

Iniciación a la investigación en un laboratorio integrado de química

M.A. Álvarez Merino^a, M.V. López Ramón^a, F. Carrasco Marín^b, M.A. Ferro García^b y A. Pérez Cadenas^b

^a*Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén, España.*

^b*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071, Granada, España.*

malvarez@ujaen.es

Resumen

El reto planteado por la Convergencia al Espacio Europeo en la Educación Superior (EEES) supone una oportunidad para la reflexión y la puesta en marcha de iniciativas de mejora de la calidad en el ámbito de la docencia universitaria. Aprovechando este impulso, se propone un Proyecto de Innovación Docente en la asignatura troncal de "Experimentación en Química Inorgánica" del tercer curso de la Licenciatura en Química de la Universidad de Jaén.

El trabajo presentado recoge la actuación en un laboratorio integrado de Química en el que se desarrollará el proceso de aplicación de los conocimientos adquiridos por los alumnos en las diversas asignaturas cursadas sobre sólidos inorgánicos, caracterización de sólidos adsorbentes, estudio de superficies, procesos de adsorción, técnicas quimiométricas y valorización de subproductos y concienciación medioambiental.

INTRODUCCIÓN

El proceso de convergencia, para la enseñanza superior, iniciado en junio de 1999 con la Declaración de Bolonia, estableció las bases para la construcción de un "Espacio Europeo de Educación Superior". Uno de los aspectos fundamentales de este proceso es el cambio en el modelo de enseñanza empleado hacia un modelo basado en el aprendizaje, donde el verdadero protagonista es el estudiante. Muchos son los docentes que se resisten a este cambio, argumentando que, en el contexto actual de la enseñanza universitaria en España, es imposible implantar el modelo. Algunos de los argumentos más utilizados son la masificación de algunas carreras y la creencia de que los estudiantes no están preparados para asumir la responsabilidad de su propio aprendizaje. Sin embargo, la inminente e inevitable aplicación del Espacio Europeo de Educación superior en el 2010, es motivó más que suficiente para explorar y experimentar iniciativas en el contexto real en el que los profesores desempeñan su tarea docente: falta de medios técnicos y estudiantes a priori pasivos y poco motivados.

Ante el reto que supone la Convergencia Europea en la Educación Superior, se propone la puesta en marcha de un laboratorio integrado de Química para facilitar el aprendizaje de los estudiantes y mejorar la calidad docente de la asignatura de "Experimentación en Química Inorgánica". La experiencia permitirá

además poner en marcha una estrategia de colaboración entre profesores de diferentes áreas de conocimiento. Este cambio requiere una revisión de la planificación de la asignatura y un estudio previo del perfil de los alumnos matriculados.

La línea de investigación propuesta como proyecto de iniciación a la investigación trata sobre la valorización de los residuos de la industria oleícola para la producción de carbones activados y su empleo en procesos de descontaminación de aguas para el consumo humano.

MARCO TEÓRICO Y OBJETIVOS

La Química es la ciencia que estudia la materia, su estructura, propiedades y transformaciones a nivel atómico, molecular y macromolecular de todo tipo de compuestos: inorgánicos, orgánicos y biológicos y sus transformaciones y reactividad. Incluye, por tanto, la investigación de sus estructuras y propiedades, así como, la síntesis de nuevos compuestos, muchas veces con fines tecnológicos.

La docencia en un laboratorio integrado de Química requiere del diseño de trabajos de laboratorio adaptados a los descriptores de las asignaturas y que sirvan para acercar al alumno a las soluciones de problemas cotidianos o puntuales que podemos encontrar en nuestro entorno. En este contexto se pretende que el alumno se conciencie de los graves problemas medioambientales a los que se enfrenta la sociedad actual y se acerque a los procesos de aprovechamiento y valorización de las materias primas disponibles en su región. Por otra parte, se pretende que los alumnos vayan conociendo y adquiriendo una adaptación gradual a las técnicas y metodologías empleadas en el desarrollo de las líneas de investigación de los Departamentos.

Un ejemplo de contaminación medioambiental tiene como foco principal el empleo de herbicidas en zonas agrícolas, lo que ha producido un incremento de riesgos de contaminación que puede causar graves daños para la salud humana y al medio ambiente. Durante los últimos años, la concentración de pesticidas en las aguas superficiales se ha incrementado considerablemente debido a su uso excesivo en actividades agrícolas. Algunos de los episodios de contaminación del agua recientemente ocurridos en Andalucía son consecuencia del uso de herbicidas en el olivar. Así, en el año 2002, la aparición de simazina en las aguas del pantano del Rumblar en Jaén, en Junio de 2004, se detectó la contaminación por terbutilazina del pantano del Dañador y en el pantano de Iznajar (Córdoba). A finales de 2005 se produjo un nuevo episodio de contaminación en el pantano de Guadalmena (Jaén) debido a la alta concentración de terbutilazina y diurón (Fontecha Cámara M. A., 2006, *Tesis Doctoral*, Universidad de Jaén). En todos los casos las aguas contaminadas fueron tratadas con carbones activados.

Los carbones activados son materiales sólidos que presentan un elevado grado de porosidad y área superficial, lo que se consigue mediante un proceso de carbonización de la materia prima y posterior activación con gases oxidantes, tales como vapor de agua, CO₂, aire o mezcla de ellos o mediante agentes químicos, tales como ZnCl₂, H₃PO₄, KOH. La elevada porosidad y área superficial conseguidos después del proceso de activación dan lugar a una alta capacidad de adsorción de los carbones activados, que es difícil de obtener con otros adsorbentes.

Por ello, los carbones activados son adsorbentes muy versátiles, y muy utilizados actualmente, presentando numerosas aplicaciones como adsorbentes en la separación de gases, purificación del aire, tratamiento de aguas para eliminar

contaminantes o recuperación de metales en cantidades trazas.

El material de partida para la obtención del carbón activado se elige según varios criterios, como la posibilidad de obtener un buen sólido activado, con bajo contenido en materia inorgánica, de bajo coste, asequible, que se degrade poco en su almacenamiento y que sea fácilmente activable. Los materiales lignocelulósicos suponen el 47% del total de la materia prima empleada en la preparación de carbones activados (Álvarez Merino M. A., 1999, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada).

En este contexto los objetivos que se pretenden cubrir en el desarrollo del trabajo son los siguientes:

1. Puesta en marcha de una estrategia de colaboración entre profesores de diferentes áreas de conocimiento.
2. Informar a los alumnos de los principales problemas medioambientales en la provincia de Jaén.
3. Valorización de subproductos agrícolas. Preparación de carbones activados a partir de residuos agrícolas (huesos de aceituna y alpeorujó).
4. Caracterización física de los carbones activados.
5. Caracterización química de los materiales preparados.
6. Estudio de la adsorción de meta-clorofenol en régimen estático.

MÉTODO Y PROCESO DE INVESTIGACIÓN

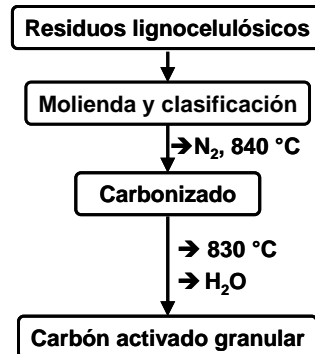
Para elaborar una estrategia de colaboración entre profesores de diferentes áreas de conocimiento hay que partir de la base de que un grupo de síntesis, reacciones y técnicas de caracterización estrechamente relacionadas, conducen a un aprendizaje experimental más eficaz que la realización de un número igual de experimentos no relacionados. Por otra parte hay que conseguir que el alumno aprenda cómo aunar esfuerzos y conocimientos en varias áreas para la resolución de un problema concreto.

Entre los aspectos que el profesorado debe de tener en cuenta a la hora de establecer la colaboración se pueden citar:

- El alumno aprende a utilizar cualquier técnica que necesite en la resolución del problema, sin limitarse a un área de la química.
- Se evita la repetición de ciertas operaciones en distintos laboratorios lo que contribuye a un mejor aprovechamiento del tiempo disponible para la experimentación.
- Favorece el ambiente de investigación en el curso práctico.

Para la obtención de los carbones activados se utilizará hueso de aceituna procedente de almazaras de la zona. Este material una vez molturado y tamizado hasta un tamaño comprendido entre 1 y 2 mm, se someterá a un proceso de carbonización en corriente de N_2 de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, en un horno tubular, calentando a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $840 \text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo esta temperatura durante 1 hora. El proceso de activación se llevará a cabo en atmósfera de H_2O , $0,50 \text{ cm}^3/\text{min}$, a $830 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 y 10 horas para obtener dos carbones activados con diferente grado de activación (Utrera Hidalgo E., 1990, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada).

Los carbones activados obtenidos, H5 y H10 serán caracterizados para conocer tanto su textura porosa como su química superficial.



Las muestras se caracterizarán mediante adsorción física de nitrógeno y dióxido de carbono a -196 y 0 °C respectivamente. Los datos de adsorción de nitrógeno serán analizados mediante la ecuación de BET.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

La ecuación de Dubinin-Radushkevich se aplicará a los datos de adsorción de N₂ y CO₂ para la determinación de los volúmenes de microporos (Álvarez Merino M. A., 1999, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada).

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right]$$

La macro y mesoporosidad será determinada mediante la técnica de porosimetría de mercurio. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión. Cuando un sólido se sumerge en un líquido que no moja su superficie, como es el mercurio, no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce la entrada en estos. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

La presión externa se relaciona con el tamaño de poro mediante la ecuación desarrollada por Washburn, según la cual el radio de poro llenado por mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida según la expresión:

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P}$$

donde P es la presión total ejercida, σ la tensión superficial del mercurio, θ el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r el radio del propio

poro.

Para la caracterización química de los carbones activados se emplearán las técnicas de análisis elemental (C, H, N, S y O), valoraciones másicas con ácido clorhídrico y bases de diferente fortaleza tales como NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃ (López Ramón M. V., 1994, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada). Para ello, 0,25 g de muestra se pondrán en contacto con 25 cm³ de cada una de las disoluciones con una concentración 0,1 M manteniéndose en contacto durante 48 h y valorando las disoluciones sobrenadantes. Las medidas del pH del punto cero de carga de los carbones, es decir el valor de pH al cual la superficie del carbón posee carga neutra, se realizarán midiendo el pH de una suspensión de 0.25 g de carbón en 25 cm³ de agua destilada.

Como aplicación de los carbones activados obtenidos se propone el estudio de los procesos de descontaminación de aguas. En primer lugar y con objeto de determinar la capacidad de adsorción de las muestras se obtendrán las isotermas de adsorción de meta-clorofenol en régimen estático. Para ello 100 cm³ de disolución, conteniendo las cantidades adecuadas de la molécula modelo, se ponen en contacto con 0,1 g de carbón hasta que se alcance el equilibrio y se mide la concentración final de meta-clorofenol mediante espectrofotometría UV aplicándose para ello la Ley de Lambert Beer, es decir, la absorbancia de radiación electromagnética producida por una especie absorbente es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la solución y a la concentración de la disolución muestra que produce la absorción.

$$A = a \cdot b \cdot c$$

donde la absorbancia $A = -\log T = -\log (P/P_0)$ y T, transmitancia, es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución, $T = P/P_0$, expresada en tanto por uno.

$$\log (P_0/P) = a \cdot b \cdot c = -\log (P/P_0) = -\log T$$

$$P/P_0 = 10^{-a \cdot b \cdot c}$$

a =constante de proporcionalidad, **absortividad**, es una propiedad intensiva de la materia y por tanto relacionada únicamente con la naturaleza de la misma, b =trayectoria de la radiación a través de la muestra (cm), c =concentración (g/l).

El análisis de las isotermas de adsorción se le realizará mediante aplicación de la ecuación de Langmuir la cual se puede escribir en la forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{BX_m} + \frac{C}{X_m}$$

donde X es la cantidad adsorbida a una concentración de equilibrio determinada, C. X_m es la capacidad de adsorción y B es una constante relacionada con la variación de la energía libre del proceso de adsorción. La afinidad relativa de los adsorbatos por la superficie del carbón viene dada por el producto BX_m . (López Ramón M. V., 1994, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Durante el proceso de carbonización la pérdida de peso ha de ser de 75%, mientras que durante el proceso de activación la pérdida de peso que se obtendrá será de un 20 y un 50% para los tiempos de activación empleados.

Un ejemplo de las isotermas de adsorción obtenidas con las muestras H5 y H10 se da en la **Figura 1** para el caso de N_2 y en la **Figura 2** para CO_2 . (Utrera Hidalgo E., 1990, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada).

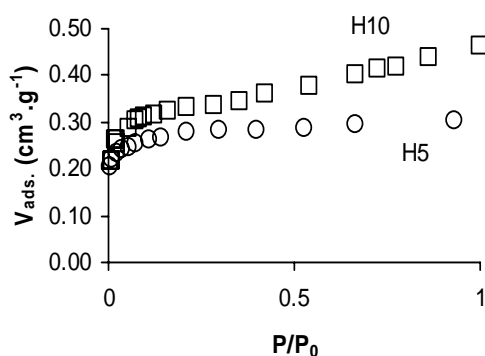


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sobre los carbones activados.

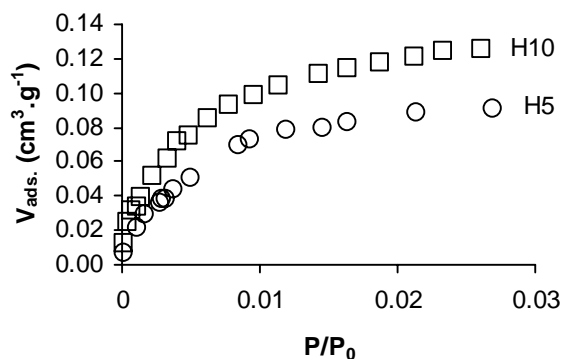


Figura 2. Isotermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ sobre los carbones activados.

A las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se les ha aplicado el método de BET, con objeto de obtener el valor de la superficie específica, SN_2 ; usando para la superficie de la molécula de N_2 a esta temperatura el valor de $0,162\text{ nm}^2$. La **Figura 3** muestra la representación de BET para la muestra H10.

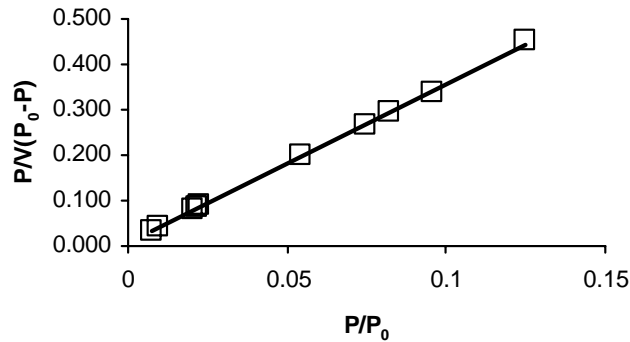


Figura 3. Aplicación de la ecuación de BET a la adsorción de N₂ a -196 °C en la muestra H10.

La adsorción física de gases y vapores sobre sólidos-microporosos también puede ser descrita mediante la teoría de Dubinin. La teoría del llenado del volumen de microporos ha sido desarrollada a partir de un modelo teórico que tiene en cuenta la energía de adsorción y su distribución. La aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de N₂ y CO₂ se recoge en las **Figuras 4 y 5**, respectivamente.

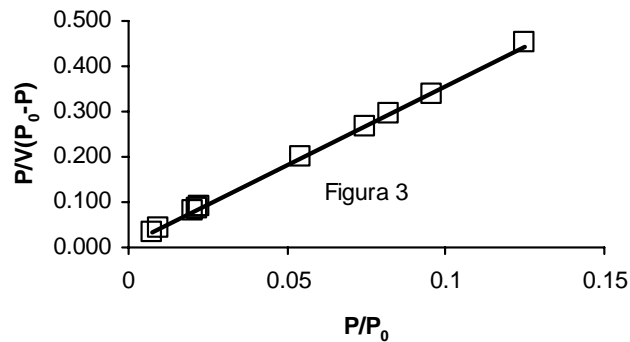


Figura 4. Aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de N₂ a -196 °C en la muestra H10.

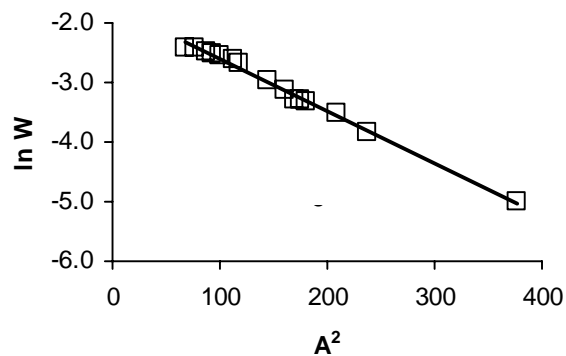


Figura 5. Aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la adsorción de CO₂ a 0 °C en la muestra H10.

En la **Figura 6** se representan las distribuciones del tamaño de poros obtenidas a partir de porosimetría de mercurio. Como se observa la porosidad de la muestra H10 está más desarrollada que para la muestra con menor activación.

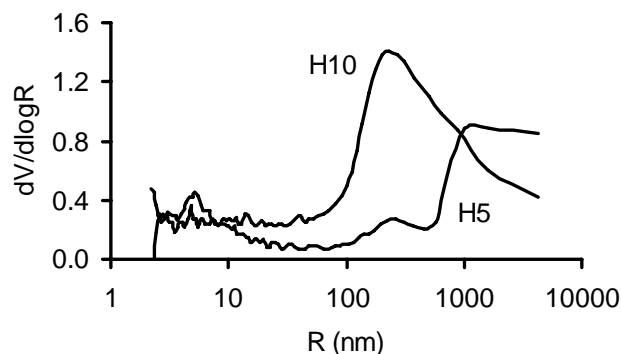


Figura 6. Distribuciones del tamaño de poros obtenidas a partir de porosimetría de mercurio.

Todos los datos obtenidos de la caracterización textural de los carbones activados obtenidos se recogen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades texturales de los carbones activados preparados.

	H5	H10
V_p (cm ³ /g)	0,25	0,38
S_{BET} (m ² /g)	631	914
DR N ₂ W ₀ (cm ³ /g)	0,27	0,38
DR CO ₂ W ₀ (cm ³ /g)	0,33	0,45
Densidad aparente (g/cm ³)	1,12	0,87

Como se observa el incremento del grado de quemado de las muestras incrementa los valores de superficie específica y de volúmenes de poros, al tiempo que disminuye la densidad de partícula.

El ácido clorhídrico valora todos los grupos básicos superficiales y teniendo en cuenta que el NaOH valora los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, que el Na₂CO₃ valora los grupos carboxílicos y lactónicos y que el NaHCO₃ valora solo grupos carboxílicos, se calcularon los grupos ácidos de diferente naturaleza mediante las siguientes expresiones:

$$meq \text{ Grupos Básicos} = meq \text{ HCl}$$

$$meq \text{ Grupos Carboxílicos} = meq \text{ NaHCO}_3$$

$$meq \text{ Grupos Lactónicos} = meq \text{ Na}_2\text{CO}_3 - meq \text{ NaHCO}_3$$

$$meq \text{ Grupos Fenólicos} = meq \text{ NaOH} - meq \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Los resultados obtenidos para la caracterización química se recogen en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Propiedades químicas de los carbones activados preparados

	H5	H10
Carboxílicos (meq/g)	0,25	0,23
Lactónicos (meq/g)	0,07	0,20
Fenólicos (meq/g)	0,04	0,14
Básicos (meq/g)	0,76	0,72
pH _{PZC}	10,99	10,85

Como se observa el número de grupos superficiales ácidos es muy superior en la muestra H10, lo que indica que el tratamiento de activación de la muestra carbonizada fija en la superficie grupos oxigenados, Por el contrario, la basicidad de las muestras es muy similar lo que conduce a valores de pH_{PZC} prácticamente idénticos.

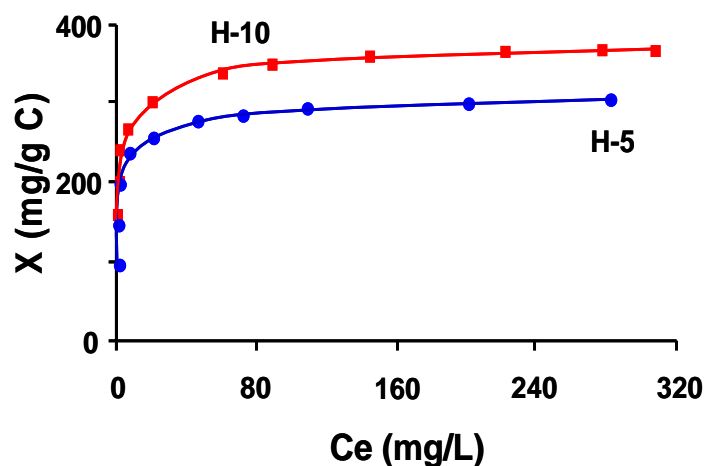


Figura 7. Isotermas de adsorción de meta-clorofenol sobre los carbones activados obtenidos.

Las diferencias encontradas en la naturaleza química y textural de los carbones activados preparados se verán reflejadas en el comportamiento como adsorbentes de los mismos. Así la **Figura 7** recoge las isotermas de adsorción de meta-clorofenol sobre los carbones activados obtenidos. Los valores de las cantidades adsorbidas se determinan mediante espectrofotometría UV, midiendo a una longitud de onda de 282,5 nm.

Ambas isotermas se ajustan bien a la ecuación de Langmuir y a partir de ella se obtienen la capacidad de adsorción de cada uno de los carbones, X_m , la constante del proceso de adsorción, B , y la afinidad relativa del meta-clorofenol por la superficie del carbón, $B \cdot X_m$. Todos estos valores se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de Langmuir.

	H5	H10
X_m (mg/g)	303	379
B (L/g)	202	367
$B \times X_m \times 10^{-3}$	61,2	139,1

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la mayor capacidad de adsorción corresponde al carbón con mayor grado de activación, es decir, la

muestra que posee una porosidad más desarrollada y abierta (Utrera Hidalgo E., 1990, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada; López Ramón M. V., 1994, *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada). Por otra parte, la afinidad relativa también es superior en esta muestra, lo que nos indica que los grupos superficiales presentes en el carbón más activado producen interacciones más fuertes con el meta-clorofenol.

En el desarrollo de la práctica el alumno habrá adquirido la destreza necesaria para elaborar un esquema de investigación en el que desarrollará habilidades para:

1. El aprovechamiento de un material abundante y barato como materia prima para la preparación de materiales adsorbentes.
2. Caracterización químico-física de sólidos porosos empleando para ello los conocimientos adquiridos en las asignaturas de las áreas de Química-Física y Química Analítica.
3. Aplicación de los adsorbentes preparados para el tratamiento de aguas contaminadas, utilizando moléculas modelo.