

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Oxidación catalítica del ion ferroso en medio ácido mediante aire
y carbón activado dopado con metales de transición**

Ernesto David de la Torre Miranda

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 4 de mayo de 2020

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Oxidación catalítica del ion ferroso en medio ácido mediante aire
y carbón activado dopado con metales de transición**

Ernesto David de la Torre Miranda

Nombre del profesor, Título académico

Daniela Almeida Streitwieser, PhD.

Quito, 4 de mayo de 2020

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombres y apellidos: Ernesto David de la Torre Miranda

Código: 00130827

Cédula de identidad: 172244013-6

Lugar y fecha: Quito, 4 de mayo de 2020

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>

RESUMEN

En este estudio, la oxidación catalítica de Fe^{2+} a Fe^{3+} se lleva a cabo con aireación activa utilizando carbón activado dopado con Au, Pt y Ru, como una alternativa a los métodos oxidativos tradicionales para su aplicación en la lixiviación ácido férrica de sulfuros de cobre. Se realizó una impregnación de Au, Pt, Ru tanto en carbones activados granulares (2 mm) como en polvo (38 μm) (274 m^2/g). Usando soluciones estándar (48 mg/L) de estos metales en contacto con 4 g/L de carbón activado, durante 2 horas en un lecho agitado, se añadieron 5,6 g/L de NaBH_4 durante 3 horas para reducir el metal. La solución se filtró y se valoró por análisis UV-Vis, mientras que el sólido obtenido se secó. Las pruebas de oxidación catalítica se llevaron a cabo en un lecho agitado con un flujo de aire de 384 NL/h, con concentraciones de carbón activado entre 0,8 y 8 g/L, usando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (500 mg/L) a $\text{pH} = 1$. En muestras de solución periódicas, el contenido de hierro total y los metales de transición disueltos se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica, el contenido de Fe^{2+} por permanganimetría y por UV-Vis con fenantrolina. La textura y dispersión de los metales en los carbones fueron determinados por SEM-EDS. El carbón activado en polvo a 0,8 g/L logra una oxidación del 13,4% de Fe^{2+} en 4 horas, mientras que el carbón activado con 0,8% de contenido de Au, Pt, Ru alcanza el 18,1%, 15,6% y 16,9%, respectivamente. A una concentración de 8 g/L de carbón activado dopado con Au, se logra una oxidación del 90% de Fe^{2+} . El carbón activado granular con 0,8% Au (8 g/L) logra una oxidación de 17,8% de Fe^{2+} . El uso de oxidación catalítica de Fe^{2+} con carbón activado dopado con Au, Pt, Ru y aire es una alternativa prometedora que podría aplicarse industrialmente.

Palabras clave: Oxidación catalítica ion ferroso, carbón activado, oro, platino, rutenio.

ABSTRACT

In this study, the catalytic oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} is carried out with active aeration using activated carbon doped with Au, Pt and Ru, as an alternative to traditional oxidative methods for its application in the ferric acid leaching of copper sulfides. An impregnation of Au, Pt, Ru in both granular (2 mm) and powdered (38 μm) activated carbons (274 m^2/g) was performed. Using standard solutions (48 mg/L) of these metals in contact with 4 g/L of activated carbon, for 2 hours in a stirred bed. Then, 5,6 g/L of NaBH_4 was added for 3 hours to reduce the metal. The solution was filtrated and analyzed valued by UV-Vis analysis, while the obtained solid was dried. The catalytic oxidation tests were carried out in a stirred bed with an air flow of 384 NL/h , with activated carbon concentrations between 0,8 and 8 g/L , using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (500 mg/L) at $\text{pH} = 1$. In periodic solution samples, the total iron content and the dissolved transition metals were determined by atomic absorption spectrophotometry, the Fe^{2+} content by permanganimetry and by UV-Vis with phenanthroline. The texture and dispersion of the metals in the carbons were determined by SEM-EDS. Powdered activated carbon at 0,8 g/L achieves an oxidation of 13,4% of Fe^{2+} in 4 hours, while activated carbon with 0,8% Au, Pt, Ru content reaches 18,1%, 15,6% and 16.9%, respectively. At a concentration of 8 g/L of activated carbon doped with Au, an oxidation of 90% of Fe^{2+} is achieved. Granular activated carbon with 0,8% Au (8 g/L) achieves an oxidation of 17,8% Fe^{2+} . The use of catalytic oxidation of Fe^{2+} with activated carbon doped with Au, Pt, Ru and air is a promising alternative that could be applied industrially.

Key words: Catalytic oxidation ferrous ion, activated carbon, gold, platinum, ruthenium.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	10
2. METODOLOGÍA	13
2.1 Impregnación de metales de transición sobre carbón activado.....	13
2.2 Oxidación de iones ferrosos con aire en presencia de carbón activado	13
2.3 Determinación de la cantidad de iones ferrosos y hierro total.....	13
2.4 Caracterización del carbón activado y carbón activado dopado con metales de transición	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	15
4. CONCLUSIONES	23
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
Anexo A: Proceso de impregnación de metales en la superficie del carbón en polvo	27
Anexo B: Procesos de oxidación del ion ferroso	29
Anexo C: Curva de calibración del ion Fe^{2+}	30
Anexo D: Análisis BET del carbón activado en polvo virgen	31
Anexo E: Análisis BET del carbón activado en polvo dopado con Au	34
Anexo F: Análisis SEM-EDS de los carbones activados dopados con oro, rutenio y platino.....	37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características del carbón activado en polvo	15
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de oxidación de calcopirita con Fe^{3+}	10
Figura 2. Diagrama de equilibrio acuoso Fe-O-H a 25°C	11
Figura 3. Análisis SEM-EDS de la distribución de Au, Pt y Ru en el carbón activado	16
Figura 4. Influencia de la granulometría del carbón activado en oxidación catalítica de Fe^{2+}	17
Figura 5. Influencia de Au, Pt, Ru dopado en carbón activado en oxidación catalítica de Fe^{2+}	18
Figura 6. Influencia de la concentración de carbón activado con Au en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+}	19
Figura 7. Influencia de Au en carbón activado granular en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+}	20
Figura 8. Influencia de la reutilización del carbón activado con Au en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+}	21
Figura 9. Mecanismo de la oxidación catalítica del ion Fe^{2+} del carbón activado con Au	22
Figura 10. Proceso de impregnación de Au sobre carbón activado en polvo a partir de una solución estándar de Au (1000 mg/L)	27
Figura 11. Proceso de agitación de Au sobre carbón activado en polvo a partir de una solución estándar de Au (1000 mg/L)	27
Figura 12. Proceso de impregnación de Ru y Pt sobre carbón activado en polvo a partir de soluciones estándar de Pt y Ru	28
Figura 13. Equipo experimental para la reacción de oxidación del ion ferroso	29
Figura 14. Curva de calibración del ion ferroso utilizada en los procesos catalíticos de oxidación del ion Fe^{2+}	30
Figura 15. Análisis BET del carbón activado en polvo virgen	31
Figura 16. Isoterma de absorción del análisis BET del carbón activado virgen	32
Figura 17. Resultados de los análisis BET y cálculo de la porosidad del carbón activado virgen	33
Figura 18. Análisis BET del carbón activado en polvo dopado con Au	34
Figura 19. Isoterma de absorción del análisis BET del carbón activado dopado con Au	35
Figura 20. Resultados de los análisis BET y cálculo de la porosidad del carbón activado dopado con Au	36
Figura 21. Análisis semi cuantitativo del carbón activado dopado con Au	37
Figura 22. Análisis semi cuantitativo del carbón activado dopado con Ru.	38
Figura 23. Análisis semi cuantitativo del carbón activado dopado con Pt	39

1. INTRODUCCIÓN

La calcopirita (CuFeS_2) es uno de los principales minerales para la producción industrial de cobre en todo el mundo, tiene baja solubilidad en ácidos minerales, como HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , por lo que es necesario un pretratamiento de tostación que lo transforme en gas CuO y SO_2 , que es utilizado para la producción de H_2SO_4 .

Una opción viable para tratar la calcopirita es su oxidación con el ion Fe^{3+} , como se describe en la Figura 1. Este proceso produce Cu^{2+} soluble en agua de acuerdo con la reacción general presentada en la ecuación 1 y las semi-reacciones de las ecuaciones 2 y 3.

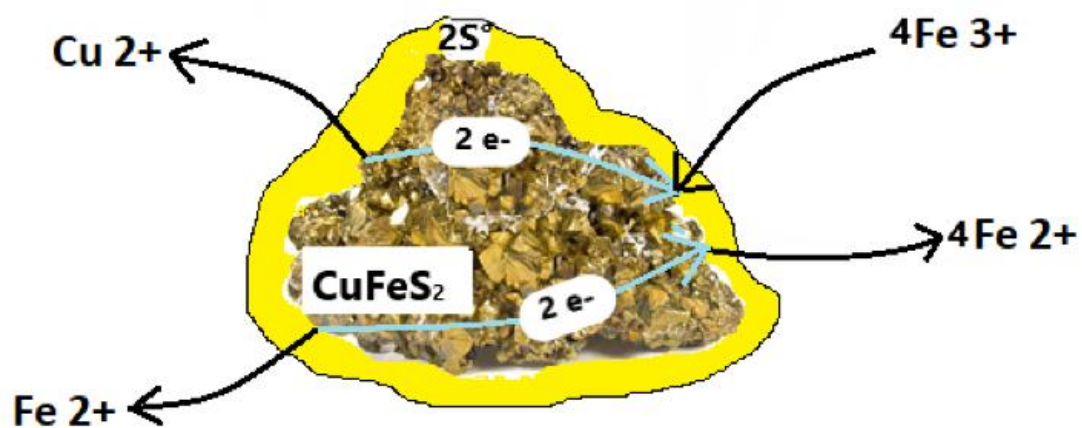
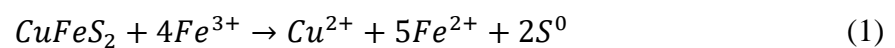
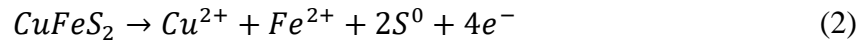


Figura 1. Esquema de oxidación de calcopirita con Fe^{3+} (Navarro & Manzor, 2017).



Semi-Reacciones:



El ion Fe^{3+} se reduce a ion Fe^{2+} , perdiendo su capacidad oxidativa. Las condiciones termodinámicas que favorecen la formación del ion Fe^{3+} como se muestra en la Figura 2, son pH menor que 2 y un potencial electroquímico Eh mayor que 0,8 V.

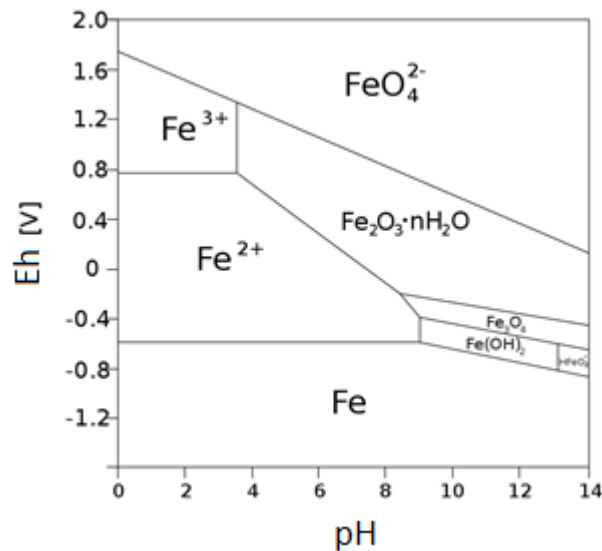
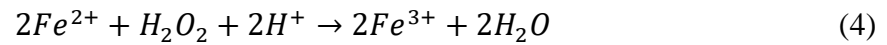
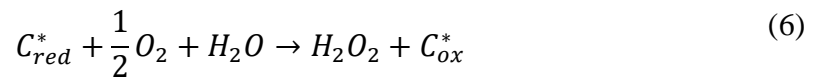


Figura 2. Diagrama de equilibrio acuoso Fe-O-H a 25 ° C (Pourbaix, 1974).

Se han realizado estudios sobre la reacción del ion Fe^{2+} en presencia de H_2O_2 de acuerdo con la ecuación 4, que establece una alta afinidad del ion Fe^{2+} por H_2O_2 con altas velocidades de reacción (Ahumada et al., 2002). Una situación similar ocurre en la ecuación 5 que establece la reacción de iones ferrosos y cloro gaseoso. (Haver & Wong, 1997).



El carbón activado es un material con un área superficial específica alta (200-1200 m²/g) con varios grupos funcionales oxigenados que actúan como catalizadores de oxidación mediante la adsorción de oxígeno disuelto y la generación de H₂O₂ de acuerdo con la ecuación 6. Esto favorece la oxidación del ion Fe²⁺ en aire (Ahumada et al.,2002).



Los procesos que emplean tratamientos con gas H₂O₂ o Cl₂ para regenerar Fe³⁺ son extremadamente costosos. Por lo tanto, es necesario e importante buscar alternativas tecnológicas más baratas que puedan tener aplicación industrial. Debido a esta problemática y con la finalidad de encontrar una posible solución, el objetivo de esta investigación es estudiar la oxidación de iones ferrosos en presencia de aire y carbón activado impregnado con Au, Pt, Ru.

2. METODOLOGÍA

2.1 Impregnación de metales de transición sobre carbón activado

En un vaso de precipitación se coloca 500 mL de agua destilada sobre el cual se agrega 6 mL de una solución estándar del metal (grado analítico) que se desea impregnar. La solución se deja agitar por 30 minutos. Se agrega 0,5 g de carbón activado en polvo (38 μm) o granular (2000-4000 μm) a la solución. Se deja agitar por 2 horas. Se toman muestras de la solución al inicio y al final del proceso de impregnación para estimar la carga del metal impregnado. Dichas muestras se analizan en un espectrómetro UV-Vis PerkinElmer Lambda XLS+. Pasado este tiempo, se agregan 0,7 g de NaBH_4 (ACS reagent Sigma-Aldrich) y se agita por 3 horas. La solución se filtra al vacío y se deja secar en una estufa a 110°C por 30 minutos (Gámez et al., 2019).

2.2 Oxidación de iones ferrosos con aire en presencia de carbón activado

En 500 mL de una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent Sigma-Aldrich) (500 mg/L de Fe^{2+}) con pH 1-1,5, se colocan diferentes cantidades de carbón activado y se hace burbujear aire con un flujo de 158,8 NL/h, a 0,71 atm y 20°C durante 4 horas. Se mide el potencial de la solución y se toman muestras para el análisis de Fe^{3+} y Fe^{2+} solubles (Ortiz & de la Torre, 1997).

2.3 Determinación de la cantidad de iones ferrosos y hierro total

La determinación de la cantidad de ion ferroso se hace mediante titulación volumétrica utilizando KMnO_4 0,01 N (ACS reagent Sigma-Aldrich) y con H_2SO_4 (ACS reagent Sigma-Aldrich) para dar el carácter ácido a la solución, el punto final de la titulación está dado por la coloración rosa pálido de la solución (Ortiz & de la Torre, 1997). Paralelamente, se determinó la concentración de Fe^{2+} en presencia de Fe^{3+} a 510 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 1603 usando fenantrolina 1-10 (ACS reagent Sigma-Aldrich) en presencia o

ausencia de NaF (ACS reagent Sigma-Aldrich) (Ahumada et al.,2002). El contenido de hierro total se determina por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AA 300.

2.4 Caracterización del carbón activado y carbón activado dopado con metales de transición

La superficie específica, el volumen y tamaño de poro de los carbones activados se determinaron en un equipo Quantachrome Nova 4200e por adsorción de N₂ a -196 °C y la metodología BET. Los grupos funcionales y el pH de carga nula (pH_{PZC}) se determinaron con un potenciómetro ORP HI 22-11 y con la titulación Boehm con NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH (ACS reagent Sigma-Aldrich). Los contenidos de Au, Pt y Ru en los carbones activados dopados se realizaron en las cenizas de los carbones calcinados a 950°C por 2 horas y su disgregación en microondas con HF, HNO₃, HClO₄ y HCl (ACS reagent Sigma-Aldrich). En las soluciones se determinó la concentración de los metales mediante espectrofotometría de absorción atómica (de la Torre Chauvin, 2015). Los análisis de textura y distribución de los metales de transición en el carbón activado se realizaron mediante un microscopio electrónico SEM-EDS Tescan Vega.

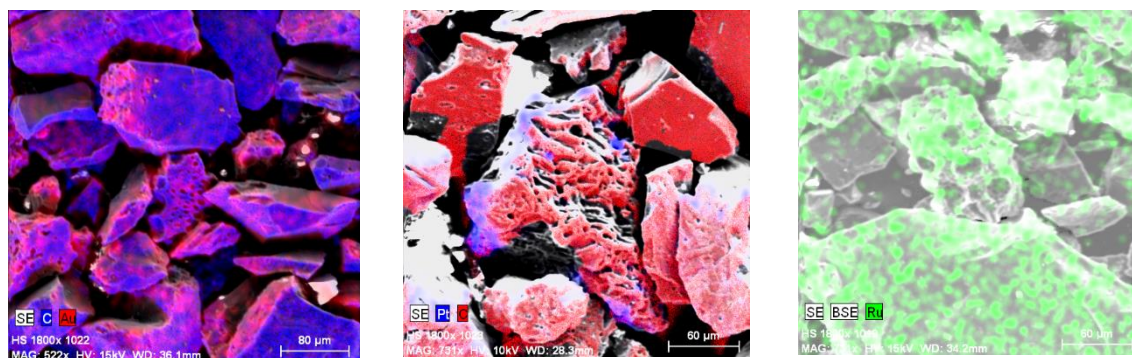
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El carbón activado utilizado en este estudio fue producido por la activación física de la cáscara de nuez de la palma africana. Sus características se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características del carbón activado en polvo (de la Torre Chauvin, 2015).

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Superficie Específica BET(m ² /g)	274	Lactona (meq/g)	0,02
Volumen de Poro (cm ³ /g)	0,3	Fenólico (meq/g)	0,7
Tamaño medio de poro (nm)	2,7	Carboxílico (meq/g)	0,05

Como se muestra en la Tabla 1, el carbón activado empleado en esta investigación tiene un bajo grado de activación con solo 274 m²/g y un tamaño de poro de 2,7 nm. Además, el carbón activado tiene un pH de 8,5 y un pH de carga nula (pH_{PZC}) 5,4, y se han detectado diferentes tipos de grupos funcionales oxidados, lo que facilita la impregnación de metales en medio ácido. Se ha determinado que los carbones dopados contienen 0,8% de Au, 0,8% de Pt, 0,8% de Ru, y tienen una distribución uniforme de los metales en la superficie porosa, como se puede ver en la Figura 3. Además, la superficie específica del carbón activado se reduce a 204 m²/g.



Carbón activado-Au

Carbón activado-Pt

Carbón activado -Ru

Figura 3. Análisis SEM-EDS de la distribución de Au, Pt y Ru en el carbón activado.

La Figura 4 muestra la influencia del carbón activado en la reacción redox del ion Fe^{2+} al ion Fe^{3+} . El carbón activado en polvo ($38 \mu\text{m}$) en 4 horas asegura que la cantidad de Fe^{2+} sea del 10% en solución, lo que corresponde a una conversión calculada a Fe^{3+} del 90%. Por otro lado, el carbón activado granular ($4000 \mu\text{m}$) logra solo el 90% de Fe^{2+} en solución al mismo tiempo, lo que corresponde a una conversión del 10% de Fe^{3+} , y el carbón activado granular ($2000 \mu\text{m}$) logra el 80% de Fe^{2+} en solución con una conversión a Fe^{3+} del 20%. Según el mecanismo propuesto en la ecuación 6, la difusión del oxígeno en la porosidad del carbón activado, con un rango de $1,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ (de la Torre Chauvín, 2015), es el parámetro limitante en la reacción de oxidación. La Figura 6 muestra que la incorporación de Au, Pt y Ru en la superficie porosa del carbón favorece la velocidad de reacción de oxidación del ion Fe^{2+} , sin que haya una diferencia significativa entre los tres metales probados. La acción catalítica observada se debe al aumento en el número de sitios activos que conducirían a la generación de H_2O_2 dada la alta capacidad de adsorción de oxígeno disuelto que tienen estos metales (Ross, 2012).

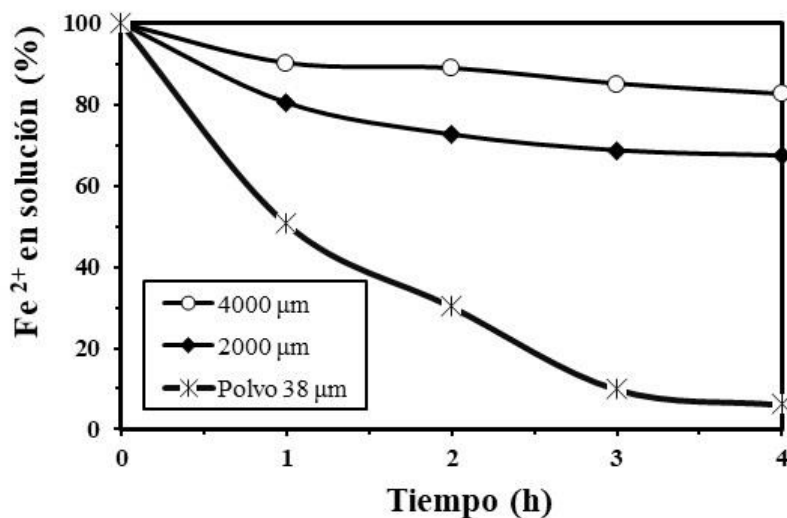


Figura 4. Influencia de la granulometría del carbón activado en oxidación catalítica de Fe^{2+} ,

CA= 20 g/L, pH=1, Fe^{2+} = 500 mg/L, Flujo de Aire = 384 NL/h.

La Figura 5 muestra que la incorporación de Au, Pt y Ru en la superficie porosa del carbón favorece la velocidad de reacción de oxidación del ion Fe^{2+} , sin que exista una diferencia significativa entre los tres metales probados, a pesar de la reducción drástica en la concentración de carbón activado a 0,8 g/L. El carbón activado dopado con Au, Pt, Ru alcanza una conversión calculada de Fe^{3+} de 18,1%, 15,6%, 16,9% respectivamente. La acción catalítica observada se debe al aumento en el número de sitios activos que conducirían a la generación de H_2O_2 dada la alta capacidad de adsorción de oxígeno disuelto que tienen estos metales (Ross, 2012).

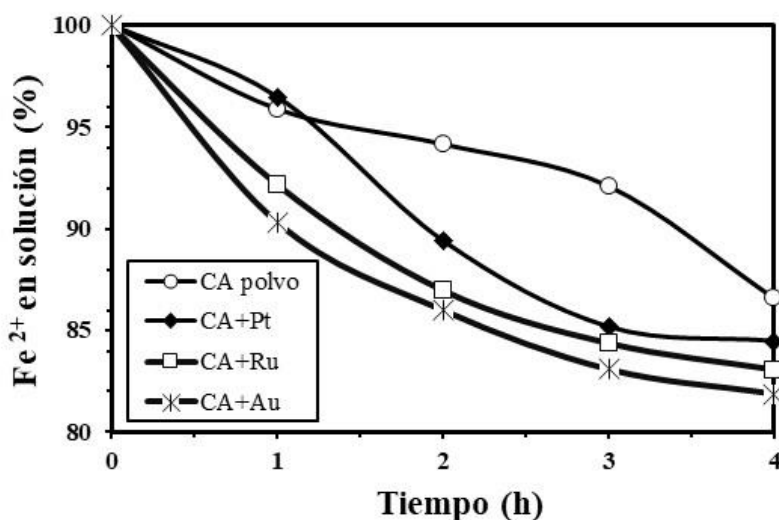


Figura 5. Influencia de Au, Pt, Ru dopado en carbón activado en oxidación catalítica de Fe^{2+} , CA en polvo $38 \mu\text{m}$, $0,8 \text{ g/L}$, $\text{pH}=1$, $\text{Fe}^{2+} = 500 \text{ mg/L}$, Flujo de Aire = 384 NL/h , $\text{Au}=0,8\%$, $\text{Ru}=0,8\%$, $\text{Pt}=0,8\%$.

Como se puede ver en la Figura 6, una mayor concentración (8 g/L) de carbón activado y carbón activado dopado con $0,8\%$ de Au favorece el proceso de oxidación del ion Fe^{2+} , logrando que el Fe^{2+} en solución sea del 10% , lo que corresponde a una conversión a Fe^{3+} calculada del 90% en 4 horas. Por el contrario, el carbón activado virgen en la misma concentración logra solo el 30% de Fe^{2+} en solución, lo que corresponde a una conversión calculada de Fe^{3+} del 70% . Se puede evidenciar una diferencia del 20% en la conversión a Fe^{3+} debido a la presencia de Au en la superficie del carbón activado, lo que confirma el mecanismo propuesto en la ecuación 6 con la generación de H_2O_2 . La acción catalítica de los carbones activados dopados con Au, Pt, Ru como se presenta en los resultados obtenidos estaría condicionada por la generación de H_2O_2 producida por la adsorción de oxígeno disuelto en la superficie de los metales, que son los sitios activos del catalizador. Las pruebas catalíticas con carbón activado granular con $0,8\%$ de Au (8 g/L) logran una oxidación de $17,8\%$ de Fe^{2+} en 4 horas, lo que confirma las limitaciones de difusión de O_2 y Fe^{2+} en la porosidad del carbón activado granular.

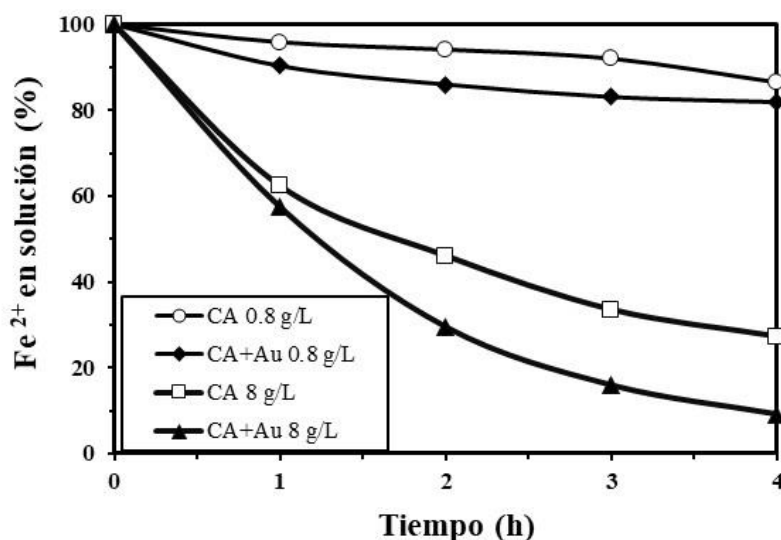


Figura 6. Influencia de la concentración de carbón activado con Au en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+} ,

CA en polvo 38 μm , $\text{pH}=1$, $\text{Fe}^{2+} = 500 \text{ mg/L}$, Flujo de Aire = 384 NL /h, Au=0,8%.

De igual manera, también se llevó a cabo procesos de oxidación del ion Fe^{2+} utilizando carbón activado granular (2000 μm) con Au uniformemente distribuido en su superficie. Como se puede evidenciar en la figura 7, después de las 4 horas del proceso de oxidación, aún existe 83% de Fe^{2+} en solución, lo que corresponde a una conversión calculada de Fe^{3+} del 17%. Existe una diferencia del 5% en la producción de iones Fe^{3+} después de 4 horas entre el proceso oxidativo que utiliza carbón activado granular virgen y el proceso que emplea carbón activado granular dopado con Au. Esto evidencia la influencia del Au dopado en la superficie del carbón activado granular, ya que este favorece la producción de iones Fe^{3+} actuando como un sitio activo en la reacción catalítica de oxidación del ion Fe^{2+} . Sin embargo, el carbón activado granular no tiene el mismo efecto que el carbón activado en polvo, y esto se debe a la difusión de oxígeno y Fe^{2+} en la superficie del carbón, que es significativamente menor que el carbón en polvo.

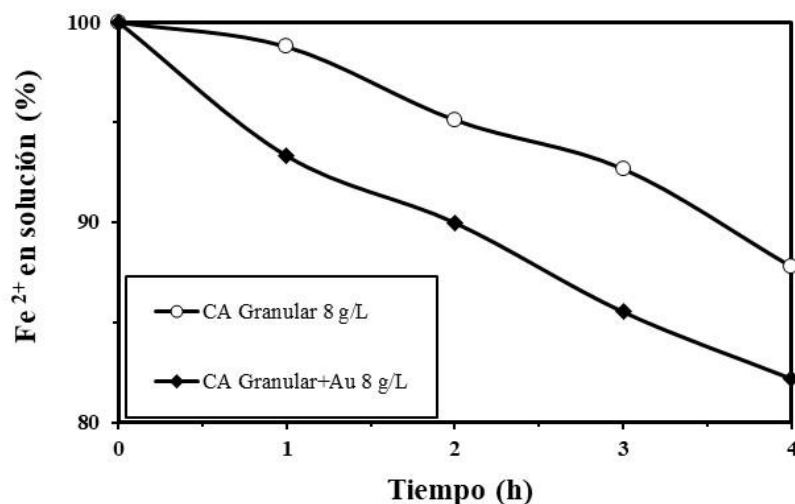


Figura 7. Influencia de Au en carbón activado granular en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+} ,

CA con Au= 8 g/L, pH=1, Fe^{2+} = 500 mg/L, Flujo de Aire = 384 NL/h, Au=0,8%.

La Figura 8 indica las pruebas de reutilización del catalizador que se realizaron con carbón activado con Au, bajo las mismas condiciones experimentales para las pruebas catalíticas de iones ferrosos, mostrando la viabilidad de usar el producto varias veces. Los resultados indican que, a partir del segundo reciclo, el catalizador pierde el 40% de su eficiencia oxidativa debido a la disolución de Au en la superficie del carbón activado. Se ha detectado una lixiviación de Au de 0.1% por proceso oxidativo, debido a las condiciones ácidas y fuertemente oxidantes del medio de reacción. Un pH inferior a 1 y un potencial electroquímico Eh superior a 1,3 V favorecen la formación de Au^{3+} , que es una especie soluble en estas condiciones.

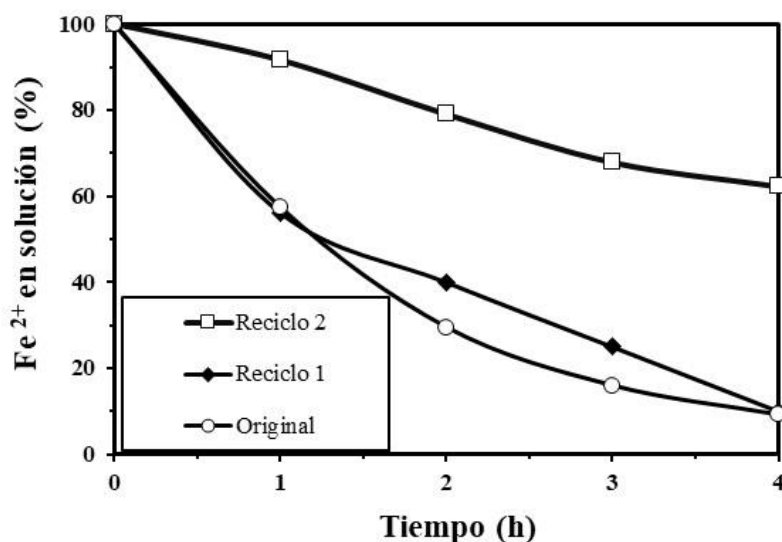


Figura 8. Influencia de la reutilización del carbón activado con Au en la oxidación catalítica del ion Fe^{2+} ,

CA con Au= 8 g/L, pH=1, Fe^{2+} = 500 mg/L, Flujo de Aire = 384 NL /h, Au=0,8%.

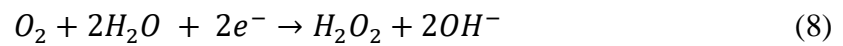
La velocidad de reacción de oxidación con carbón activado y aire del ion Fe^{2+} se ajusta a una cinética de primer orden con un valor k de $0,32\text{ h}^{-1}$, mientras que, para la reacción de oxidación con aire y carbón activado dopado con Au, la constante k es $0,60\text{ h}^{-1}$.

Según Ross (2012), el Au metálico tiene una elevada capacidad de quimisorber O_2 , en consecuencia, existe la alta probabilidad que se forme H_2O_2 en la superficie del metal, lo que favorece la oxidación del ion Fe^{2+} . La figura 9 esquematiza el mecanismo posible de la acción catalítica provocada por la presencia del Au en la superficie del carbón activado. En el área anódica del Au metálico, podrían ocurrir las siguientes reacciones:





Por otra parte, en el área catódica se produce la oxidación de moléculas de agua en presencia de oxígeno quimisorbido para producir agua oxigenada según la reacción:



En este proceso catalítico se liberarían especies iónicas tales como Au^{+} , Fe^{3+} , OH^{-} y H_2O_2 . El Au metálico presente en el catalizador se disuelve igualmente debido a las condiciones de extrema acidez y oxidación (Ross, 2012).

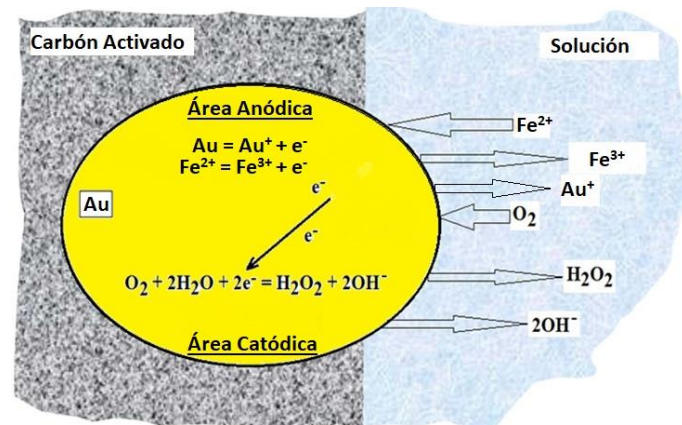


Figura 9. Mecanismo de la oxidación catalítica del ion Fe^{2+} del carbón activado con Au (de la Torre Chauvin, 2015).

El proceso estudiado tiene perspectivas interesantes de aplicación industrial, principalmente cuando se usa carbón activado granular, dada la facilidad de recuperación del catalizador por tamizado. En contraste, el polvo de carbón activado a pesar de tener una tasa de oxidación más alta tiene opciones de reutilización muy limitadas, ya que debería funcionar con pulpas previamente clarificadas y un proceso de filtración que implicaría costos más altos.

4. CONCLUSIONES

Con base en la metodología empleada ha sido posible sintetizar carbones activados ($204 \text{ m}^2/\text{g}$) dopados con 0,8% de Au, 0,8% de Pt y 0,8% de Ru, con una dispersión significativa de los metales en la superficie del carbón activado, confirmado por los resultados de los análisis SEM-EDS.

La presencia de Au, Pt, Ru en el carbón activado, aumenta la velocidad y la conversión en la oxidación de iones ferrosos. El carbón activado en polvo dopado con 0,8 % de Au a una concentración de 8 g/L logra una conversión a Fe^{3+} del 90% en 4 horas, aumentando la conversión con respecto al carbón activado virgen en un 20%.

No se pudo lograr la misma conversión con carbón activado granular dopado con Au respecto al carbón en polvo dopado con Au, debido a las severas limitaciones observadas de difusión de O_2 y Fe^{2+} .

Se ha demostrado la factibilidad de reutilizar el carbón activado en polvo dopado con Au. Sin embargo, se puede constatar la disolución de aproximadamente 0,1% del Au presente por cada reciclo.

Se ha propuesto una hipótesis del mecanismo de reacción catalítica de la oxidación del ion Fe^{2+} con carbón dopado activado con Au, basado en la afinidad de quimisorción del O_2 , en la superficie del Au metálico.

En vista de los resultados obtenidos en esta investigación, el trabajo a futuro a llevarse a cabo puede desarrollarse en el campo de la elucidación del mecanismo de reacción de los metales de transición en la oxidación catalítica del ion ferroso. De igual manera, probar mayores cargas de metal de transición en la superficie del carbón activado es un factor a ser investigado de forma más extensa. Así mismo, el desarrollo de carbones activados dopados con una impregnación mixta de dichos metales de transición puede tener perspectivas prometedoras para poder evidenciar el potencial oxidativo de estos metales utilizados de forma combinada.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arcos, E., Endara, D., Gamez, S., & de la Torre, E. (2018). Platinum impregnation on alumina and activated carbon supports for the treatment of cyanide effluents. *MDPI*.
- Atkinson, J., Fortunato, M., Dastgheib, S., Rostam-abadi, M., Rood, M., & Suslick, K. (2010). Synthesis and characterization of iron-impregnated porous carbon spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Carbon*, 587-598.
- Aydin, F., & Soylak, M. (2010). Separation, preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) determination of thorium(IV), titanium(IV), iron(III), lead(II) and chromium(III) on 2-nitroso-1-naphthol impregnated MCI GEL CHP20P resin. *Journal of Hazardous Materials*, 669-674.
- Chmielewski, T., & Charewicz, W. (1984). The oxidation of the Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure. *Hydrometallurgy*, 21-30.
- de la Torre Chauvin, E. (2015). *Préparation de charbon actif à partir de coque de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés* (First ed.). Louvain-la-Neuve: UCL.
- Du, Y., Chen, M., Zhang, Y., Luo, F., He, C., Li, M., & Chen, X. (2013). Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative. *Talanta*, 261-265.
- E, Ahumada., H, Lizama., F, Orellana., C, Suárez., A, Huidrobo., A, Sepúlveda-Escribano., F, Rodríguez-Reinoso. (2002). Catalytic oxidation of Fe (II) by activated carbon in the presence of oxygen. Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity. *Carbon*, 9.
- Gamburg, Y., & Zangari, G. (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Springer.
- Gámez, S., Lozada, A., Guevara, A., & de la Torre, E. (2019). A green and easy way for carbon microspheres synthesis impregnated with palladium for hexavalent chromium reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Gholivand, M., Geravandi, B., & Parvin, M. (2011). Anodic Stripping Voltammetric Determination of Iron(II) at a Carbon Paste Electrode Modified with Dithiodianiline (DTDA) and Gold Nanoparticles (GNP). *Electroanalysis*, 1345-1351.
- González, A., Santana-Casiano, M., Pérez, N., & González-Dávila, M. (2010). Oxidation of Fe(II) in Natural Waters at High Nutrient Concentrations. *Journal of the American Chemical Society*, 8095-8101.
- Haver, F., & Wong, M. (1997). Recovery of copper, iron and sulphur from chalcopyrite concentrate using a ferris chloride leach. *he Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 3(2), 310-314.
- Hoyos, B., Sánchez, C., & González, J. (2004). Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electro-desorción de H₂. *DYNA*.
- Kadi, M., & Mohamed. (2013). Synthesis and optimization of cubic NiFe₂O₄ nanoparticles with enhanced saturation magnetization. *Science Direct*.
- Kadi, M., & Mohamed, R. (2014). Environmental remediation of aqueous cyanide by photocatalytic oxidation using a NiFe₂O₄/TiO₂-SiO₂ core-shell nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*.
- Lenze, M., & Bauer, E. (2013). Chemoselective Iron(II) Catalyzed Oxidation of a Variety of Secondary Alcohols Over Primary Alcohols Utilizing H₂O₂ as the Oxidant. *Chemical Communications*, 1-33.
- Mao, J., He, Q., & Liu, W. (2010). An rhodamine-based fluorescence probe for iron(III) ion determination in aqueous solution. *Talanta*, 2093-2098.

- Morgan, T., Grubb, D., Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2010). Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts. *Topics in Catalysis*, 820-829.
- Navarro, P., & Manzor, R. (2017). Lixiviación de un concentrado calcopiritico. *Remetallica*, 33(21), 25-30. Retrieved february 9, 2020
- Ortiz, C., & de la Torre, E. (Julio de 2000). Oxidación del ion ferroso en presencia de aire y carbón activado. 7.
- Ovejero, G., Sotelo, J., Rodríguez, A., Vallet, A., & García, J. (2011). Oxidación por vía húmeda catalítica de efluentes industriales empleando un catalizador de Pt soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple. *Avances*.
- Owlad, M., Aroua, M., Ashri, W., & Daud, W. (2010). Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource Technology*, 5098-5103.
- Peng, B., Shen, Y., Gao, Z., Zhou, M., Ma, Y., & Zhao, S. (2015). Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with microvolume UV-vis spectrophotometry. *Food Chemistry*, 288-293.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston: National Assotiation of Corrosion Engineers.
- Ross, J. (2012). *Heterogeneous Catalysis* (Edition 1 ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Stoyanova, M., & Christoskova, S. (2004). Novel Ni-Fe- oxide systems for catalytic oxidation of cyanide in an aqueous phase. *Central European Journal of Chemistry*.
- Tabrizi, A. (2010). Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 688-693.
- Thomas, G., & Ingraham, T. (2000). *Unit processes in Hydrometallurgy*. New York.
- Tiwari, D., Kim, H., Choi, B., Lee, S., Kwon, O., Choi, K., & Yang, J. (2007). Ferrate(VI): A green chemical for the oxidation of cyanide in aqueous/waste solutions. *Journal of Environmental Science and Health*.
- Tjandrawan, V., & Nicol, M. (2013). Electrochemical oxidation of iron(II) ions on lead alloy anodes. *Hydrometallurgy*, 81-88.
- van Beek, C. G., Hiemstra, T., Hofs, B., Nederlof, M., van Paassen, J. A., & Reijnen, G. K. (2012). Homogeneous, heterogeneous and biological oxidation of iron(II) in rapid sand filtration. *Journal of water supply: Research and Technology-AQUA*, 381-386.
- Yang, H., Bradley, S., Chan, A., Waterhouse, G., Nann, T., & Paul, E. (2016). Catalytically-Active Bimetallic Nanoparticles Supported on Porous Carbon Capsules Derived From Metal-Organic Framework Composites. *Journal of the American Chemical Society*, 1-45.

ANEXO A: PROCESO DE IMPREGNACIÓN DE METALES EN LA SUPERFICIE DEL CARBÓN EN POLVO

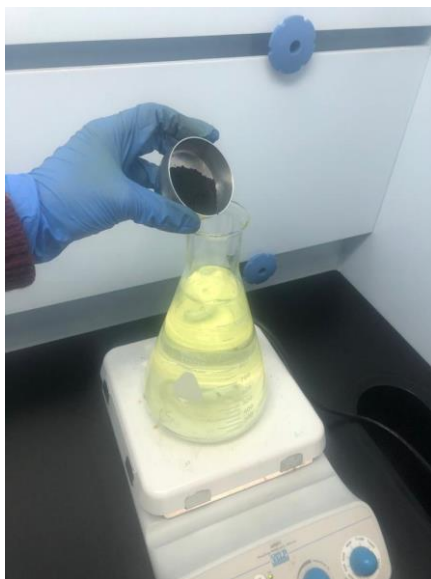


Figura 10. Proceso de impregnación de Au sobre carbón activado en polvo a partir de una solución estándar de Au (1000 mg/L).



Figura 11. Proceso de agitación de Au sobre carbón activado en polvo a partir de una solución estándar de Au (1000 mg/L).



Figura 12. Proceso de impregnación de Ru y Pt sobre carbón activado en polvo a partir de soluciones estándar de Pt y Ru.

ANEXO B: PROCESOS DE OXIDACIÓN DEL ION FERROSO

Figura 13. Equipo experimental para la reacción de oxidación del ion ferroso.

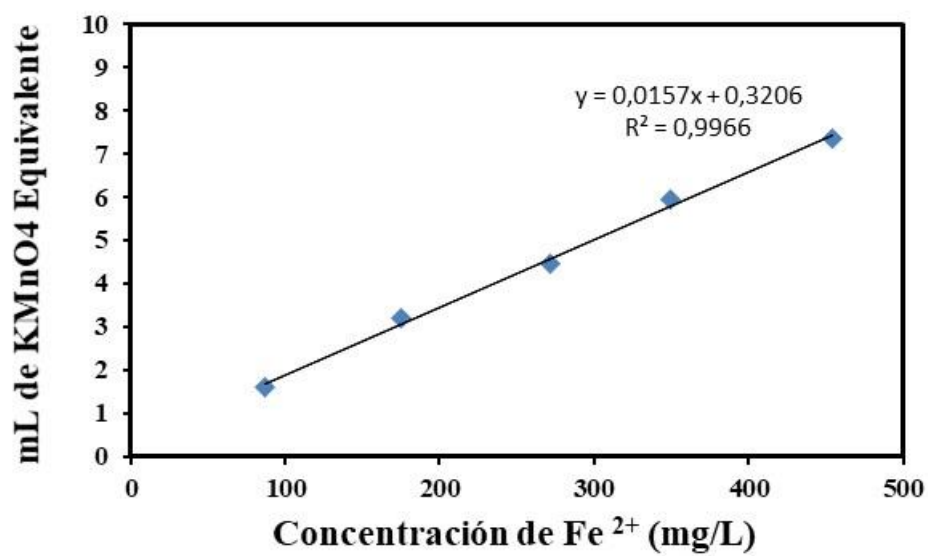
ANEXO C: CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ION Fe^{2+} 

Figura 14. Curva de calibración del ion ferroso utilizada en los procesos catalíticos de oxidación del ion Fe^{2+} .

ANEXO D: ANÁLISIS BET DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO VIRGEN

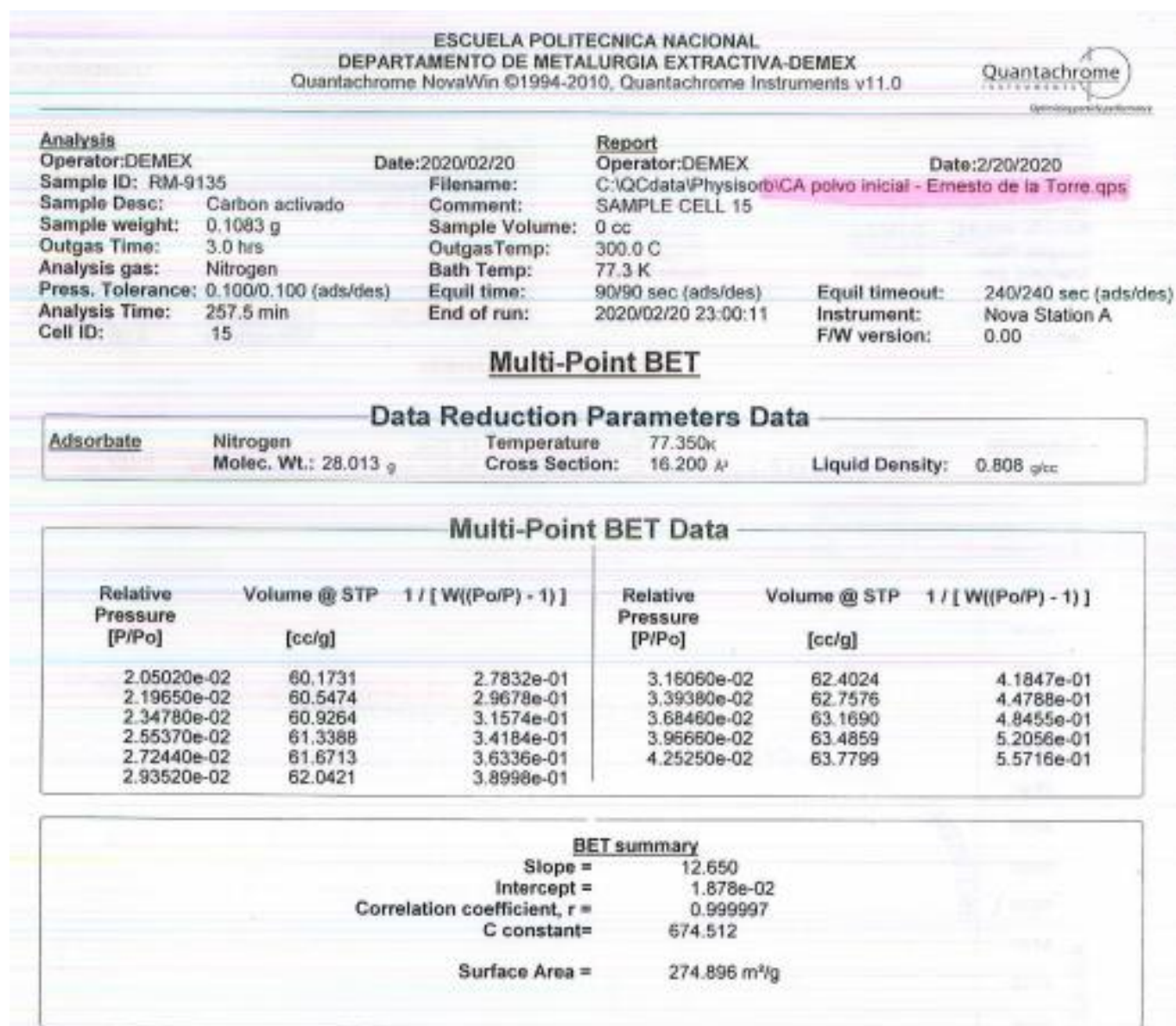


Figura 15. Análisis BET del carbón activado en polvo virgen.

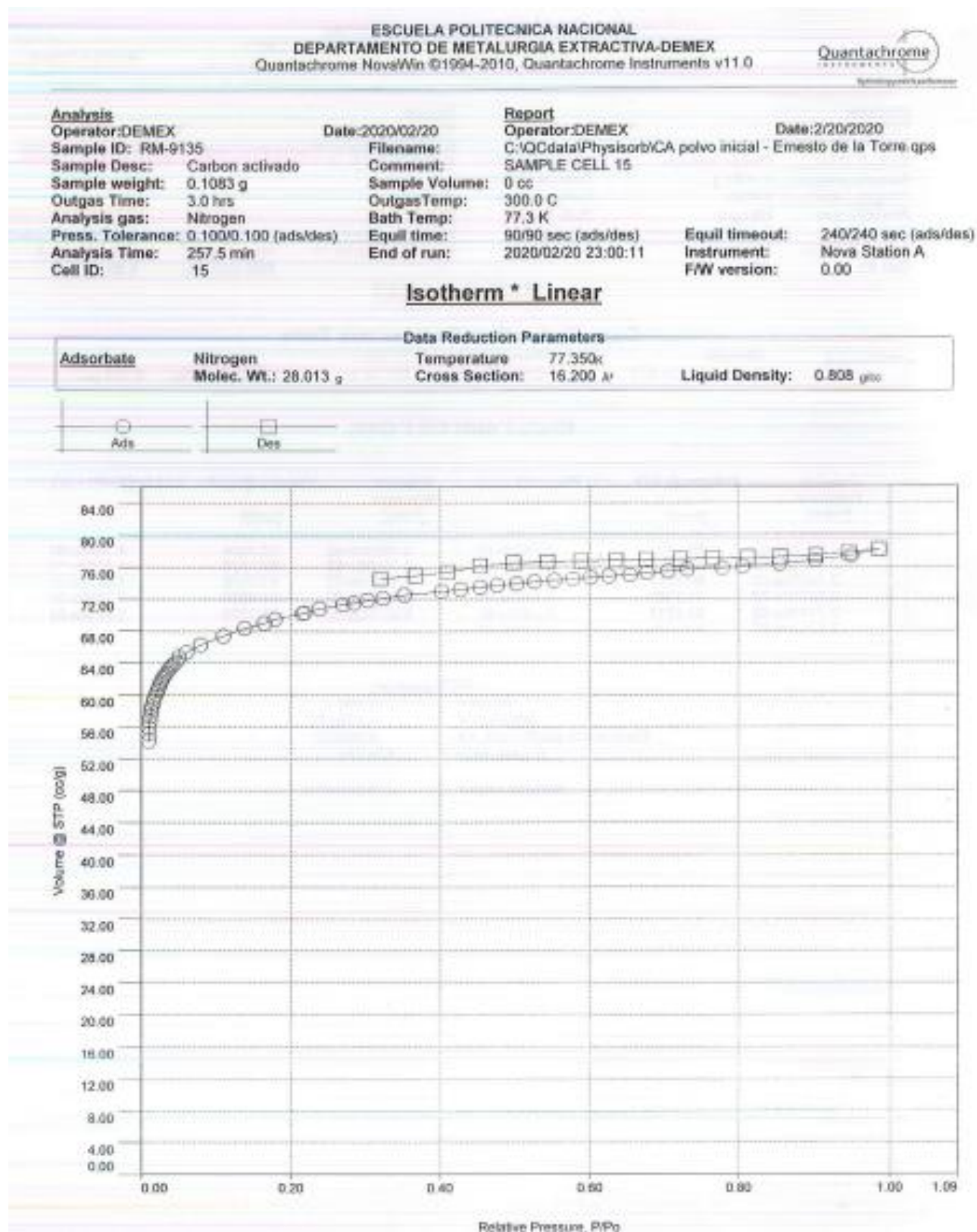


Figura 16. Isotherma de absorción del análisis BET del carbón activado virgen.

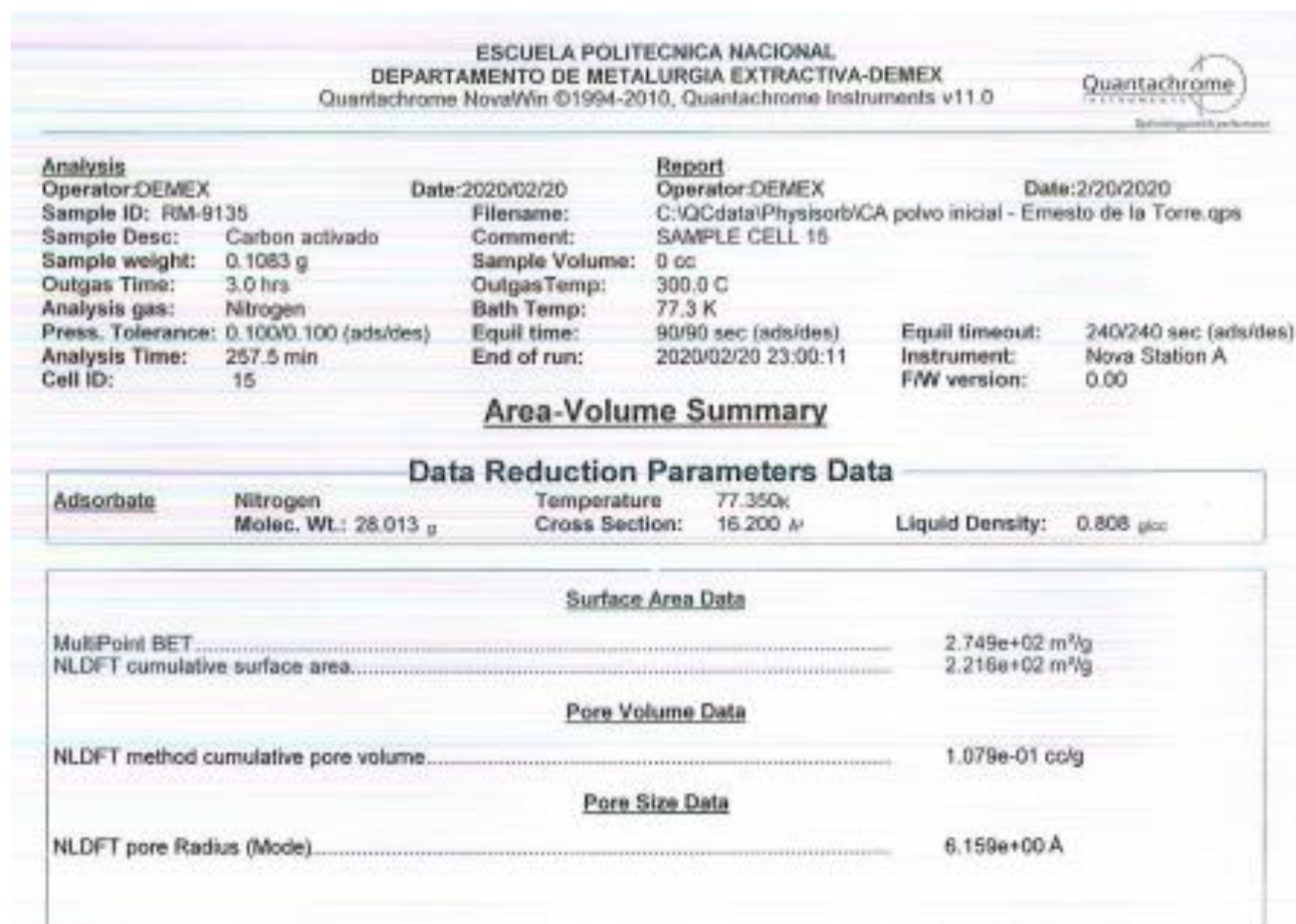


Figura 17. Resultados de los análisis BET y cálculo de la porosidad del carbón activado virgen.

ANEXO E: ANÁLISIS BET DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO DOPADO CON AU

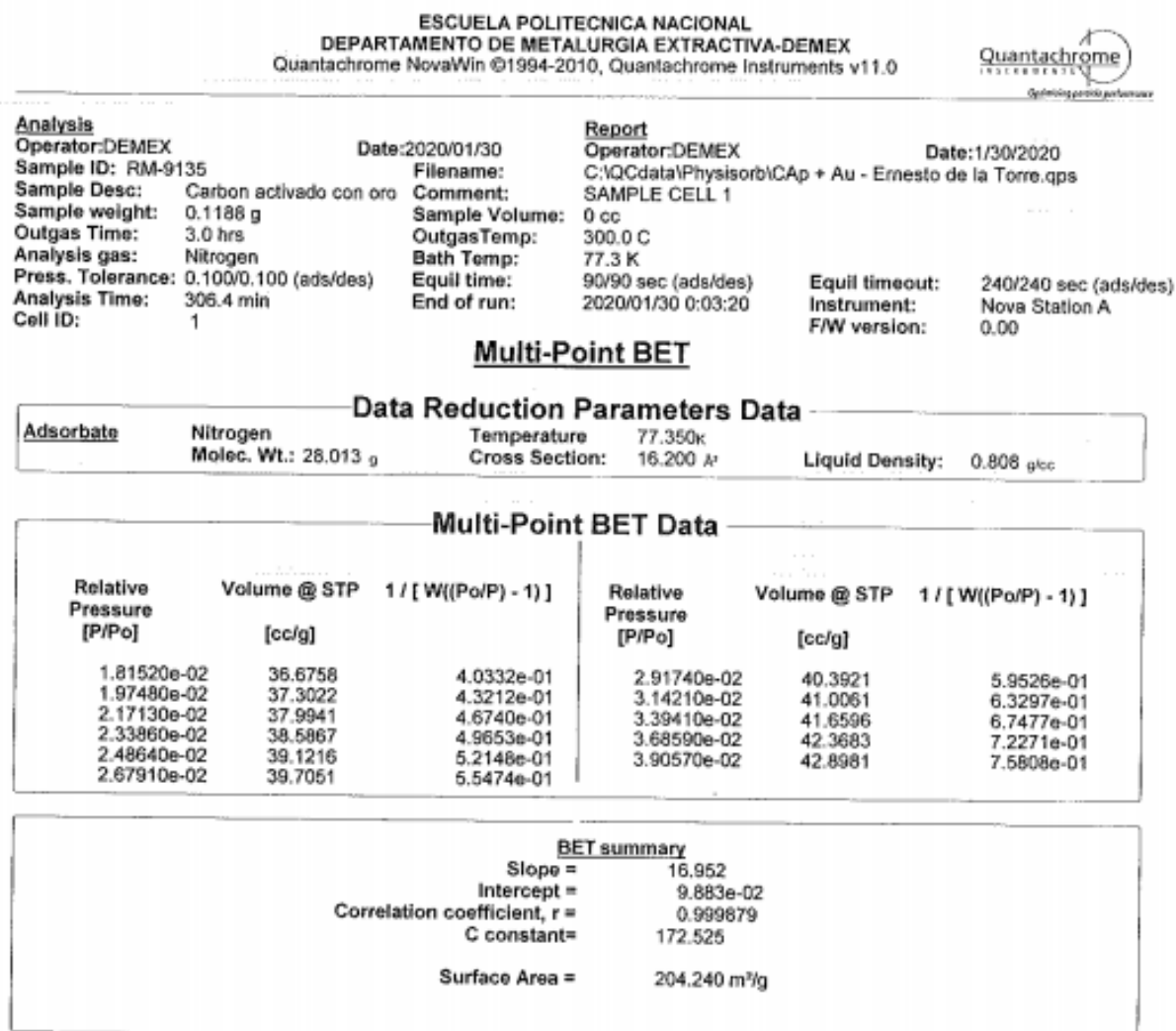


Figura 18. Análisis BET del carbón activado en polvo dopado con Au.

Analysis		Report	
Operator: DEMEX	Date: 2020/01/30	Operator: DEMEX	Date: 1/30/2020
Sample ID: RM-9135	Filename: C:\QCdata\Physisorb\CAP + Au - Ernesto de la Torre.qps	Comment: SAMPLE CELL 1	
Sample Desc: Carbon activado con oro	Sample Volume: 0 cc	Outgas Temp: 300.0 C	
Sample weight: 0.1188 g	Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K	
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 90/90 sec (ads/des)	End of run: 2020/01/30 0:03:20	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)			Instrument: Nova Station A
Analysis Time: 306.4 min			F/W version: 0.00
Cell ID: 1			

Isotherm * Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

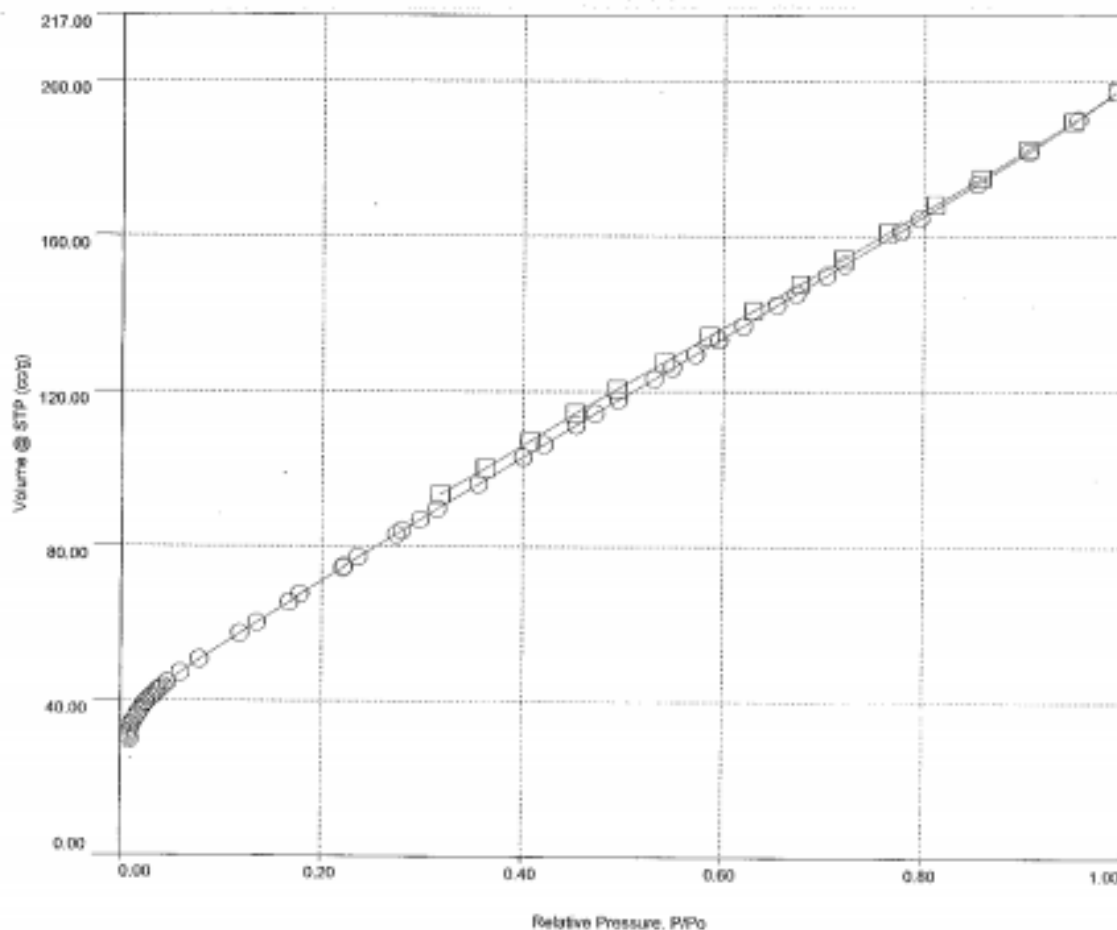


Figura 19. Isotherma de absorción del análisis BET del carbón activado dopado con Au.

Analysis		Report	
Operator: DEMEX	Date: 2020/01/30	Operator: DEMEX	Date: 1/30/2020
Sample ID: RM-9135	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\CAp + Au - Ernesto de la Torre.qps	
Sample Desc: Carbon activado con oro	Comment:	SAMPLE CELL 1	
Sample weight: 0.1188 g	Sample Volume:	0 cc	
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	90/90 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Analysis Time: 306.4 min	End of run:	2020/01/30 0:03:20	Instrument: Nova Station A
Cell ID: 1			F/W version: 0.00

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	2.042e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	1.625e+02 m ² /g

Pore Volume Data

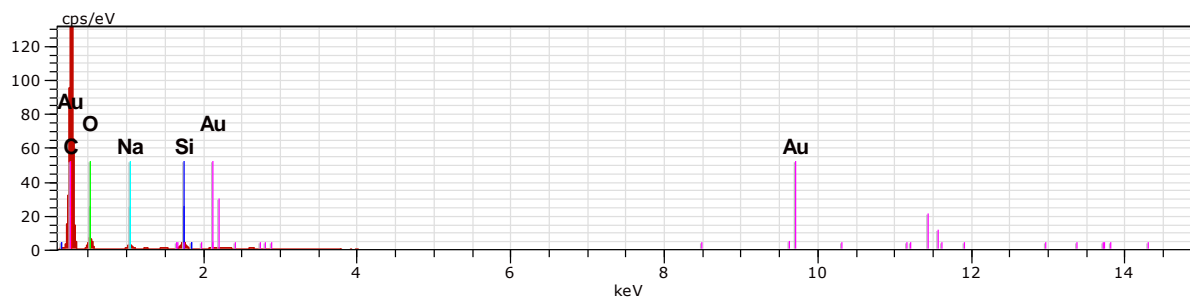
NLDFT method cumulative pore volume.....	2.757e-01 cc/g
--	----------------

Pore Size Data

NLDFT pore Radius (Mode).....	1.448e+01 Å
-------------------------------	-------------

Figura 20. Resultados de los análisis BET y cálculo de la porosidad del carbón activado dopado con Au.

ANEXO F: ANÁLISIS SEM-EDS DE LOS CARBONES ACTIVADOS DOPADOS CON ORO, RUTENIO Y PLATINO

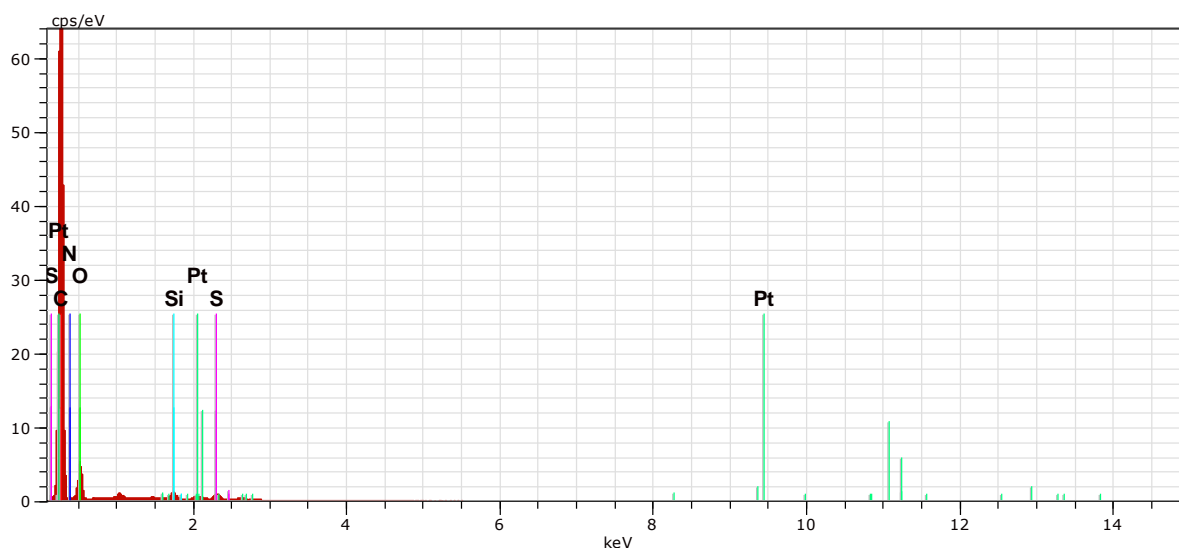


rm-9471 CA ads 23 Fecha:12/13/2019 10:19:42 AM HV:15.0kV D. imp.:14.65kcps

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Compound	Comp.	C norm.	Comp.	C Error (1 Sigma)
[wt.%]	[wt.%]	[at.%]				[wt.%]		[wt.%]		[wt.%]
C	6	K-series	95.50	93.58	96.94		93.58	95.50		
					10.05					
Si	14	K-series	1.79	1.76	0.78	SiO2	3.76	3.84		
					0.10					
Au	79	M-series	1.53	1.49	0.09		1.49	1.53		
					0.09					
Na	11	K-series	1.19	1.16	0.63		1.16	1.19		
					0.10					
O	8	K-series	2.04	2.00	1.56		0.00	0.00		
					0.27					

Total: 102.04 100.00 100.00										

Figura 21. Análisis semi cuantitativo del carbón activado dopado con Au.



rm-9471 CA ads 25 Fecha:12/13/2019 10:43:31 AM HV:10.0kV D. imp.:8.56kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	92.39	91.65	94.13	9.87
N	7	K-series	5.08	5.04	4.44	0.91
Si	14	K-series	0.81	0.80	0.35	0.06
S	16	K-series	0.86	0.85	0.33	0.06
Pt	78	M-series	0.76	0.75	0.05	0.06
O	8	K-series	0.92	0.91	0.70	0.14
Total:			100.81	100.00	100.00	

Figura 23. Análisis semi cuantitativo del carbón activado dopado con Pt.