Hazardous Materials*. 263P, 73-83. (2013).

RADETIC M. Functionalization of textile materials with TiO_2 nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 16, 62-76. (2013).

SILVA Y. Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua. *Universidad Autónoma de Queretano*. 23-50. (2013).

ASILTURK M., SENER M. TiO_2 -activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities. *Chemical Engineering Journal*. 180, 354-363. (2012).

ISAZA J., VELOZA L., Estimación espectrofotométrica de fenoles totales en especies de la familia Melastomataceae, *Actual Biol* 27.

LARGO D, MARÍN K. Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. *Universidad tecnológica de Pereira, facultad de tecnologías escuela de química, química industrial*. 15-33. (2013).

SHI J., CUI H., CHEN J.. TiO_2 /activated carbon fibers photocatalyst: Effects of coating procedures on the microstructure, adhesion property, and photocatalytic ability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 388, 201-208. (2012) .