



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**VALORACIÓN DE ESCORIAS DE ACERO COMO ADSORBENTES PARA
REMOVER COMPUESTOS ORGÁNICOS PRESENTES EN AGUA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

AUGUSTO DE JESÚS RODRÍGUEZ RAMÍREZ

ASESOR: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

México, D. F.

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: RODOLFO TORRES BARRERA

VOCAL: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

SECRETARIO: ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

1^{er} SUPLENTE: ALFONSO DURÁN MORENO

2^{do} SUPLENTE: JOSE AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

SITIO DONDE SE REALIZÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

SUSTENTANTE

AUGUSTO DE JESÚS RODRÍGUEZ RAMÍREZ

DEDICATORIAS

A Dios por la vida;
porque en todo momento, lugar y situación ahí está.

A mis padres en esta tierra,
Baltazar Rodríguez Rangel y Laura Ramírez Patlán
juntos son la mayor bendición que Dios me ha dado;
un honor tenerlos como guía y apoyo incondicional;
un ejemplo de carácter, trabajo y dedicación;
un orgullo ser su hijo.

A mi hermano,
quien comparte esta bendición conmigo,
que es otro claro ejemplo de la gran labor de mis padres,
que es una persona muy importante en mi vida.

Al amor de mi vida,
por existir, por estar ahí, por ser única
por compartir todo conmigo
por ser una bendición estar contigo en este camino y después.

Without taking a step outdoors
You know the whole world;
Without taking a peep out the window
You know the colour of the sky.

The more you experience,
The less you know.
The sage wanders without knowing,
Looks without seeing,
Accomplishes without acting.

Para la existencia que no comparte esta realidad.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por brindarme esta oportunidad de vivir.

A mis padres por su constante apoyo y ejemplo de vida.

A toda mi familia, que de un modo u otro me ha ayudado y apoyado siempre.

A la UNAM, que es una gran institución abierta a las opiniones y que brinda oportunidades que debemos agradecer con acciones en cada momento.

A la Doctora Rosa María Ramírez Zamora, por el apoyo brindado en todo momento y por la atención que siempre tiene con sus estudiantes.

A mis compañeros del cubículo por su ayuda, por las opiniones y momentos que cordialmente compartimos.

A Leticia García y Kitzia Gutiérrez por el apoyo brindado en cuanto a las técnicas analíticas en el HPLC y a Thalía Huanosta por los análisis de SEM.

Al Instituto de Ingeniería por el apoyo para la realización de esta tesis

A Soledad Lucario por su ayuda para la adquisición de materiales y reactivos.

CONTENIDO

Índice de tablas	3
Índice de figuras	3
Resumen	4
Introducción	7
Hipótesis	8
Objetivo general	8
Objetivos específicos	8
Capítulo 1. Marco Teórico	9
1.1 Generalidades de las escorias de acero	9
1.1.1 Definición y tipos	9
1.1.2 Procesos de producción	10
1.1.3 Cifras de producción de escorias	14
1.1.4 Características fisicoquímicas	15
1.1.5 Destino final	18
1.1.6 Legislación aplicable	22
1.1.7 Casos de aplicación de escorias en procesos de tratamiento de agua	22
1.2 Generalidades del proceso de adsorción	26
1.2.1 Definición y tipos	26
1.2.2 Mecanismo de adsorción	28
1.2.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción	30
1.2.3.1 Características físicas y químicas del adsorbato	30
1.2.3.2 Características físicas y químicas del adsorbente	31
1.2.3.3 Características físicas y químicas del medio	31
1.2.4 Isotermas de adsorción	33
1.2.4.1 Generalidades	33
1.2.4.2 Isoterma de Freundlich	34
1.2.4.3 Isoterma de Langmuir	35
1.2.5 Aplicaciones del proceso de adsorción en el tratamiento de agua	36
1.3 Generalidades de la atrazina	37
1.3.1 Características físicas y químicas	37
1.3.2 Usos y producción	38
1.3.3 Liberación y rutas en el ambiente	38
1.3.4 Exposición y efectos tóxicos	39
1.3.4.1 En humanos	39
1.3.4.2 En animales de laboratorio	40
1.3.4.3 En el medio ambiente	41
1.3.5 Situación en México de la atrazina	41
1.3.5.1 Usos registrados	41
1.3.5.2 Nombres comerciales	42
1.3.6 Legislación para atrazina en agua potable	42
1.3.7 Estudios de adsorción de atrazina	43
Capítulo 2. Metodología experimental	45
2.1 Materiales y Reactivos	45
2.1.1 Escorias	45
2.1.2 Soluciones de atrazina	45
2.1.3 Materiales y equipos de laboratorio	46

2.1.4	Reactivos diversos.....	47
2.2	Técnicas y sistemas experimentales.....	48
2.2.1	Cinéticas de adsorción	48
2.2.2	Isotermas de adsorción	49
2.2.3	Oxidación de atrazina.....	49
2.3	Técnicas analíticas.....	50
2.3.1	Caracterización de Escorias	50
2.3.2	Cuantificación de atrazina	54
Capítulo 3.	Resultados y discusión	57
3.1	Caracterización de escorias	57
3.1.1	Caracterización de escorias por MEB: contenido de Fe y morfología	58
3.1.2	Composición mineralógica de escorias por difracción de rayos X	61
3.1.3	Análisis mediante Absorción de Fuerza Atómica: contenido de Fe y Cu	64
3.2	Evaluación de las escorias como adsorbentes para remover atrazina	65
3.2.1	Cinéticas de adsorción de atrazina	65
3.3	Isotermas de adsorción de atrazina.....	70
3.3.1	Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de escoria.....	70
3.3.2	Influencia del pH y de la dosis de escoria aplicada.....	72
3.3.3	Influencia del tipo de escoria.....	74
3.4	Influencia del tipo de escoria.....	77
Capítulo 4.	Conclusiones	80
Referencias	81

Índice de tablas

Tabla 1.1 Composición típica de escorias (%).	16
Tabla 1.2 Composición química de la escoria proveniente del proceso con alto horno (%).	16
Tabla 1.3 Composición química de la escoria proveniente del proceso con horno básico al oxígeno	17
Tabla 1.4 Propiedades de la atrazina	38
Tabla 1.5 Estudios de adsorción de atrazina.....	44
Tabla 2.1 Escorias de acero utilizadas en el estudio.....	45
Tabla 3.1 Datos para identificación de escorias	57
Tabla 3.2 Fases mineralógicas presentes en las escorias analizadas	62
Tabla 3.3 Porcentaje total en Peso de Fe y Cu presente en escorias de acero obtenido mediante absorción atómica.....	64
Tabla 3.4 Máximo % total de atrazina adsorbida a distintas concentraciones con dosis de 1 g escoria/L.....	69
Tabla 3.5 Máximo % de atrazina adsorbida a distintas concentraciones con dosis de 10 g escoria/L.	69
Tabla 3.6 Comparación del % de adsorción de atrazina en función del pH de la solución.	70
Tabla 3.7 Constantes de Freundlich y Langmuir para las isotermas de adsorción.....	75
Tabla 3.8 Comparación de la adsorción de atrazina con distintos procesos...	78

Índice de figuras

Figura 1.1 Horno de arco eléctrico para la producción de acero	11
Figura 1.2 Alto horno para la producción de acero.....	12
Figura 1.3 Horno básico al oxígeno en la producción de acero	13
Figura 1.4 Uso de escorias en Estados Unidos en 2003.....	19
Figura 1.5 Uso de escorias en Alemania en 2000.....	19
Figura 1.6 Uso de escorias en la Unión Europea en 2000	20
Figura 1.7 Uso de escorias en la Japón en 2005	20
Figura 1.8 Estructura química de la atrazina	37
Figura 2.1 Curva de calibración de Atrazina por el método de HPLC.	56
Figura 3.1 Imagen MEB escoria 3 ACER 2.5 KX	58
Figura 3.2 Imagen MEBescoria 1 MIT 2.5 KX	58
Figura 3.3 Imagen MEB escoria 4 ND KX	58
Figura 3.4 Imagen MEB escoria 5 CR 2.5 KX	59
Figura 3.5 Imagen MEB escoria 2 AH 2.5 KX	59
Figura 3.6 Cinética de adsorción de atrazina (10 mg/L) con 1 g escoria/L.....	66
Figura 3.7 Cinética de adsorción de atrazina (10 mg/L) con 10 g escoria/L....	66
Figura 3.8 Variación de q_e con escoria 5 CR en función de la dosis aplicada para dos valores de pH.	72
Figura 3.9 Variación de q_e con escoria 3 ACER en función de la dosis aplicada para dos valores de pH.	72
Figura 3.10 Variación de q_e con escoria 1 MIT en función de la dosis aplicada para dos valores de pH.	73
Figura 3.11 Isotermas de Freundlich para las escorias 5 CR, 2 AH y 4 ND.....	74
Figura 3.12 Isotermas de Langmuir para las escorias 2 AH, 1 MIT y 5 CR.....	74

Resumen

El objetivo de este estudio es determinar la factibilidad técnica de valorar las escorias de acero para remover atrazina (pesticida del grupo de disruptores endócrinos) presente en agua. Esta tesis se constituye de cuatro capítulos: Capítulo 1 Marco teórico, Capítulo 2 Estudio experimental: Valoración de escorias de hierro y acero como adsorbentes, Capítulo 3 Resultados y discusión, Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones. A continuación se hace una descripción resumida de la información más importante de cada capítulo.

- En el Capítulo 1 se presenta toda la información teórica necesaria para determinar la problemática que representan las escorias de acero, cuya producción anual en México en 2005 fue de alrededor de 3.26 millones de toneladas, provenientes de los principales procesos de producción de acero en el país que son los que emplean horno de arco eléctrico y horno básico al oxígeno. Estas escorias principalmente se descargan en tiraderos por esto el interés en darle una aplicación adecuada. Se han estudiado algunas opciones para aprovechar sus características como adsorbentes y fotocatalizadores de ciertos compuestos químicos (Dimitrova y Mehandgiev, 1998 y 2000; Li *et al.*, 2000; Gupta, *et al.*, 2006), pero las propiedades de las escorias cambian dependiendo el lugar y el proceso por el que se generen por eso el interés en valorarlas y probar sus capacidades para remover ciertos compuestos. Se detalla también en este capítulo el tema de adsorción ya que resulta muy importante para este estudio, tanto las ecuaciones de las isothermas que describen el proceso, los factores que influyen en la adsorción con escorias así como las generalidades del proceso. Del mismo modo, se presentan las generalidades de la atrazina para poder entender otros factores que puedan influir en este estudio conociendo las principales características de este compuesto. Con base en este marco teórico se tendrá una perspectiva adecuada para realizar satisfactoriamente el estudio planeado.
- El Capítulo 2 o Metodología Experimental se dividió en dos etapas: pruebas de caracterización de escorias de hierro y pruebas de tratamiento de

atrazina con escorias. Las características determinadas a estos materiales fueron: morfología (microscopía electrónica de barrido), composición mineralógica (espectroscopía de difracción de rayos X) y contenido de hierro (absorción atómica)

- En el Capítulo 3 se presentan, analizan e interpretan los resultados experimentales obtenidos. Se determinó la morfología de las escorias siendo 1 MIT y 4 ND las más rugosas, seguidas por 3 ACER y 5 CR. Se encontró además que las escorias con mayor cantidad de hierro son 1 MIT con un valor de alrededor de 14.32%; en la escoria 5 CR se obtuvo 12.39% y en la escoria 3 ACER 10.54%. Mediante el análisis de fases mineralógicas de las escorias se encontró que la gran mayoría presenta Fe_2O_3 hematita y/o FeO wuestita y también presentan distintos compuestos como óxidos de calcio, magnesio, aluminio y silicio. En cuanto a los estudios de adsorción, las escorias que presentaron el porcentaje más alto de adsorción de atrazina con diferentes concentraciones y diferentes dosis de adsorbente fueron 5 CR, 4ND y 3 ACER. Las escorias que tuvieron un comportamiento más regular en cuanto a la tendencia de los resultados en las isothermas de adsorción fueron 4 ND, 5 CR y 2 AH con la isoterma de Freundlich ya que con la de ecuación de Langmuir no se ajustaron correctamente los resultados. Se observó la influencia del pH, de la concentración del adsorbato y la dosis del adsorbente en el proceso de adsorción, descubriendo que las escorias de acero que presentaron un mejor comportamiento después de controlar adecuadamente los factores anteriormente mencionados fueron 3 ACER y 5 CR logrando una adsorción de hasta el 44%. Las escorias que no tuvieron gran cambio aún controlando los factores claves del proceso fueron 1 MIT y 2 AH con una adsorción de alrededor de 28%.
- Finalmente en el Capítulo 4, con base en los resultados obtenidos, se concluye que se demostró la factibilidad del uso de las escorias de acero para remover compuestos orgánicos gracias a la caracterización de las escorias de acero. Las variables que determinan fundamentalmente el rendimiento del proceso de adsorción son el pH y la concentración inicial.

Controlando ambos factores se obtienen mejores resultados en la adsorción de atrazina, aunque también es importante la dosis de escoria y tener controlada la temperatura del proceso. En general y como conclusión global se puede decir que la escoria 5 CR fue la que mostró un mejor comportamiento considerando todas las experimentaciones realizadas.

Introducción

La contaminación de fuentes de abastecimiento de agua potable por descargas de aguas residuales en el país ha rebasado significativamente su capacidad de auto-depuración. Lo anterior, aunado a la escasez de agua en el país, hacen necesario plantear alternativas que sean viables, tanto del punto de vista tecnológico como económico para cubrir la creciente demanda de este bien, cumpliendo simultáneamente con la calidad adecuada.

Una de las propuestas más viables para obtener los volúmenes necesarios de agua que eviten la sobreexplotación de los mantos acuíferos, es el tratamiento de aguas residuales, que en el Valle de México son aproximadamente 20 m³/s. Esta opción permitiría satisfacer la demanda de este recurso para diversos usos y además minimizaría el problema de disposición de aguas residuales producidas en el país. En cuanto al tratamiento y reúso de aguas residuales, las experiencias en otros países (EPA, 1992) indican que el uso de aguas tratadas para la recarga es una alternativa técnicamente factible. En términos generales se considera que el procedimiento de tratamiento es caro. Sin embargo, dada la necesidad de disponer de aguas de fuentes lejanas, se estima que en el futuro cercano la recarga de acuíferos será viable como alternativa para la obtención de fuentes de agua.

El Instituto de Ingeniería ha demostrado la factibilidad de tratar aguas residuales con fines de reúso en la Ciudad de México (Ramírez Zamora *et al.*, 2003). En ese estudio se puso en evidencia que las aguas residuales generadas en el Distrito Federal presentan concentraciones de sustancias altamente tóxicas que rebasan el límite propuesto por la normatividad mexicana (NOM-003-SEMARNAT-1997) para reúso de agua residual, tratada por contacto directo.

Este proyecto propone una alternativa viable para ayudar a resolver el problema de contaminación de agua y de manera simultánea, aprovechar los residuos industriales no peligrosos, disminuyendo así la cantidad de escorias de acero para disposición.

En este sentido, la industria siderúrgica es una de las principales generadoras de residuos que pueden ser valorados o aplicados por sus características fisicoquímicas (alto contenido de porosidad y elevado contenido de hierro, presencia de formas minerales a base de hierro) para el tratamiento de agua por procesos de adsorción y/o de oxidación avanzada. En 2005, México fue el productor de acero número 15 a nivel mundial con 16.2 millones de toneladas y la cantidad aproximada de escorias que se produjo durante ese año fue de 3.8 millones de toneladas (CANACERO 2, 2006).

Hipótesis

Debido a sus características fisicoquímicas, las escorias de acero presentan un gran potencial para remover eficientemente contaminantes orgánicos, recalcitrantes a tratamientos convencionales, presentes en agua.

Objetivo general

Determinar la factibilidad de valorar escorias de acero para remover eficientemente atrazina (pesticida del grupo de disruptores endócrinos) presente en agua.

Objetivos específicos

- Realizar la caracterización fisicoquímica y mineralógica de escorias producidas en plantas de producción de acero, mediante análisis de laboratorio.
- Evaluar la capacidad de adsorción de escorias de acero para remover atrazina, realizando pruebas experimentales en el laboratorio con soluciones sintéticas.
- Estimar el potencial de las escorias de acero como catalizador de hierro en la reacción de Fenton, con base en pruebas exploratorias realizadas con soluciones sintéticas.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Generalidades de las escorias de acero

1.1.1 Definición y tipos

La escoria es un agregado rugoso de origen mineral, formado por silicatos de calcio, y ferritas, combinados con óxidos fundidos de hierro, aluminio, manganeso, calcio, y magnesio (ASTM, 2006).

También se puede definir como un material formado por la reacción química de un fundente con la ganga de un mineral, con la ceniza de un combustible o con las impurezas oxidadas durante la refinación de un metal (MSTS, 2006).

En términos generales, se definirá la escoria como el producto en fusión que se separa en la fundición de los metales. Es una combinación de óxidos, de fundentes, de carga metálica, ceniza y revestimiento del horno, proveniente de los procesos siderúrgicos.

La escoria está formada principalmente por óxidos, silicatos, hierro, caliza, magnesio y manganeso, además de otros remanentes de elementos químicos que son agregados al horno durante el proceso de fusión y refinación del acero.

La escoria se genera en fases líquidas, etapas en las cuales se forman cristales con ligas fuertes, similares a los que se obtienen de los procesos de vitrificación; no liberan elementos de su matriz, por lo que no se encuentran clasificadas como residuos peligrosos en la NOM-052-SEMARNAT-1993 excepto ferroaleaciones.

Al llevar a cabo la caracterización de las escorias se demuestra que, por su composición estas pueden ser utilizadas en procesos productivos, representando de esta manera un subproducto de la industria siderúrgica, del hierro y de la fabricación de ferroaleaciones y como materia prima en otros procesos.

Las escorias se generan en un volumen aproximado de 100 a 300 kg. Por tonelada de acero dependiendo el proceso de producción (SEMARNAT-CANACERO, 2004).

1.1.2 Procesos de producción

La escoria se genera en los siguientes procesos siderúrgicos para la producción de acero (CANACERO 2, 2006; CAMIMEX, 2006):

- Horno de arco eléctrico
- Alto horno
- Horno básico al oxígeno
- Horno de arco sumergido (ferroaleaciones)

A continuación se describe cada uno.

Los procesos para fabricación de acero más comunes son el de horno de arco eléctrico y el de convertidor al oxígeno, por lo cual, se tomarán los valores de escorias producidas en estos procesos como referencia para el cálculo estimativo de la generación de escoria.

En el proceso de producción de acero mediante horno de arco eléctrico (HAE), se generan entre 100 y 250 kilogramos de escoria por tonelada de acero producido. Estos hornos sólo se cargan con chatarra de acero de alta calidad. Son utilizados para la fusión de aceros para herramientas con resistencia a la temperatura o inoxidables. Considerando que estos hornos son para la producción de aceros de alta calidad siempre están recubiertos con ladrillos de la línea básica.

Existen hornos de arco eléctrico que pueden contener hasta 270 toneladas de material fundido. Para fundir 115 toneladas se requieren aproximadamente tres horas y 50 000 kwh de potencia. También en estos hornos se inyecta oxígeno puro por medio de una lanza.

Los hornos de arco eléctrico funcionan con tres electrodos de grafito los que pueden llegar a tener 760 mm de diámetro y longitud de hasta 12m. La mayoría de los hornos operan a 40 v y la corriente eléctrica es de 12,000 A.

Estos equipos tienen un crisol o cuerpo de placa de acero forrado con refractario y su bóveda es de refractario también sostenida por un cincho de acero, por lo regular enfriado con agua. Para la carga del horno los electrodos y la bóveda se mueven dejando descubierto al crisol, en el que se deposita la carga por medio de una grúa viajera (www.aprendizaje.com.mx).

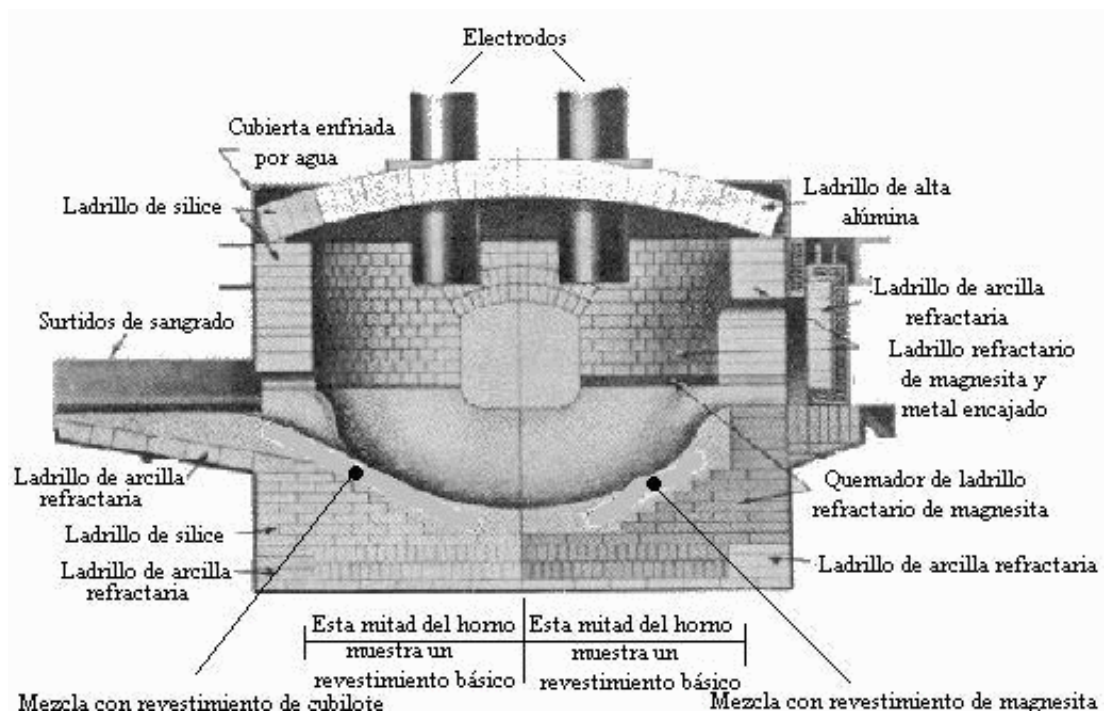


Figura 1.1 Horno de arco eléctrico para la producción de acero

El proceso de producción de acero utilizando alto horno (AH), que genera entre 250 y 300 kilogramos de escoria por cada tonelada de acero producido, utiliza como materias primas mineral de hierro, coque y caliza.

En general los altos hornos tienen un diámetro mayor a 8 m y llegan a tener una altura superior de los 60 m. Están revestidos de refractario de alta calidad. Los altos hornos pueden producir entre 800 y 1 600 toneladas de arrabio cada 24 h. La caliza, el coque y el mineral de hierro se introducen por la parte

superior del horno por medio de vagones que son volteados en una tolva. Para producir 1000 toneladas de arrabio, se necesitan 2 000 toneladas de mineral de hierro, 800 toneladas de coque, 500 toneladas de piedra caliza y 4000 toneladas de aire caliente.

Con la inyección de aire caliente a 550°C, se reduce el consumo de coque en un 70%. Los sangrados del horno se hacen cada 5 o 6 horas.

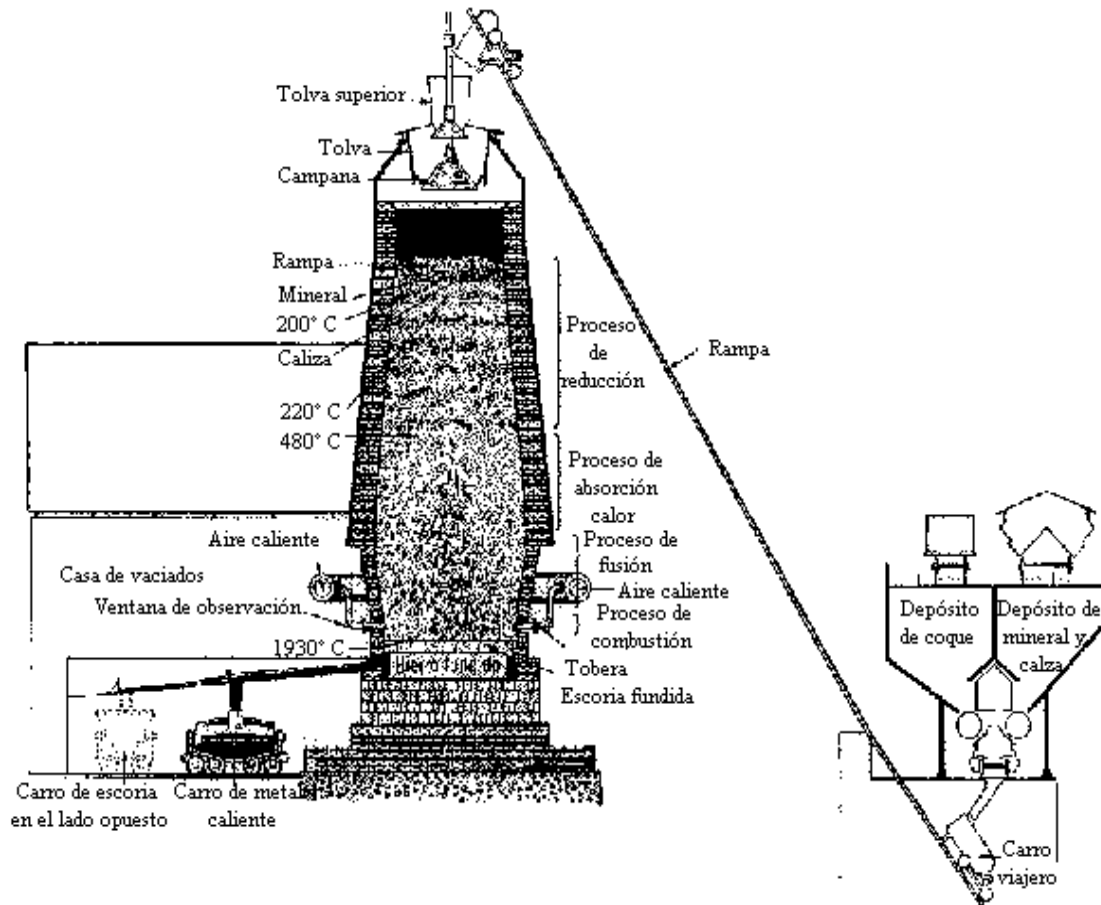


Figura 1.2 Alto horno para la producción de acero.

Para describir un el proceso en un horno básico al oxígeno (BOF) es conveniente primero describir lo que es un horno de Bessemer.

Un horno de Bessemer es aquél en forma de pera que está forrado con material refractario y donde el convertidor se carga con chatarra fría y se le vacía arrabio derretido. Posteriormente, se le inyecta aire a alta presión con lo que se eleva la temperatura por arriba del punto de fusión del hierro, haciendo que éste hierva. Con lo anterior, las impurezas son eliminadas y se obtiene

acero de alta calidad. Este horno fue inventado por Sir Henry Bessemer a mediados de 1800, sólo que como en esa época la producción del oxígeno era costosa se inició con la inyección de aire, con lo que surgió el convertidor Bessemer.

El BOF ha sustituido a los hornos de Bessemer. El BOF es un horno muy parecido al Bessemer con la gran diferencia que a este horno en lugar de inyectar aire a presión se le inyecta oxígeno a presión, con lo que se eleva mucho más la temperatura que en el Bessemer y en un tiempo muy reducido. El nombre del horno se debe a que tiene un recubrimiento de refractario y a la inyección del oxígeno. La carga del horno está constituida por 75% de arrabio procedente del alto horno y el resto es chatarra y cal. La temperatura de operación del horno es superior a los 1,650°C y es considerado como el sistema más eficiente para la producción de acero de alta calidad (www.aprendizaje.com.mx).

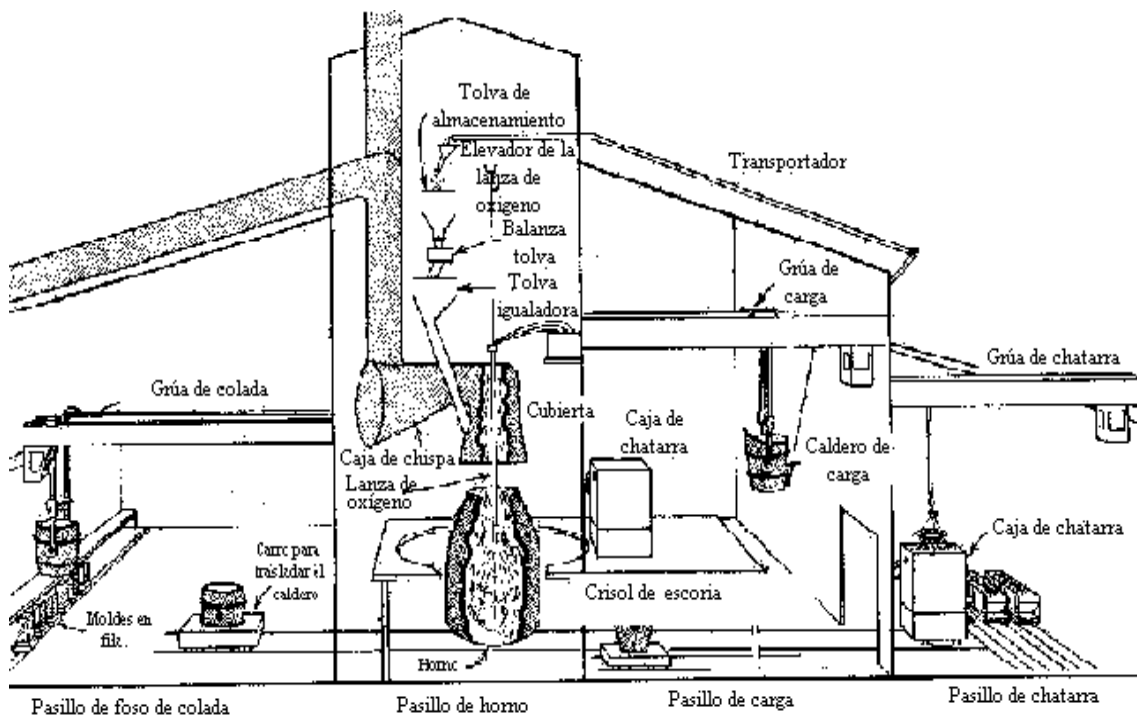


Figura 1.3 Horno básico al oxígeno en la producción de acero

Se generan alrededor de 200 kilogramos de escoria por cada tonelada de acero producido utilizando este método.

1.1.3 Cifras de producción de escorias

Debido a que no se tienen reportes en México sobre la generación de escorias, se presentan aquí los resultados obtenidos mediante un cálculo estimativo con base a datos de producción de acero y de eficiencia de producción reportada para los principales procesos de producción de acero que son los que emplean horno de arco eléctrico y horno básico al oxígeno. Para esto se analizarán primero las cifras sobre producción de acero en México y en el mundo.

La producción mundial de acero alcanzó un máximo histórico en 2005 al producir 1 129 millones de toneladas (mdt). La República Popular de China contribuyó con 349.9 mdt, lo que les significó un incremento del 25%, representando un 31% de la producción total en 2005 (CANACERO 2, 2006).

En México se produjeron 16.3 mdt, no pudiendo alcanzar la meta planeada de 16.7 debido a la desaceleración de la producción industrial durante la segunda mitad del año, el alto costo del gas natural y a conflictos laborales en algunas plantas siderúrgicas, colocando a nuestro país como el productor de acero número 15 a nivel mundial (INEGI, 2005), muy por debajo de Japón (112.5 mdt), Estados Unidos (93.3 mdt), Rusia (66.1 mdt) y Corea del Sur (47.8 mdt) que se ubicaron en los primeros cinco lugares de producción mundial en 2005 respectivamente sólo detrás de China (CANACERO 2, 2006).

La producción de acero en el mundo se puede analizar por zonas geográficas. De este modo, se tiene que en Norteamérica se produce el 11%, en Sudamérica 4%, África 2%, Medio Oriente 1%, Asia 52%, Europa 29% y Australia 1%.^{5,7}

Como se mencionó anteriormente, se tomarán los valores de escorias producidas en los principales procesos como referencia para el cálculo estimativo de la generación de escoria. Estos procesos generan alrededor de 200 kilogramos de escoria por cada tonelada de acero producida.

Con base a estos datos, se obtiene que la producción mundial de escorias en 2005 fue de 225.8 mdt, divididas de la siguiente manera: Norteamérica 24.8 mdt, Sudamérica 9, África 4.5, Medio Oriente 2.6, Asia 117.4, Europa 65.5 y Australia 2.3 millones de toneladas de escoria.

El proceso de producción de acero utilizando el horno de arco eléctrico en México en el 2005 generó 12 millones de toneladas de acero, y el de convertidor al oxígeno produjo 4.3 millones de toneladas aproximadamente (CANACERO 1, 2006).

La producción de acero de tres empresas en 2005 fue el equivalente al 50% de la producción nacional; estas son Mittal Steel con 3.67 mdt, Altos Hornos de México con 3.24 mdt y SICARTSA con 1.26 mdt, que se encuentran en los estados de Michoacán, Coahuila y Nuevo León (SGM-SE, 2005).

Con estos valores se estima que la producción nacional de escorias de acero en 2005 fue alrededor de 3.26 millones de toneladas.

1.1.4 Características fisicoquímicas

En la siguiente tabla se detalla la composición típica de diferentes tipos de escorias de acuerdo al tipo de proceso de producción de acero del que provienen (CANACERO 1, 2006):

Tabla 1.1 Composición típica de escorias (%)

Compuesto	Horno arco eléctrico	Alto horno	Horno básico al oxígeno
CaO	13 – 38	32 – 48	44 – 50
SiO ₂	8 – 30	32 – 42	10 – 15
Al ₂ O ₃	3 – 27	7 – 16	< 2
MgO	4 – 15	5 – 15	1 – 9
Fe ₃	10 – 18	1 – 1.5	1 – 20
MnO	0.1 - < 6.5	< 1	< 4
P ₂ O ₅	< 1	0.2 – 1	1 – 3
Cr ₂ O ₃	< 1		< 1
S	0.02 – 2	1 – 2	0.5 – 1
Fe Total	16 – 50		

En otro estudio (Korkusuz *et al.*, 2007) se realizaron pruebas a escoria proveniente de procesos que utilizan alto horno de diferentes lugares, los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1.2 Composición química de la escoria proveniente del proceso con alto horno (%)

Compuesto	Turquía	Suecia	Alemania	Australia
FeO	0.64	0.30	0.24	< 1- 3
SiO ₂	41.79	35.50	35	32 - 37
MnO	2.35	-	0.42	< 1
Al ₂ O ₃	12.47	9.6	11.5	13 - 16
CaO	33.53	35	38.6	38 - 43
MgO	6.55	13.7	10.3	5 - 8
S	0.81	1.4	1.5	< 0.1
Na ₂ O	-	-	0.37	< 0.5
K ₂ O	1.24	1.3	0.63	< 1
TiO ₂	0.45	1.7	1	-

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos después de analizar la escoria proveniente del proceso empleando horno básico al oxígeno (Chaa *et al.*, 2005):

Tabla 1.3 Composición química de la escoria proveniente del proceso con horno básico al oxígeno

Compuesto	Composición (%)
Fe₂O₃	17.89
SiO₂	19.62
MnO	2.02
Al₂O₃	3.16
CaO	32.14
MgO	2.53
Na₂O	0.25
TiO₂	0.46
P₂O₅	0.73
K₂O	0.06

Como se observa en los análisis realizados a las escorias provenientes de diferentes procesos y en diferentes lugares, éstas fundamentalmente se componen de óxidos de calcio, silicio, hierro y aluminio. También están presentes en cantidades considerablemente menores óxidos de otros metales como los de magnesio y manganeso.

Según estos análisis, la escoria proveniente del proceso de fabricación de acero con horno de arco eléctrico es la que contiene mayores cantidades de hierro disponible, esta característica se puede traducir en ciertas aplicaciones como la adsorción y remoción de contaminantes. Debido a que en nuestro país este proceso de fabricación de acero es el más común, es importante estudiar y analizar los posibles beneficios de su aplicación en distintos procesos ya que es un subproducto que se utiliza poco.

Para analizar el potencial de la escoria como adsorbente, es necesario conocer algunas de sus propiedades que sean factores importantes en este proceso.

En cuanto al área de superficie específica, se encontró que la escoria granular proveniente del alto horno tiene un área específica de 4 500 cm²/g, (Murgier *et al.*, 2004) y en otro análisis (Liu y Shih, 2003) se obtuvo un resultado de 14 000 cm²/g utilizando también escoria de alto horno.

También se han hecho estudios sobre otras propiedades de las escorias donde se encontró que éstas tienen una densidad de partícula entre 2.1 y 2.5 g/cm³; una densidad de bulo de 1.07 y 1.61 y un pH de 8.4 a 10.6 (Korkusuz *et al.*,

2007), cabe mencionar que en este estudio se utilizaron escorias de diferentes países como Alemania, Suecia y Turquía.

Como se puede apreciar, se han hecho pocos estudios sobre las propiedades de la escoria. Esta escasez de datos indica la importancia de su caracterización ya que de este modo se puede obtener más información que nos pudiera sugerir alguna aplicación o algún uso relevante en procesos productivos, representando de esta manera el uso efectivo un subproducto de las industrias siderúrgicas, del hierro y de la fabricación de ferroaleaciones como materia prima en otros procesos.

1.1.5 Destino final

El destino final de las escorias es básicamente de tres tipos: a) descarga en tiraderos o rellenos sanitarios, b) reciclaje y c) valoración o aprovechamiento. Las escorias forman parte de un grupo de residuos que pueden tener diversas aplicaciones y que de este modo ayuden a minimizar los daños que puedan generar ya que se pueden utilizar en diversos sectores para aprovechar sus propiedades y así disminuir el impacto ambiental que provocarían sin ser reutilizadas. A continuación se presentan algunas cifras sobre los tres tipos de destino final de escorias en diferentes países.

En el año de 2003 en Estados Unidos, se generaron 19'700,000 toneladas de escorias, como se puede apreciar el principal uso que se les da es como agregado de concreto y base para caminos (USGS, 2003)

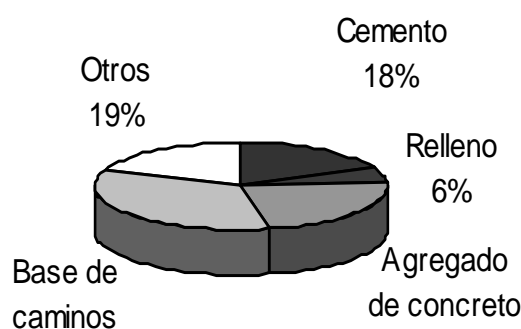


Figura 1.4 Uso de escorias en Estados Unidos en 2003

En Alemania, durante el año 2000 se generaron 13'300,000 toneladas de escoria, de las cuales el 44% proviene de procesos de fabricación de acero (IBF, 2000). El destino final de estos residuos se representa en porcentajes en la Figura 1.5.

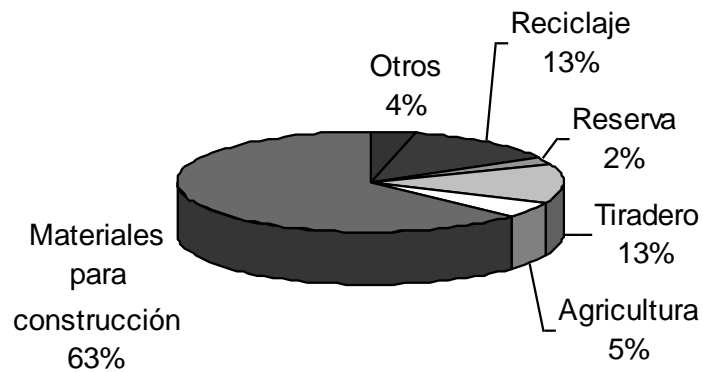


Figura 1.5 Uso de escorias en Alemania en 2000

En cuanto a la Unión Europea en general, se produjeron 45.5 millones de toneladas de escoria y su destino final se ilustra a continuación (EUROSLAG, 2000)

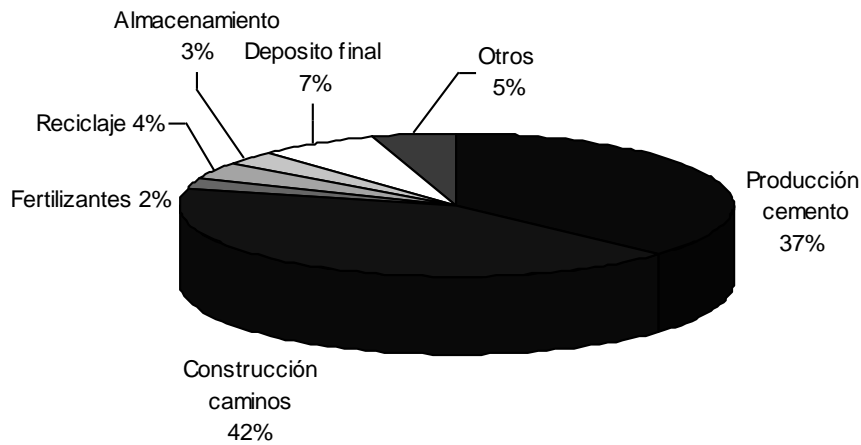


Figura 1.6 Uso de escorias en la Unión Europea en 2000

En el caso de Japón, en el año 2005 la producción de escoria de acero fue de 14'060,000 toneladas, las cuales tuvieron el destino final que representa la Figura 1.7 (NSA,2005)

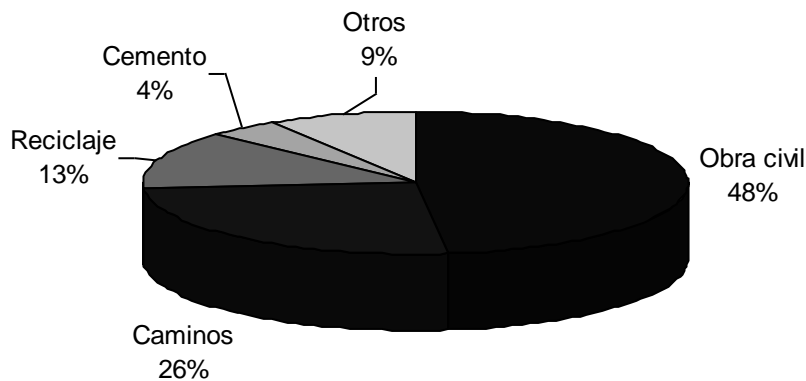


Figura 1.7 Uso de escorias en la Japón en 2005

Como se puede apreciar, la tendencia mundial en cuanto al uso de escorias se dirige a la fabricación de cemento, materiales para construcción y caminos, así como también para carreteras y rellenos sanitarios. También se observa que las escorias se reciclan, debido a que se utilizan de nuevo en el proceso de producción de acero.

En México, se estableció un acuerdo en 2003 cuyo objetivo es establecer las actividades para el manejo integral de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero por parte de la SEMARNAT. Con esto se busca promover la valorización y la reciclabilidad, basada en la caracterización de las escorias, con objeto de dar información a los posibles usuarios, así como de los usos potenciales que éstas pueden tener, lo que resultará en beneficios ambientales al dejar de explotar recursos naturales e impulsando las actividades encaminadas a buscar el desarrollo sustentable de los procesos productivos.

Dadas las propiedades fisicoquímicas establecidas anteriormente, entre las opciones para el uso de las escorias resaltan las siguientes (CANACERO 1, 2006):

- Fabricación de cemento y agregados de concreto
- Base para la pavimentación de caminos y autopistas
- Acondicionamiento de suelos
- Recuperación de suelos sulfato-ácidos
- Balastro de ferrocarril
- Cierre para las celdas en rellenos sanitarios
- Antideslizantes para el control de nieve y hielo,
- Estabilización de taludes
- Bancos de estabilización para controlar la erosión,
- Materia prima en la construcción
- Granallado o lijado con chorro de arena (sanblasteo)
- Superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos
- Relleno y nivelación de terrenos
- Formulación y fabricación de acondicionadores de escorias para procesos metalúrgicos
- Lecho filtrante para tratamiento de aguas residuales, entre otras.

En lo que se refiere al tratamiento de aguas residuales, hay muy poca información para poder determinar las capacidades de la escoria en este

contexto, por lo que resulta importante realizar análisis que nos brinde datos sobre sus características y así poder determinar su potencial para ser utilizadas dentro de esta opción.

1.1.6 Legislación aplicable

De acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su Artículo 17 Diario Oficial de la Federación del 8 Octubre 2003, las escorias de la industria minero metalúrgica, son de regulación y competencia federal y pueden disponerse finalmente en el sitio de su generación; su peligrosidad y manejo se determina conforme a las normas oficiales mexicanas aplicables y están sujetas a los planes de manejo previstos por la misma ley.

Debido a que no existía un instrumento jurídico que defina el proceso para su manejo integral que incluya las actividades de transporte, reutilización, acopio, almacenamiento, valoración, así como el método y los aspectos a considerar al realizar un acto de inspección de las escorias, se presentó el Instrumento Técnico Normativo “CVSC ITN 02; Escorias” a través del Convenio Voluntario de Concertación SEMARNAT-CANACERO; el cual tiene como objetivo mejorar el desempeño ambiental de la industria del hierro y del acero así como optimizar la regulación, gestión y control de que la autoridad federal, promoviendo el aprovechamiento de las escorias, resaltando los beneficios ambientales en los usos que tienen las mismas al dejar de explotar recursos naturales e impulsando las actividades encaminadas a buscar el desarrollo sustentable de los procesos productivos. Todo esto gracias a que las escorias por sus características no son consideradas como residuos peligrosos.

1.1.7 Casos de aplicación de escorias en procesos de tratamiento de agua

Después de revisar la literatura se encontró que los principales usos que se les dan a las escorias de acero en cuanto al tratamiento de agua se refiere son

como adsorbente (Dimitrova y Mehandjiev, 1998 y 2000; Li *et al.*, 2000; Gupta, *et al.*, 2006), fotocatalizador y medio filtrante.

Se han realizado diversos estudios acerca de la utilización de las escorias en el área de tratamiento de aguas residuales en conjunto con agentes químicos que propicien la remoción eficiente de contaminantes.

Adsorción.

En 1998, Dimitrova junto con Mehandjiev desarrollaron una investigación para la remoción de plomo en soluciones acuosas mediante escoria de acero granulada de alto horno. Las variables principales fueron el pH (3.0 – 7.0), la concentración del ión metálico (12.6 – 91.6 mg/L), el tamaño de partícula (0.1 – 5 mm) y la cantidad del sorbente (1 – 10 g/L). Estos investigadores establecieron que el proceso de remoción de plomo por adsorción se verifica al incrementar el pH y que tanto éste proceso como el de formación de los productos solubles e insolubles de la hidrólisis del plomo depende del pH, pero la remoción eficiente de plomo por escoria granulada ocurre a valores de pH menores (4.0 – 7.0) que los necesarios para la precipitación (5.7 – 9.0), por lo tanto, la adsorción es el proceso predominante. El pH fue controlado con solución de HNO₃ o NaOH. También encontraron que el porcentaje de plomo removido al equilibrio incrementa al aumentar la cantidad de escoria utilizada, pero la capacidad de adsorción disminuye. Concluyeron que dependiendo de las condiciones experimentales, utilizando este proceso se puede alcanzar una remoción de plomo de hasta 98%. Estos resultados demostraron que la aplicación de escoria granulada para la remoción de iones de plomo de aguas residuales industriales puede ser muy eficiente.

Dimitrova y Mehandjiev en 2000, realizaron un estudio acerca de la adsorción de metales en escoria de alto horno. Su estudio abarcó la remoción de iones de cobre, níquel y zinc de soluciones acuosas y las variables que estudió fueron el tiempo de contacto, la concentración inicial del ion, el pH y la temperatura de la solución. En este estudio se determinó que la propia actividad alcalinizadora del material crea condiciones para la efectiva sorción de iones metálicos en un

amplio intervalo de pH y que con el incremento de temperatura la sorción también mejora.

En un estudio realizado en China (Lan *et al.*, 2006) se planteó el objetivo de utilizar la escoria del acero como adsorbente para la remoción de fósforo del agua residual, debido a que en ese país se producen grandes cantidades de este subproducto gracias a la enorme producción de acero. Descubrieron que la remoción de fósforo depende de la cantidad de escoria de acero agregada, el valor del pH el tiempo de contacto y la concentración inicial. En sus experimentos lograron remover alrededor del 99% del fósforo presente en la solución problema agregando 7.5 g/L de escoria, manteniendo un pH de 6.5 y dos horas de tiempo de contacto. De este modo se demostró que la escoria de acero es muy efectiva en la adsorción de fósforo.

En otro estudio sobre adsorción de fosfatos, (Sakadevan *et al.*, 1997) se observó una buena adsorción por parte de la escoria de alto horno, el valor obtenido fue de 44.2 g fosfatos por kilogramo de escoria.

Li *et al.* en 2000, realizaron un estudio en el cual se planteaban la adsorción de un colorante (Acid Black 1) proveniente de la fabricación de textiles mediante el uso de escorias provenientes de la fabricación de acero en horno al oxígeno debido a que por la estabilidad de los colorantes, los métodos biológicos convencionales para tratar el agua residual resultan ineficientes. Sus estudios demostraron que se necesitaron 3 horas para alcanzar el equilibrio de adsorción del colorante en la escoria para distintos tamaños de partícula. También encontraron que el pH óptimo para la adsorción se encuentra en el intervalo de 2 a 4, por lo que necesitaron utilizar un sistema de control de pH para obtener buenos resultados. Analizaron sus datos mediante la ecuación de Freundlich para la isoterma y encontraron altos valores del coeficiente de correlación para diferentes tamaños de partícula de la escoria. Con base en sus resultados publicados demostraron que los tamaños de partícula más pequeños presentan la mayor capacidad de adsorción.

En 2006, Gupta *et al.* compararon diferentes desechos industriales (sedimentos, polvo y escoria provenientes de la fabricación de acero con alto

horno) para remover carbofurano y ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Reportan que la menor adsorción se encontró utilizando la escoria de acero. Los datos experimentales que obtuvieron se ajustan bien con la ecuación de la isoterma de Langmuir para todas las concentraciones y temperaturas estudiadas. Los principales factores que intervienen en el proceso según sus reportes fueron el pH, la porosidad del material y de este modo el área superficial, y la concentración inicial del contaminante.

Fotocatálisis.

Zhang e Itoh en el 2006, realizaron un estudio sobre la oxidación fotocatalítica y remoción de arsenito de agua usando escoria de hierro como soporte del fotocatalizador dióxido de titanio (TiO_2). Reportaron que el arsenito puede ser rápidamente oxidado a arseniato que es menos tóxico y más móvil en medio acuoso, pero que la poca capacidad de adsorción y lo difícil que resulta separar el polvo de TiO_2 del agua, limita la aplicación de este método.

Medio filtrante.

En otro estudio (Korkusuz *et al.*, 2007) compararon la acción en el tratamiento de aguas residuales domésticas entre un humedal de flujo vertical compuesto por escoria y otro compuesto por grava. El objetivo de esta investigación fue cuantificar el efecto de diferentes medios filtrantes en el tratamiento de aguas en un pantano de flujo vertical. Llegaron a la conclusión de que en el pantano a base de escoria se obtiene un mejor desempeño que en el de grava en términos de remoción de fósforo y producción de nitrato. Este estudio probó que ésta eco-tecnología puede ser aplicada efectivamente para mejorar la calidad del agua en Turquía.

1.2 Generalidades del proceso de adsorción

1.2.1 Definición y tipos

La adsorción es una operación unitaria en la que un compuesto llamado adsorbato contenido en una fase líquida o gaseosa se transfiere a la superficie de una fase sólida llamada adsorbente.

La adsorción sirve principalmente para remover, por adherencia, las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie del adsorbente. Este proceso se puede representar con la siguiente reacción química:



donde A es el adsorbato o sustancia adsorbida, B es el adsorbente y A·B es el compuesto formado con la adsorción (Montes-Rojas, 2000).

En el proceso de adsorción se observan dos aspectos importantes: la cinética y el equilibrio. El primero nos da la idea del tiempo de contacto necesario entre el adsorbente y la solución, el segundo la capacidad del adsorbente, que es una medida de su vida útil.

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según el tipo de atracción entre el adsorbato y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química (Durán-Pilotzi, 2000).

La adsorción de tipo eléctrico implica el intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga,

el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción (Calderón De Anda- Velázquez Cuevas, 2001).

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals se llama generalmente adsorción física o fisorción. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos (<40 KJ/mol). El equilibrio se alcanza rápidamente, siendo fácilmente reversible debido a que la energía involucrada es muy baja. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. (Reynolds y Richards 1996; Noll, 1995)

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas (> 40 KJ/mol), del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. La cantidad máxima que puede ser adsorbida es una capa monomolecular sobre la superficie del sólido, a diferencia de la adsorción física, en donde las moléculas pueden incluso adherirse por encima de la monocapa. Este tipo de adsorción no es reversible y suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

Es importante mencionar que la estructura porosa es probablemente uno de los factores más importantes para lograr que la adsorción se lleve a cabo adecuadamente, este parámetro es aún más importante que la superficie interna total del adsorbente. Los poros convencionalmente están clasificados por su tamaño de la siguiente manera (Masschelein, 1996):

Macroporos radio ≥ 1000 nanómetros

Poros intermedios radio = 100 nanómetros

Microporos radio ≤ 20 nanómetros

Por otra parte, es bueno saber que el proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas: macrotransporte, microtransporte y porción.

El macrotransporte engloba el movimiento por advección y difusión del adsorbato a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. Por su parte, el microtransporte hace referencia a la difusión del adsorbato a través del sistema de macroporos del adsorbente hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en sus microporos y submicroporos. La adsorción se produce en la superficie del adsorbente, en sus macroporos, pero el área superficial de estas zonas es tan pequeña comparada con el área de los microporos y submicroporos que la cantidad del material adsorbido en ellos se considera despreciable.

El uso del término sorción se debe a la dificultad de diferenciar la adsorción física de la adsorción química y se emplea para describir el mecanismo por el cual el adsorbato se adhiere al adsorbente. El equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del material. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio del adsorbente se puede determinar calculando su isoterma de adsorción.

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente es función de las características, de la concentración del adsorbato y de temperatura. En general la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante y la función resultante se conoce como isoterma de adsorción (Metcalf y Eddy, 1997).

1.2.2 Mecanismo de adsorción

El mecanismo de la adsorción ha sido representado y descrito por varios autores (Weber y Smith, 1987; Crittenden *et al.* 1987; Zarrouki, 1990). Weber y Smith (1987) proponen que la transferencia de un adsorbato de la fase líquida hacia un sitio de adsorción, se realiza en cuatro etapas principales.

- Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase situada a proximidad de la superficie del adsorbente.
- Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
- Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede ser difundida de un sitio de adsorción a otro (difusión superficial) o difundirse en la fase líquida al interior del grano hasta un sitio de adsorción (difusión porosa).
- Adsorción. Después del transporte a los lugares disponibles, se da la adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Este paso es muy rápido y es el resultado de uno de los pasos precedentes de la difusión y controla la velocidad a la cual las moléculas se remueven de la solución. Si la adsorción está acompañada de una reacción química la cual cambia la naturaleza de la molécula, dicha reacción puede ser más lenta que el paso de la difusión y por lo tanto controla la velocidad de remoción del compuesto.

De esta manera, el proceso de adsorción comprende tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, la cual se refiere a la adsorción propiamente dicha. Debido a que esas cuatro etapas se efectúan en serie, la velocidad de la adsorción está limitada por la etapa más lenta. La última etapa es extremadamente rápida con respecto a las otras tres y su contribución a la cinética del proceso es despreciable. En las unidades de adsorción de régimen estático o dinámico, las condiciones hidrodinámicas del sistema están generalmente controladas para favorecer un tiempo de contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente. Debido a esta condición la primera etapa del mecanismo de adsorción es suficientemente rápida y no es tampoco considerada como la etapa limitante. Por consecuencia, la cinética de adsorción de un soluto sobre una partícula de adsorbente está determinada por la velocidad de transferencia del adsorbato a través de la película líquida externa (segunda etapa) y/o por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la partícula del adsorbente (tercera etapa).

1.2.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción

Entre los factores que hay que considerar en el proceso de adsorción sobresalen el tiempo de contacto, la temperatura, el pH, el área de contacto, el tamaño de partícula y la cantidad de adsorbato y adsorbente; estas características se definirán a detalle a continuación (Montes-Rojas, 2000; Calderón De Anda- Velázquez Cuevas, 2001; Durán-Pilotzi, 2000).

1.2.3.1 Características físicas y químicas del adsorbato

Solubilidad. Cuanto más soluble sea el soluto, más difícil será la atracción hacia la superficie del adsorbente. De esta manera, cualquier factor que favorezca la solubilidad de los compuestos, desfavorecerá su adsorción.

Estructura molecular. En general, los compuestos orgánicos de cadena lineal son adsorbidos más fácilmente que aquellos que poseen ramificaciones.

Grupos funcionales. Se ha observado que en los compuestos aromáticos, los grupos funcionales de la molécula tienen influencia sobre su facilidad para ser adsorbidos.

Ionización. Generalmente, la ionización no favorece el proceso de adsorción. Las especies fuertemente ionizadas presentan adsorción ligera. Sin embargo, existen excepciones como el caso de los iones hidrógeno.

Tamaño de la molécula de adsorbato. Entre moléculas de naturaleza química similar, se ha observado que las moléculas más grandes se adsorben mejor que las pequeñas debido a que las uniones soluto-soporte son menos numerosas.

Polaridad. Si la molécula es no polar es mejor adsorbida.

Masa molecular. Si la masa molar es alta es mejor adsorbible.

1.2.3.2 Características físicas y químicas del adsorbente

Área superficial y estructura porosa. Cuanto mayor sea el área específica, mayor será la capacidad de adsorción, debido a que se dispondrá de una mayor superficie de contacto, es decir, un mayor número de sitios activos disponibles. Lo anterior sólo es válido para áreas específicas de hasta 1 500 m²/g aproximadamente. Para valores más altos, un aumento en el área superficial se deberá a la presencia de microporos de diámetro inferior a 1 mm, en los cuales sólo pueden fijarse las moléculas orgánicas más pequeñas.

Funciones oxigenadas de superficie. La presencia de grupos funcionales de superficie que contienen oxígeno, aumenta la velocidad de adsorción pero reduce la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos.

Granulometría. El tamaño de partícula es un factor importante para la cinética de adsorción, pues determina el tiempo necesario para la transferencia de solutos hacia los sitios activos. La reducción del tamaño de la partícula aumenta la velocidad de adsorción, de acuerdo a una relación inversamente proporcional, al cuadrado del diámetro de la partícula.

Dureza de partícula. Partículas con un espesor de pared delgado entre los poros tienen mayor área específica, pero es importante que el material cuente con un espesor de pared lo suficientemente ancho para que su resistencia mecánica sea adecuada para su uso, es decir, que el material soporte sin que se dañe su estructura porosa.

1.2.3.3 Características físicas y químicas del medio

pH. El pH tiene un efecto directo sobre la ionización de compuestos orgánicos. Para valores bajos de pH, la adsorción de ácidos orgánicos se ve favorecida, mientras que para valores de pH elevados se verá incrementada la adsorción de bases.

Temperatura. La adsorción es un fenómeno de superficie de carácter generalmente exotérmico, en consecuencia, se ve favorecido cuando la temperatura disminuye. Se ha visto que las capacidades de adsorción para el fenol disminuyen de manera lineal con un aumento de la temperatura. Sin embargo, es conveniente evaluar el efecto de la temperatura para cada sistema en particular (Zhou, 1992).

Oxígeno disuelto. La presencia de oxígeno molecular disuelto en el agua a tratar aumenta las capacidades de adsorción de compuestos como el fenol con respecto a sistemas con ausencia total de oxígeno. Esto se debe a la polimerización que sufren esas sustancias sobre la superficie del adsorbente.

Materia orgánica natural de aguas (MON). Las aguas naturales utilizadas para la producción de agua potable en función de su origen, contienen una matriz orgánica más o menos importante. La MON puede actuar de varias maneras sobre la eliminación de microcontaminantes. Los efectos de la MON sobre la adsorción se pueden atribuir a las interacciones soluto-MON, soluto-adsorbente y MON-adsorbente (Smith, 1991). Por un lado, puede ser que se produzca un complejo entre el soluto y la MON, disminuyendo entonces las velocidades y las capacidades de adsorción debido a un efecto estérico. Por otro lado, el complejo formado puede en ciertos casos favorecer la adsorción por una disminución de la solubilidad y un aumento de hidrofobicidad del compuesto (Fabrel, 1990).

También puede ser que los compuestos de la MON entren en competición con los solutos que se desea eliminar sobre los sitios de adsorción, o bien bloqueen el acceso a los poros del material adsorbente y, por lo tanto, se disminuya la eficiencia del proceso (Carter *et al.*, 1992).

1.2.4 Isotermas de adsorción

1.2.4.1 Generalidades

La capacidad de adsorción está definida con base en las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio.

La efectividad de algún material para ser usado como adsorbente puede ser predicha usando isotermas de equilibrio de adsorción, desarrolladas mediante pruebas experimentales. Las isotermas de Freundlich y Langmuir son las más usuales (Montes-Rojas, 2000). Una isoterma simple puede definirse con la siguiente función:

$$q = f(c) \quad T = \text{constante} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.1}$$

La evaluación de una isoterma de adsorción consiste en adicionar una cantidad definida de adsorbente m a una cantidad específica de solución L , a concentraciones iniciales del adsorbato c_0 . Asumiendo que el proceso de adsorción es el responsable de la reducción de la concentración en la fase líquido, el siguiente balance de masa es válido para cualquier tiempo:

$$L(c_0 - c) = m(q - q_0) \dots\dots\dots \text{Ec. 1.2}$$

donde

L: volumen de la solución (L)

c_0 : Concentración inicial en la fase líquida.

c : Concentración en la fase líquida al tiempo "t".

q_0 : Concentración inicial en la fase sólida.

q : Concentración en la fase sólida al tiempo "t".

m : Masa del adsorbente.

Usualmente la concentración del adsorbente al inicio de la prueba es cero por lo que el balance de masa puede simplificarse bajo estas condiciones quedando:

$$q = \frac{L}{m}(c_o - c) \dots\dots\dots \text{Ec. 1.3}$$

Los diferentes puntos que representen a la isoterma pueden obtenerse por dos métodos:

a) Adicionar las mismas cantidades de adsorbente ($L/m = \text{constante}$) a soluciones con diferentes concentraciones iniciales.

b) Adicionar a la solución de la misma concentración inicial ($c_o = \text{constante}$) diferentes cantidades de adsorbente (Sontheimer *et al.*, 1988).

1.2.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich (1906) se desarrolló originalmente sobre bases empíricas, supone adsorción física, la no asociación de moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea; se usa para presiones bajas y expresa la relación entre la concentración del adsorbente y la concentración en la solución. Su ecuación general es:

$$q_e = K(C_e)^{1/n} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.4}$$

La forma logarítmica o lineal es:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \dots\dots\dots \text{Ec. 1.5}$$

Donde:

- q_e Cantidad adsorbida al equilibrio por peso unitario de adsorbente.
- C_e Concentración al equilibrio del adsorbato en la solución.
- K Relación de la adsorbabilidad del contaminante (capacidad en mg/g a una concentración de 1 mg/L).
- $1/n$ Sensibilidad a la concentración, refleja la facilidad o dificultad para remover un compuesto de una solución.

Valores altos de n y K indican alta adsorción; valores bajos de K y alto de n indican baja adsorción.

De acuerdo con la ecuación de Freundlich, la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito en relación directa con un aumento de la concentración en el líquido. Esto es, por consecuencia, una limitante del modelo (Noll *et al.*, 1992).

1.2.4.3 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir (1916) es obtenido a partir de un equilibrio dinámico de moléculas adsorbidas y desorbidas. Es una de las ecuaciones más conocidas y mejor fundamentadas. Se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. Supone una capa monomolecular de adsorbente, uniformidad en la superficie del adsorbente y la no interacción entre moléculas del adsorbato. Su ecuación general es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK} + \frac{C_e}{Q} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.6}$$

Donde Q se refiere a la constante relacionada con los lugares ocupados y libres en la superficie del adsorbente.

Este modelo supone que la superficie del sólido es homogénea, es decir, que todos los sitios de adsorción tienen la misma actividad.

1.2.5 Aplicaciones del proceso de adsorción en el tratamiento de agua

En cuanto al tratamiento de agua utilizando el proceso de adsorción, cabe mencionar que en la gran mayoría de los casos se utiliza carbón activado para la remoción de contaminantes presentes en agua, por lo que muchos estudios que hablan acerca del tratamiento de agua mediante adsorción se refieren a este adsorbente.

El proceso de adsorción utilizando carbón activado se utiliza para eliminar materia orgánica disuelta en el agua y consiste en hacer pasar por columnas rellenas de carbono granular activado al agua. Como el carbono es muy poroso y tiene una gran superficie de contacto los contaminantes orgánicos se adhieren en la superficie del carbono y además sirve para eliminar los sólidos en suspensión. Aprovechando la propiedad de adsorción del carbono se eliminan los compuestos orgánicos residuales y la mayoría de los sólidos en suspensión del agua. El adsorbente puede regenerarse para ser reutilizado mediante un horno para quemar el material orgánico adsorbido. El carbón activado ha resultado altamente efectivo para remover muchos compuestos contaminantes presentes en el agua como son xilenos, clorotolueno, hexano, nitrobenzeno, antraceno, etilbenzeno e isooctano entre otros.

Se ha reportado también la aplicación de alúmina activada para remover el ion fluoruro del agua (Trejo, 2000) con una remoción de entre el 39% y el 60% de fluoruros presentes en la solución. Estos resultados fueron determinados principalmente por el tipo de secado y el tiempo de activación del adsorbente.

La adsorción también ha sido empleada para remover contaminantes indeseables como el arsénico presentes en el agua, mediante la utilización de

zeolita natural acondicionada como adsorbente (Rivera y Piña, 2002). En este trabajo utilizaron un medio adsorbente que consiste en zeolita natural recubierta con óxidos de hierro, a partir de cloruro férrico. Obtuvieron como resultado que es posible tratar hasta 212 litros de agua por cada litro de lecho empacado con este adsorbente, produciendo agua con una concentración inferior al límite máximo permisible (0.040 mg/L) y además concluyen que no es necesario gran cantidad de tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente.

1.3 Generalidades de la atrazina

1.3.1 Características físicas y químicas

La atrazina (No. CAS 1912-24-9) es un herbicida orgánico nitrogenado derivado de la triazina. En su estado sólido puro es un polvo blanco, sin olor. Es moderadamente soluble en agua y se disuelve bien en compuestos como la acetona, el cloroformo o el acetato de etilo. Es una sustancia poco volátil, reactiva o inflamable (ATSDR, 2001). El compuesto grado técnico se comercializa en forma de suspensión, polvo o gránulos y tiene una pureza entre 92% y 99.9% (US EPA, 1983; IARC, 1999). Las impurezas presentes en estas formulaciones incluyen: diclorotriazinas, hidroxitriazinas y tris(alquil) aminotriazinas (ATSDR, 2001).

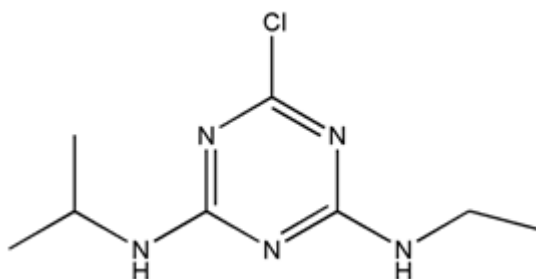


Figura 1.8 Estructura química de la atrazina

La atrazina, 2-cloro-4-(etilamino)-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, presenta las siguientes propiedades (Royal Society of Chemistry, 1991; Meister R., 1989 Worthing C.R., 1991):

Tabla 1.4 Propiedades de la atrazina

Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Masa molecular	215.7 g / mol
Solubilidad en agua a 20°C	30 mg / L
Densidad a 20°C	1.187 g / ml
Punto de fusión	175 – 177 °C
Presión de vapor a 20°C	40 x 10 ⁻⁶ Pa
pK _a	1.7

1.3.2 Usos y producción

La atrazina fue registrada por primera vez en 1958 (Ribaud y Bouzaher, 1994) y desde entonces ha sido ampliamente utilizada como un efectivo herbicida para controlar o evitar el crecimiento de malezas en cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar, entre otros; así como en plantaciones de pinos, en áreas reforestadas y a lo largo de carreteras o vías de ferrocarril. La atrazina es actualmente el herbicida más utilizado en EUA para controlar tanto pastos como especies de plantas de hoja ancha (Trochimowics, 2001). La Agencia de Protección al Ambiente de EUA (US EPA por sus siglas en inglés) estimó que de 31 a 35 millones de kilogramos de atrazina fueron empleados en cultivos agrícolas en los años 1987, 1993 y 1995 (IARC, 1999).

1.3.3 Liberación y rutas en el ambiente

La atrazina es liberada al ambiente principalmente durante su aplicación en los campos de cultivo, terrenos en barbecho o a lo largo de las vías de comunicación; sin embargo, también puede liberarse durante su producción y distribución (ATSDR, 2001; TRI99, 2001). El compartimiento ambiental receptor más importante en el caso de la atrazina es el suelo, dada su aplicación directa sobre el mismo o sobre los cultivos. No obstante, una fracción entre 2.4 y 14%

de la atrazina aplicada se volatiliza a la atmósfera (Glotfelty *et al.*, 1989; Weinhold y Gish, 1994). Una vez en el aire, puede ser transportada hasta sitios lejanos y regresar nuevamente a la tierra con la lluvia. Con los escurrimientos provenientes de las zonas agrícolas o con las precipitaciones pluviales, la atrazina puede llegar a ríos, corrientes, lagos, marismas y al océano, contaminando sus aguas y sedimentos (Bester y Huhnerfuss, 1993; Gaynor *et al.*, 1995; Meakins *et al.*, 1995). Este herbicida puede ser también transportado a través del suelo, llegando a las aguas subterráneas, incluyendo pozos de agua para el consumo humano (Southwick *et al.*, 1995; Redondo *et al.*, 1997). Asimismo, existen evidencias de su absorción por las raíces de las plantas y por algunos animales del suelo como las lombrices de tierra (Koskinen y Clay, 1997).

La atrazina presenta una alta persistencia porque su degradación química o biológica en los diferentes compartimientos del ambiente es muy lenta. Se ha demostrado que prácticamente no sufre fotodescomposición en el aire o en el agua, aunque puede sufrir reacciones de oxidación con radicales hidroxilo en la atmósfera (Pellizzetti *et al.*, 1990). Este herbicida puede ser metabolizado por algunos microorganismos, sin embargo, este proceso suele ser lento (Mandelbaum *et al.*, 1993; Feakin *et al.*, 1994). Asimismo, su tendencia a adsorberse fuertemente al suelo puede limitar su biodisponibilidad para los microorganismos degradadores (Seybold *et al.*, 1999). El destino y la persistencia de la atrazina en el ambiente facilitan su distribución ubicua, encontrándose así en todo tipo de muestras ambientales (ATSDR, 2001).

1.3.4 Exposición y efectos tóxicos

1.3.4.1 En humanos

La exposición humana a la atrazina puede darse tanto en el ambiente laboral como en el general. En el primer caso, los trabajadores se exponen a este compuesto durante las actividades de producción, formulación y aplicación. Dicha exposición ocupacional se da principalmente por vía inhalatoria y dérmica. En la población general la exposición se puede dar por el consumo de

agua o alimentos contaminados y, particularmente en los niños, la exposición puede darse también a través del contacto con suelo o polvo contaminados. (ATSDR, 2001).

La información acerca de los efectos tóxicos de la atrazina en humanos es limitada, sólo se han realizado algunos estudios epidemiológicos y de exposición ambiental a dicho herbicida. Los efectos conocidos están relacionados principalmente a daños reproductivos y daños en el desarrollo fetal. En parejas de agricultores expuestos a atrazina se ha observado un incremento en el riesgo de crecimiento intrauterino retardado (Savitz *et al.*, 1997) y en poblaciones expuestas a través del agua de bebida, un aumento en el número de nacimientos prematuros (Munger *et al.*, 1997). Asimismo, se ha descrito un caso de dermatitis por contacto (Schlicher y Beat, 1972) y un caso de intoxicación fatal por ingestión intencional de atrazina (Pommery *et al.*, 1993). Además, la exposición a atrazina se ha asociado a un aumento en la incidencia de cáncer de estómago (Van Leeuwen *et al.*, 1999); sin embargo, la atrazina no ha sido clasificada hasta ahora como un compuesto cancerígeno para el humano y se ubica en el Grupo 3 de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés).

1.3.4.2 En animales de laboratorio

En ratas, los sistemas endocrino y reproductivo parecen ser los blancos más importantes de la atrazina, por ello los efectos adversos en dichos sistemas han sido ampliamente estudiados. Entre estos efectos se ha observado una disrupción del ciclo hormonal (estral) (Šimi *et al.*, 1994, Cooper *et al.*, 2000) y un aumento en los niveles de hormonas (estrógenos y progesterona) (Eldridge *et al.*, 1994). Además, con la exposición pregestacional, gestacional o durante la lactancia, se han descrito daños en el desarrollo, incluyendo: aumento del número de fetos muertos, disminución del peso corporal fetal y alteraciones en el desarrollo neuronal. Asimismo, en otros órganos y sistemas se ha encontrado pérdida de peso corporal moderada a severa, daño cardíaco y renal, disminución de los niveles de eritrocitos, hemoglobina y hematocrito, aumento en la actividad de las enzimas indicadoras de daño hepático y

disminución del peso del hígado (US EPA, 1983). Se considera que este herbicida no se bioacumula en peces (Gluth *et al.*, 1985) y su toxicidad ha resultado baja para varias especies acuáticas (*Daphnia magna*, *Pimephales promelas* y *Rana pipens*) (Detenbeck *et al.*, 1996).

1.3.4.3 En el medio ambiente

La atrazina puede ser degradada en el agua por fotólisis y microorganismos via N-dealquilación e hidrólisis del sustituyente de cloro; las vidas medias correspondientes son mayores a 100 días a 20°C. La hidrólisis y la degradación microbiana también se dan en suelos dependiendo principalmente de la temperatura, humedad y pH. Las vidas medias obtenidas mediante experimentos bajo condiciones de laboratorio han resultado ser de 20 a 50 días a 20-25°C, incrementándose a menores temperaturas. Estas vidas medias han sido similares a las obtenidas bajo condiciones naturales (USEPA, 1998).

Algunos productos de la degradación de atrazina en suelos son: 2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazina, 2-cloro-4-amino-6-amino-1,3,5-triazina, 2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina y 2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, el principal metabolito (Keller, 1987). Los metabolitos insustituídos y la triazina son formados después y pueden ser mineralizados completamente. La atrazina y sus metabolitos dealquilados son de moderadamente a muy móviles en suelos de arena y arcilla (Basel y Ciba-Geigy, 1986). Las hidroxitriazinas, sin embargo, presentan poca movilidad (Helling, 1971) y persisten por largos periodos en el suelo (Kahn y Saidak, 1981).

1.3.5 Situación en México de la atrazina

1.3.5.1 Usos registrados

La atrazina tiene los siguientes usos registrados (CICOPLAFEST, 1998):

- Uso agrícola: autorizado para el control o combate de malezas en los cultivos de caña de azúcar, maíz, piña y sorgo.

- Uso industrial: exclusivamente para plantas formuladoras.

1.3.5.2 Nombres comerciales

Atranex, Atrazine, Azinotox / Golliath / Rastra, Desyerbal, Gesaprim, Maizatrin, Novaprim / Atrazina / Yerba, Novaprim / Atrazina / Calibre, Sanazina (CICOPLAFEST, 1998).

1.3.6 Legislación para atrazina en agua potable

Hoy en día existe la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano." En la cual se manejan los límites máximos permisibles para plaguicidas pero no se encuentra contemplada la atrazina. Este plaguicida está dentro de la lista de los plaguicidas autorizados (CICOPLAFEST, 2006) pero no hay información de concentración permitida para calidad de agua de consumo humano.

En Estados Unidos se ha establecido una concentración máxima de atrazina de 0.1 µg/L y una concentración de pesticidas totales de 0.5 µg/L como máximo en el agua para consumo humano (Kovaios *et al.*, 2006).

En muchos países, después de la aplicación en áreas de cultivo, la atrazina ha sido encontrada en el agua a niveles de 0.01-6 µg/L. Esto también ha sido detectado en el agua potable de varios países a niveles de 0.01 - 5 µg/L (Mair, 1978; Funari, 1989).

A nivel internacional, la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) establece que una concentración de 2 µg/L de atrazina en agua para consumo humano podría ser significativa en cuanto se refiere a daños para la salud (WHO, 2007).

1.3.7 Estudios de adsorción de atrazina

Existen diversos estudios enfocados a evaluar la adsorción de atrazina, empleando diferentes adsorbentes, en la Tabla 1.5 se presentan algunos de los más sobresalientes. Se puede observar que al disminuir la temperatura la adsorción mejora (Ureña-Amate *et al.*, 2005). El carbón activado en polvo resulta ser un muy buen adsorbente para la atrazina, ya que se alcanzaron concentraciones muy bajas comparadas con los porcentajes de remoción reportados en los otros estudios para distintos tipos de adsorbentes.

Así como la temperatura, el pH tiene un papel importante en lo que se refiere al proceso de adsorción ya que se puede observar en diversos estudios del cuadro anterior que generalmente se presenta una mejor adsorción a valores de pH aproximados a 6 o menores. También es importante el resultado que se reporta que con una dosis de 15 mg/L se obtiene un porcentaje de remoción de hasta 97% (Li *et al.*, 2003), este dato nos da una idea de las dosis adecuadas para lograr una buena adsorción.

Tabla 1.5 Estudios de adsorción de atrazina

Autor, Año	Concentración inicial de atrazina	Tamaño y tipo de adsorbente	Dosis de adsorbente	Medio de adsorción	Tiempo de contacto	Remoción
Boucher et al., (2007)	4, 7, 15, 23, 33 mg/L	Semillas tamizadas a 2,1 mm y 630,250, 200µm	350 mg	agua deionizada a pH 6.5	-	77%
Li et al., (2003)	100 µg/L	Carbón activado radio de partícula (µm) 5 y 3	4, 2, 10, 8, 25, 50 mg/L	agua libre de compuestos orgánicos	7 días (equilibrio)	97% con 15 mg/L adsorbente
González-Pradas et al., (2002)	200 µg/L	Cerolita calentada a 110, 200, 400 y 600 °C	0.25 g	100 mL de solución de 1.68 a 28.5 mg/L de atrazina a 25°C	24 horas	48% a 78%
Ureña-Amate et al., (2005)	1.68 - 29.5 mg/L	Cerolita precalentada a 600 °C	0.25 g	agua pura a 10, 25 y 40 °C	24 horas	39% a 40°C 93% a 10°C
Brown et al., (2004)	6 - 8 mg/L	Carbón en polvo diámetro de partícula promedio 124 µm	6 g/L	en pH de 3 a 7 no hubo grandes diferencias en adsorción	60 min	Concentraciones menores a 1µg/L
Kovaios et al., (2006)	5 mg/L	Silica gel, calcita y γ-alúmina	10 ml / gramo de silica gel y 2 ml / g de calcita y γ-alúmina	pH de 3.3 a 9.1	48 horas	6.1 pH óptimo adsorción; mayor a 9 menos adsorción

Todos estos resultados servirán para tener una referencia adecuada y mediante estas experiencias previas poder considerar las características determinantes del estudio y el proceso de adsorción, sin embargo, es importante resaltar que se trata de experimentos totalmente distintos y se espera que se presenten características singulares imprevistas o radicalmente diferentes a las conocidas hasta el momento.

Capítulo 2. Metodología experimental

2.1 Materiales y Reactivos

2.1.1 Escorias

Todas las escorias de acero fueron previamente lavadas y agitadas a 120 rpm durante una hora varias veces con 300 mL de agua destilada cada vez y posteriormente secadas durante 24 horas, además de que se colocaron en un desecador hasta el momento de su uso. Cabe mencionar que el tamaño de grano utilizado fue de 149 μm y 44 μm . En la siguiente tabla se muestra la relación de las escorias empleadas.

Tabla 2.1 Escorias de acero utilizadas en el estudio

Clave de Escoria de acero	Ubicación	Proceso generador	Presentación	Materia prima
1 MIT	Michoacán	Horno de Arco Eléctrico	Conglomerado piedras de 3 cm de diámetro aprox.	Fierro esponja (90 a 100%), Chatarra (5%), ferroaleaciones y cal
2 AH	Coahuila	Alto Horno	Granular	Fierro esponja y fundente
3 ACER	Coahuila	Horno básico al oxígeno	Granular y Arena	Arrabio y fundente de caliza
4 ND	D. F.	Horno Eléctrico de Inducción	Mezcla de conglomerado y granular	Chatarra y escoriador marca Fosymex (0.25%-0.5%)
5 CR	D. F.	Horno de Arco eléctrico	Mezcla de conglomerado y granular. Predomina granular	Chatarra y escoriador

2.1.2 Soluciones de atrazina

Todas las soluciones de atrazina, tanto las de la curva de calibración como las tratadas por el proceso de adsorción, se prepararon a partir de un estándar cromatográfico marca Chem Service, pureza 98%, peso molecular 215.7, CAS 1912-24-9, Fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$, aspecto físico: polvo blanco incoloro,

inoloro, punto de fusión de 175-177°C, solubilidad en agua de 30 mg/L, presión de vapor a 20°C igual a 40×10^{-6} Pa, Densidad a 20°C igual a 1.187 g/mL.

Las soluciones de atrazina de la curva de calibración se prepararon en metanol, su preparación se describe en el inciso 2.3 *Técnicas Analíticas*. Las soluciones de atrazina utilizadas en las pruebas de remoción, se prepararon en agua destilada, con una concentración inicial de 50 mg/L. Para ello se pesan 0.05 g de atrazina en un vaso de precipitado de 50 mL en una balanza analítica, los cuales se disuelven primero en 10 mL de metanol y una vez disuelta, la solución resultante se coloca en un matraz volumétrico de 1L y se afora. La solución es incolora, inodora, con un pH de alrededor de 5.7.

2.1.3 Materiales y equipos de laboratorio

En la siguiente lista se detalla el material y equipos utilizados para la experimentación:

- Potenciómetro marca WTW, modelo Multiline P4.
- Agitador orbital de mesa marca Lab Line
- Matraces Erlenmeyer de vidrio Pyrex de 250 mL
- Papel aluminio
- Papel pH marca Whatman con un intervalo de medición de 0 a 14
- Matraces volumétricos de vidrio Pyrex de 500 mL y de 100 mL
- Vasos de precipitados de vidrio Pyrex de 100 mL
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética de 6 posiciones
- Agitadores magnéticos
- Frascos viales marca Agilent
- Tapas para viales marca Agilent
- Filtros de membrana marca Millipore, de 0.45 μm
- Jeringas desechables de 5 mL
- Balanza analítica marca Ohaus, modelo Analytical Plus

2.1.4 Reactivos diversos

Ácido clorhídrico:

Marca J. T. Baker, pureza 37%, peso molecular 36.5, CAS 7647 – 01 – 0, Fórmula HCl, aspecto físico líquido incoloro con olor acre; obtenido a partir de la disolución del gas cloruro de hidrógeno en agua. El gas tiene un punto de ebullición de -85°C , y un punto de fusión de -114°C . La solubilidad en agua es de 72 g/100mL a 20°C . Es una sustancia fuertemente corrosiva que causa irritación y quemaduras.

Agua destilada:

Obtenida en el destilador del Instituto de Ingeniería UNAM. Es un líquido incoloro, inodoro, de peso molecular 18.02, densidad igual a 1, punto de fusión de 0°C , punto de ebullición de 100°C , un sinónimo es óxido de hidrógeno, su fórmula molecular es H_2O .

Metanol:

Marca J. T. Baker, grado HPLC, peso molecular 32, CAS 67 – 56 – 1, otros nombres son carbinol, alcohol metílico, monohidroximetano; líquido incoloro de olor característico. Punto de fusión de -64°C , punto de ebullición de 65°C , Densidad relativa al agua igual a 0.79, miscible en agua en todas proporciones, la presión de vapor a 20°C es de 12.3 kPa, la densidad relativa del vapor respecto al aire es igual a 1.1, Punto de inflamación de 12°C . Es fuertemente inflamable, arde con flama invisible, forma mezclas explosivas con el aire. Cuando se descompone al calentarlo intensamente produce monóxido de carbono y formaldehído. Reacciona con oxidantes, ataca al plomo y al aluminio. La exposición se puede dar por inhalación, ingestión o por contacto con la piel. Causa irritación de ojos, piel, tracto respiratorio, afectaciones del sistema nervioso central. Si se ingiere puede ocasionar ceguera y/o sordera.

Agua grado HPLC:

Obtenida en el Laboratorio de Bioprocesos e Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería UNAM. Es un líquido incoloro, inodoro, de peso molecular 18.02, densidad igual a 1, punto de fusión de 0 °C, punto de ebullición de 100 °C, un sinónimo es óxido de hidrógeno, su fórmula molecular es H₂O, CAS 7732 – 18 – 5.

2.2 Técnicas y sistemas experimentales

En este punto se describe la manera en que se llevó a cabo la valoración de las escorias como adsorbentes de atrazina. Para llevar a cabo este trabajo, se realizaron experimentos de dos tipos: cinética e isothermas de adsorción. Las cinéticas de adsorción permitieron determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, es decir, obtener la mayor cantidad de adsorción de atrazina presente en la solución patrón. En las isothermas de adsorción, se pudo determinar la cantidad de atrazina adsorbida bajo condiciones de equilibrio a temperatura constante, y se evaluó la influencia de algunos factores que influyen este proceso en particular: el pH, la concentración inicial de atrazina y el tipo y dosis de adsorbente).

2.2.1 Cinéticas de adsorción

Para este tipo de experimento, se prepararon en agua destilada soluciones sintéticas de atrazina, a dos concentraciones (1 y 50 mg/L) y todas presentaban un valor de pH inicial entre 5.5 y 6. Estas se pusieron en contacto con dos dosis de adsorbente, de 1 y 10 g/L, y se agitaron constantemente en un agitador orbital de mesa a 250 revoluciones por minuto. A diferentes intervalos de tiempo, se tomaron muestras de las soluciones y se cuantificó la concentración residual de atrazina presente mediante la técnica cromatográfica HPLC. El experimento terminó cuando la concentración residual de atrazina no varió, respecto al tiempo. Cuando la concentración del compuesto ya no varió significativamente, se considera que el sistema ha alcanzado el equilibrio. En

cada toma de muestra, se realizaron también mediciones de pH y, en caso de variación se controló este parámetro. La temperatura a la que se realizaron las cinéticas de adsorción fue de 20 °C.

2.2.2 Isotermas de adsorción

Este experimento se llevó a cabo en régimen discontinuo o batch a una temperatura de 20°C. Para esto se preparó una solución de atrazina con un pH inicial aproximado a 5.7, con una concentración de 50 mg/L. De esta solución se colocaron 150 mL y se pusieron en contacto con diversas dosis de escoria (de 0.5, 1, 3, 5, y 10 g/L) y se agitaron en un agitador orbital de mesa a 250 revoluciones por minuto durante el tiempo necesario para que se alcanzara el equilibrio, tiempo determinado en las cinéticas de adsorción. Se controló el pH para aumentar del proceso de adsorción mediante el uso de una solución buffer y la adición de ácido clorhídrico cada 4 horas aproximadamente durante las primeras 24 horas del proceso y cada 6 horas las siguientes 24 horas.

Cuando se alcanzó el equilibrio, se tomaron muestras de las soluciones, y se realizó la cuantificación de atrazina de la misma manera que en la cinética de adsorción. Con la diferencia entre la concentración inicial, y la concentración al equilibrio, se calcula la cantidad adsorbida de atrazina. Se construyeron las isotermas de adsorción de Langmuir y de Freundlich, y se determinó a cuál de éstas se ajustaron mejor los resultados experimentales obtenidos.

2.2.3 Oxidación de atrazina (evaluación preliminar).

Para esta evaluación experimental se utilizaron soluciones sintéticas de atrazina con concentración de 50 mg/L, se pusieron en contacto con una dosis de adsorbente de 10 g/L y se agitaron constantemente; se utilizaron distintas dosis de H₂O₂ dependiendo de la cantidad de hierro estimada presente en cada escoria. A diferentes intervalos de tiempo, se tomaron muestras de las soluciones hasta completar 48 horas y se cuantificó la concentración residual de atrazina presente mediante cromatografía de líquidos. La temperatura a la que se realizó esta evaluación fue de 20 °C.

2.3 Técnicas analíticas

2.3.1 Caracterización de Escorias

Aquí se detallan las técnicas de caracterización de las escorias. Las técnicas empleadas fueron:

I. Fases mineralógicas:

Para la identificación de las fases mineralógicas presentes, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (XRD), para identificar la presencia de aluminio y silicio, los cuales nos darán una pauta para las propiedades de adsorción; asimismo se identificó la presencia de hierro y cobre, los cuales en una fase ulterior a esta investigación, permitirán evaluar su potencial como catalizadores de la reacción de Fenton foto-asistida.

El estudio de Difracción de Rayos X se realizó en un equipo doble marca Siemens modelo D5000 ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química UNAM. Se dispone de 3 bases de datos del JCPDS, una de las cuales está actualizada hasta el año 2001.

A continuación se hace una descripción de los fundamentos de la técnica, así como la manera en que ésta se llevó a cabo.

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la

experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

El análisis cualitativo se realizó al obtener el patrón de difracción de las escorias utilizando las bases de datos, para conocer las fases presentes en la muestra.

II. Morfología de partículas:

Para determinar la presencia de macroporos y mesoporos, así como los tamaños de partícula y la distribución de elementos, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB). Se realizó la caracterización de las escorias en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para tomar imágenes de microscopía electrónica de barrido con el Microscopio electrónico de barrido JEOL T -20. También se realizó Difracción de Rayos X puntuales para conocer la composición de ciertas zonas en la superficie de un grano de escoria.

La técnica se describe a continuación:

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para

observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

II. Contenido de Fe y Cu:

Con esta prueba, se pretende cuantificar los metales de transición presentes en las escorias, los cuales permitirán la futura valoración del potencial para su aplicación como catalizadores heterogéneos de la reacción de Fenton. La técnica a emplear es la de absorción atómica, con la cual se pretende conocer el contenido de cobre y hierro presente en las escorias, por ser los metales más representativos empleados en la oxidación avanzada. Para poder utilizar esta técnica es necesario efectuar una digestión previa de las muestras. El procedimiento a seguir es el siguiente:

Se pesan 0.1 g de cada escoria en un matraz Erlenmeyer, se agregan con 200 ml de agua regia (relación 3:1 de HNO₃: HCl respectivamente). Se agita esta emulsión y se lleva a ebullición cuidando no salpicar para no perder muestra. Se deja consumir hasta que reduzca su volumen a 60 mL y se retira para dejar enfriar, finalmente se afora a 100 mL con agua desionizada (o destilada en su defecto), para su cuantificación por absorción atómica.

Para llevar a cabo la cuantificación de hierro y cobre se prepararon soluciones patrón de cobre y hierro en el rango de 1 $\mu\text{g/mL}$ a 100 $\mu\text{g/mL}$, a partir de un patrón para cobre y hierro Fluka Cooper and Iron Standard for AAS 1000 mg/L \pm 4mg/L. La cuantificación de hierro y cobre en las muestras de escoria realizadas por el método de absorción de fuerza atómica (AA) en un equipo Spectra AA Varian 220FS a una longitud de onda 372 nm para hierro.

La técnica está basada en el fenómeno de absorción de luz. Cuando una muestra absorbe luz de una fuente radiante, la potencia del haz de luz disminuye. Para realizar el análisis por absorción atómica, es necesario utilizar un atomizador, en el cual la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y es transportada a una llama, en la cual se produce la atomización. Los procesos que ocurren en esta parte de la técnica comienzan con la disolución del analito, la nebulización que consiste en generar una niebla de la muestra con un flujo de gas combustible y un gas oxidante, la volatilización en la cual se evapora el disolvente para producir un aerosol molecular finamente dividido, Posteriormente se da la disociación de los compuestos presentes, originándose un gas atómico. Los principales atomizadores que se emplean son los atomizadores de flama que consisten en un mechero de flujo laminar con un nebulizador de tubo concéntrico. Asimismo cuenta con una serie de deflectores que eliminan las gotas de disolución que no sean lo suficientemente finas. El aerosol formado, el oxidante y el combustible son quemados en la flama de entre 5 y 10 cm de longitud. Otro tipo de atomizador que es muy empleado es el horno de grafito, o atomizador electrotérmico.

La técnica consiste en hacer pasar un haz de luz, para llevar los átomos, iones o moléculas presentes de su estado basal al estado excitado. El analito dejará pasar únicamente parte de la radiación que recibe, por lo que el empleo de la ley de Lambert – Beer, es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado, permitirá cuantificar el analito en cuestión (que con esta técnica se busca cuantificar cobre y hierro).

2.3.2 Cuantificación de atrazina

La técnica empleada para la cuantificación de atrazina remanente en las disoluciones tratadas es la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

La cromatografía es una técnica de separación de los constituyentes de una mezcla. Se ha convertido en un método analítico de primer orden para identificar y cuantificar los compuestos de una fase líquida o gaseosa homogénea. El principio básico se fundamenta en los equilibrios de distribución de los compuestos presentes entre dos fases no miscibles de la que una, llamada estacionaria, está inmovilizada en una columna o fijada sobre un soporte y la otra, llamada móvil, se desplaza al contacto de la primera. La elución (proceso en el cual, se separan los solutos a través de una fase estacionaria por el movimiento de una fase móvil) a velocidades diferentes de los compuestos presentes por la fase móvil conduce a su separación. De todos los métodos analíticos e instrumentales, la cromatografía es el que tiene el mayor campo de aplicabilidad y por ello, ocupa una posición dominante.

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia es una técnica cromatográfica de reparto o posición en la que la muestra se fracciona entre una fase móvil que es líquida y una fase estacionaria. Utiliza una presión muy elevada para forzar el paso del disolvente por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución. Debido a estas presiones el equipo para HPLC es elaborado y costoso.

Se puede trabajar en fase normal o en fase inversa. A continuación se describe cada una de las dos maneras de trabajo

Fase Normal:

La fase móvil es no polar y la fase estacionaria es polar.

Fase Inversa:

La fase móvil es polar y la fase estacionaria es no polar.

Los componentes básicos de un sistema para HPLC son:

- A) Depósitos para la fase móvil (disolventes)
- B) Sistema de bombeo para proporcionar presión a la fase móvil
- C) Sistema de inyección de muestras
- D) Columna cromatográfica
- E) Termostatos para las columnas
- F) Detectores
- G) Sistema para el tratamiento de datos y registrador

El equipo empleado es un cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficiencia marca Agilent, modelo 1100. El método de detección consiste en espectroscopia ultravioleta – visible, empleando como detector un arreglo de diodos.

Las condiciones de operación del equipo son las siguientes:

Fase móvil: Metanol – Agua en proporción 57 – 33 % v/v.

Método de elusión: Isocrático.

Flujo de fase móvil: 1 mL/min.

Volumen de muestra inyectado: 20 μ L.

Columna empleada: Columna C₁₈, tamaño de partícula de 5 μ m.

Longitud de onda para la cuantificación: 222 nm.

Primero se realizó fue una curva de calibración para determinar el modelo apropiado por el cual se relaciona alguna propiedad del compuesto (en este caso la absorbancia) con la concentración del mismo.

La metodología que se siguió para obtener la curva de calibración fue la siguiente:

1. Se prepararon soluciones de atrazina de concentración conocida, en este caso de 10, 20, 30, 40, 50, y 60 mg/L.
2. Se tomó una muestra de las soluciones anteriores, se filtró y se colocó frascos viales marca Agilent de 2 mL.
3. Las muestras fueron inyectadas en el cromatógrafo.

4. Se obtuvo el tiempo de retención del compuesto de interés, así como el área del pico correspondiente.
5. Se graficó el área de los picos correspondientes como función de la concentración.
6. Se realiza el ajuste correspondiente, en este caso un modelo lineal es adecuado.

Debido a que no existen estudios sobre adsorción de contaminantes orgánicos con este tipo de materiales, o por lo menos de compuestos como la atrazina, se utilizará una concentración de 50 mg/L para las pruebas de adsorción, esto respaldado por un estudio (Duran, 1997) donde se observó que al aumentar la concentración inicial de diferentes compuestos orgánicos como fenol y sus derivados fenólicos, la adsorción en carbón activado se veía claramente favorecida, en el mismo tiempo de contacto.

La gráfica obtenida de la curva de calibración se muestra a continuación:

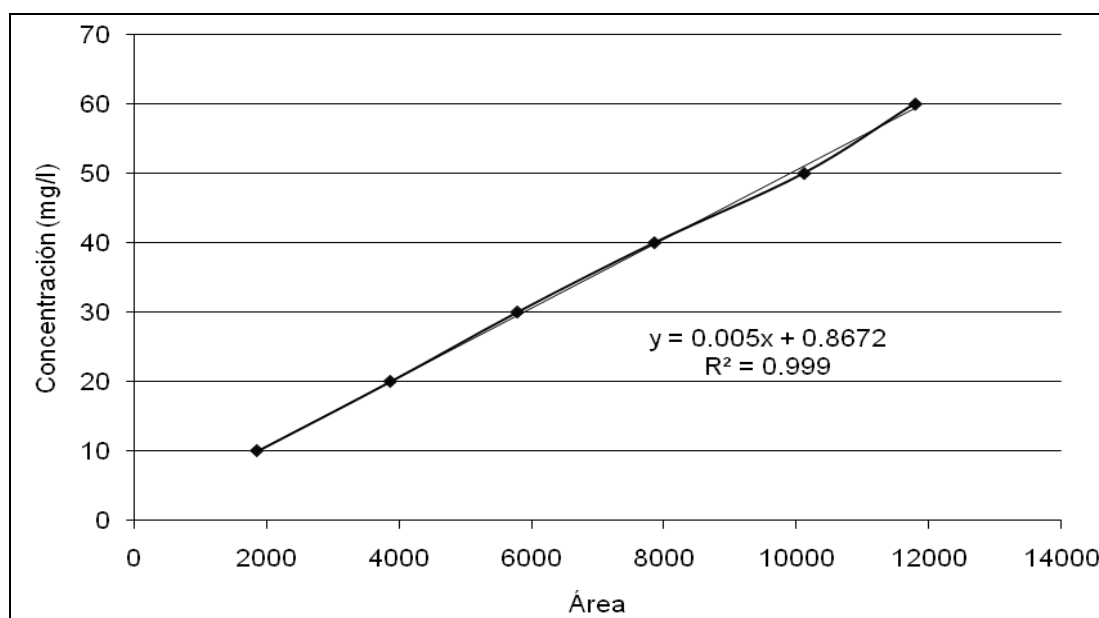


Figura 2.1 Curva de calibración de Atrazina por el método de HPLC.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio experimental. Se presentan en primer lugar los resultados de la caracterización de escorias de acero; posteriormente, se muestran los resultados de las cinéticas y de las isotermas de adsorción obtenidas en las pruebas de adsorción de atrazina, empleando las escorias como adsorbentes. Estos últimos resultados sirvieron para determinar el grado de adsorción de atrazina mediante el uso de escorias de acero, el comportamiento de este proceso, los factores que influyen, las características de la escoria y para seleccionar de entre todas las escorias utilizadas, cual es la escoria mas adecuada y con mejor comportamiento en la adsorción de atrazina presente en agua.

3.1 Caracterización de escorias

En la siguiente tabla se resumen los datos más importantes para la identificación de las escorias proporcionadas por distintas empresas ubicadas en diversas zonas del territorio mexicano:

Tabla 3.1 Datos para identificación de escorias

Clave de Escoria de acero	Ubicación	Proceso generador
1 MIT	Michoacán	Horno de Arco Eléctrico
2 AH	Coahuila	Alto Horno
3 ACER	Coahuila	Horno básico al oxígeno
4 ND	D. F.	Horno Eléctrico de Inducción
5 CR	D. F.	Horno de Arco eléctrico

3.1.1 Caracterización de escorias por MEB: contenido de Fe y morfología

Se determinó la morfología de todas las escorias de acero mediante imágenes MEB que se obtuvieron utilizando un equipo MEB-JEOL T-20 (microscopio electrónico de barrido de electrones retrodispersados). A partir de las imágenes MEB se midió el tamaño de grano de las escorias con la ayuda del programa ImagenJ[®] confirmando que las escorias se encuentran efectivamente dentro del intervalo del tamaño de malla en el cual fueron tamizados (149 μm y 44 μm).

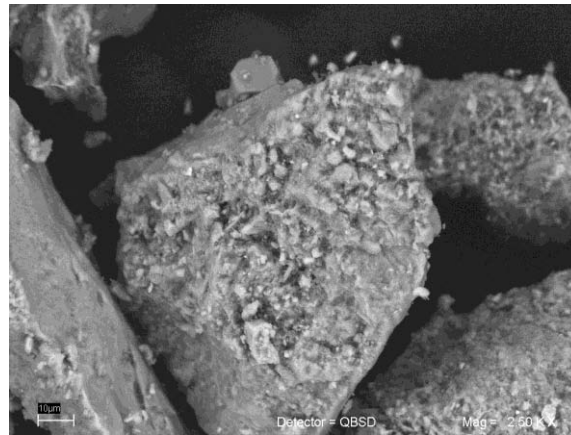


Figura 3.1 Imagen MEB escoria 3 ACER 2.5 KX

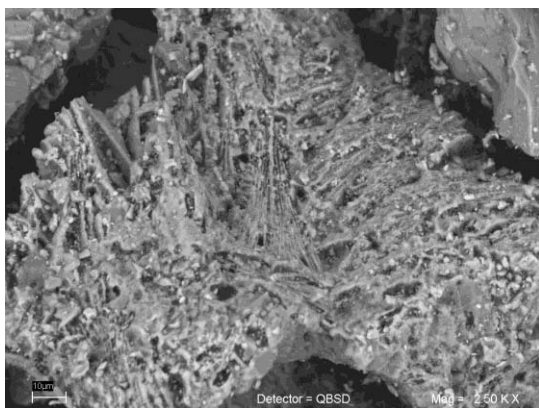


Figura 3.2 Imagen MEBescoria 1 MIT 2.5 KX

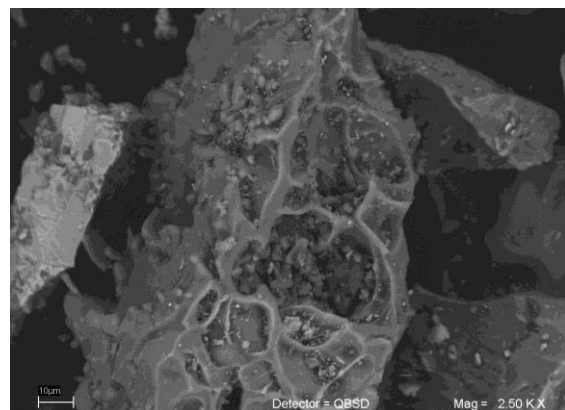


Figura 3.3 Imagen MEB escoria 4 ND KX

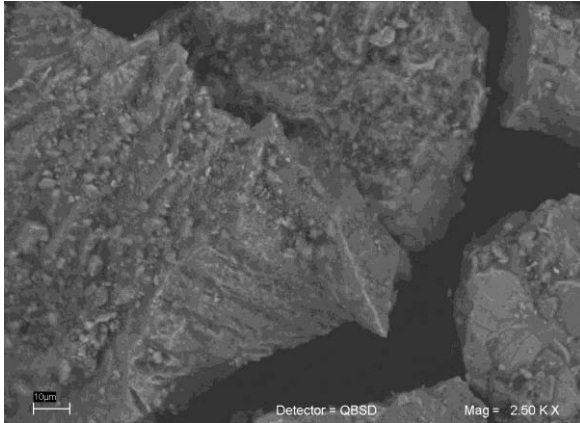


Figura 3.4 Imagen MEB escoria 5 CR 2.5 KX

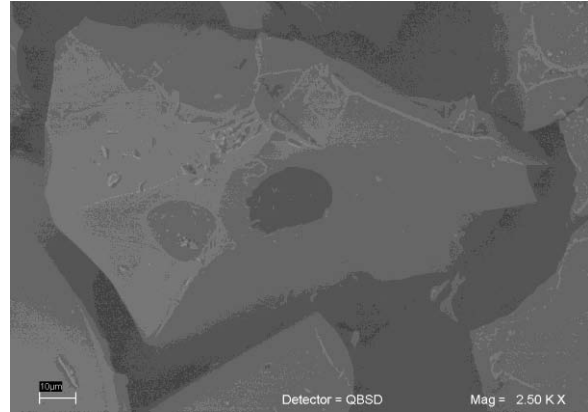


Figura 3.5 Imagen MEB escoria 2 AH 2.5 KX

La morfología observada para las escorias 1 MIT y 4ND fue altamente rugosa. Para la escoria 3 ACER se tiene morfología medianamente rugosa; poco rugosa para la escoria 5 CR y lisas para la escoria 2 AH.

De lo anterior se concluye que la escoria 3 ACER, proveniente del proceso de aceración, presenta la mayor cantidad de hierro, esto quizá atribuido a que para llevar a cabo este proceso de fabricación de acero se utiliza como materia prima principalmente hierro esponja, lo cual sugiere que los residuos del proceso, como las escorias, presenten alta cantidad del hierro que no se utilizó en la fabricación del producto principal, en este caso acero.

Por su parte, la escoria 1 MIT aunque también proviene de un proceso de fabricación de acero en el cual se utiliza como materia prima fundamentalmente hierro esponja, el proceso de producción horno de arco eléctrico debe intervenir de manera significativa en la cantidad de hierro presente en esta escoria, que en este caso fue un poco menor con respecto a la escoria 3 ACER.

En cuanto a la morfología de las escorias, las que se generan directamente como conglomerados fueron las que presentaron las más rugosas y las que se generan como gránulos mostraron menor rugosidad. La morfología de las escorias, entre otras cosas, depende del proceso del que provienen, de la proporción de sus componentes y de la rapidez del enfriamiento.

Para la escoria 1 MIT se observaron formaciones laminares y crecimiento superficial de cristales (zonas claras). Para las escorias 3 ACER y 5 CR se observó una superficie rugosa y crecimiento superficial de cristales; para las escorias 4 ND se apreciaron formaciones laminares pero no se registró la presencia de hierro en la superficie; y para las escorias de 2 AH no existe ningún crecimiento de cristales en su superficie y su morfología no presenta rugosidades.

Como se puede observar, todas las escorias con excepción de la escoria 2 AH presentan ya sea rugosidad, formaciones laminares y/o crecimiento de cristales; esto se atribuye a las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de fabricación de acero, donde intervienen altas presiones y temperaturas; los materiales del horno, los tiempos de las diferentes etapas del proceso, así como también las características, componentes y proporciones de las materias primas y los añadidos, como lo son fundentes, escoriadores y cal.

El análisis de XRD acoplado al MEB reveló la composición en la superficie de un grano de escoria en las diversas zonas que presenta, entre ellas claras, grises y oscuras. Se encontró que las zonas con mayor contenido de Fe en % peso son las claras con un valor de entre 82% y 27%; las zonas grises presentan un valor de 4.5% a 10.5% y las zonas oscuras tuvieron un valor menor o aproximado a 3.26%.

En lo que respecta a los resultados obtenidos después de un análisis general en la superficie de un grano de escoria se observó que la escoria 1 MIT tiene un valor de alrededor de 14.32%; en la escoria 5 CR se obtuvo 12.39% y en la escoria 3 ACER 10.54%.

Este porcentaje de Fe tiene particular relevancia ya que puede considerarse disponible para participar en reacciones tipo Fenton y foto-Fenton debido a que se encuentra en la superficie del grano de escoria. Reportes sobre Foto-Fenton en los cuales se han sintetizado catalizadores de Fe soportándolo en zeolitas, mencionan proporciones de Fe_2O_3 0.25% (Noorjahan *et al.*, 2005) y Fe-zeolita 2.2% (Rios-Enriquez *et al.*, 2004) de hierro disponible sobre la superficie del

catalizador. Las escorias analizadas sobrepasan el contenido de hierro superficial que se encuentra reportado, por lo que potencialmente pueden funcionar para proveer el Fe II y III necesario para la degradación de contaminantes en presencia de H₂O₂.

Las escorias 4 ND y 2 AH en este estudio no registraron la presencia de Fe en su superficie. Dado que el estudio de AA si lo detecta, se puede deducir que este valor hace referencia a la cantidad de hierro que pudiera estar presente en el seno del grano o bien, que específicamente el grano examinado mediante el método SEM no contenía hierro en su superficie, pero que muy probablemente otros granos presentes en la escoria pero no analizados por este método si lo contenían.

3.1.2 Composición mineralógica de escorias por difracción de rayos X

A partir del patrón de difracción, se identificaron algunas de las fases presentes en las escorias de acero analizadas de manera no cuantitativa. A manera de resumen la Tabla 3.2 se presentan las fases identificadas en todas las escorias analizadas en este estudio.

Todas las escorias estudiadas, con excepción de la escoria 2 AH, contienen Fe₂O₃ hematita (Fe III) como fuente de hierro. Las escorias 3 ACER, 1 MIT, 5 CR también contienen FeO wuestita (Fe II) como fuente de hierro. Con base en estudios realizados (Noorjahan *et al.*, 2005, Yuranova *et al.*, 2004) se sabe que estas fases son reactivas respecto a la reacción de Fenton, por lo que las escorias estudiadas tienen un alto potencial de ser evaluadas como fotocatalizadores en la reacción de Foto-Fenton fase heterogénea.

Tabla 3.2 Fases mineralógicas presentes en las escorias analizadas

Clave de la escoria	Fases de hierro	Otras fases
1 MIT	Fe ₂ O ₃ hematita FeO wuestita	CaMn ₁₄ SiO ₂₄ braunita Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ merwinita Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ gehlenita SiO ₂ cuarzo MgO periclasa
2 AH	-	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , akermanita γ-Al ₂ O ₃ alúmina
3 ACER	Fe ₂ O ₃ hematita FeO wuestita FeFe ₂ O ₄ magnetita Ca ₂ Mg _{0.2} AlFe _{0.6} Si _{0.2} O ₅ silicato de calcio magnesio aluminio y hierro	Ca(OH) ₂ hidróxido de calcio CaCO ₃ calcita SiO ₂ cuarzo γ-Al ₂ O ₃ alúmina Al(OH) ₃ nordstrandita Al(OH) ₃ gibbsita portlandita P ₂ O ₅ óxido de fósforo
4 ND	Fe ₂ O ₃ hematita Fe ₂ O ₃ maghemita Fe ₃ O ₄ óxido de hierro Fe hierro Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ brownmillerita	SiO ₂ cuarzo, CaSiO ₃ wolastonita, Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ akermanita, Ca ₃ Al ₂ O ₆ aluminato tricálcico, CaMg(SiO ₃) ₂ diopside, CaCO ₃ calcita
5 CR	Fe ₂ O ₃ hematita FeO wuestita Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ brownmillerita Mg ₂ TiO ₄ óxido de titanio-magnesio	Ca ₂ SiO ₄ larnita CaCO ₃ calcita γ – Al ₂ O ₃ alúmina SiO ₂ cuarzo Cr ₂ O ₃ eskolaita

Otras fases encontradas que contienen hierro son: Fe₂O₃ maghemita, Fe₃O₄ óxido de hierro, FeFe₂O₄ magnetita, Ca₂Mg_{0.2}AlFe_{0.6}Si_{0.2}O₅ silicato de calcio

magnesio aluminio y hierro, $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ brownmillerita, $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ brownmillerita, Fe_2SiO_4 fayalita, $\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$ óxido de litio cobre hierro, FeCr_2O_4 cromita, además de Fe metálico. Aunque no existen estudios reportados en relación a la actividad de estos compuestos sobre la reacción de Fenton, se deduce que el hierro en estas estructuras también podría participar en la reacción.

La escoria de 5 CR presenta Mg_2TiO_4 óxido de titanio- magnesio, el óxido de titanio también es empleado como fotocatalizador por lo que su presencia favorecería la degradación de contaminantes mediante los tratamientos de oxidación avanzada.

Otros componentes comunes de las escorias son los hidróxidos y carbonatos de calcio, SiO_2 cuarzo y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alúmina. Las escorias en las que predominan los compuestos de Ca en su superficie (en orden decreciente) son: 3 ACER con 34.24% en peso en las fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hidróxido de calcio y CaCO_3 calcita; la escoria 5 CR tiene 29.45% en peso en las fases de Ca_2SiO_4 larnita y CaCO_3 calcita; la escoria 1 MIT presentó un 17.22% en peso en las fases de $\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$ braunita y $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ merwinita.

En la escoria 4 ND predomina el compuesto de Si en la fase de SiO_2 cuarzo con 26.14% en peso. El difractograma obtenido para la escoria 2 AH presenta muchos picos pequeños que se podrían asociar con sales de hierro pero su concentración es tan baja (0.37% determinado por AA) que fueron ignorados durante su análisis.

Las principales fases mineralógicas identificadas para las escorias que se relacionan con la propiedades de intercambio iónico, son: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, akermanita, $\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$ braunita, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ merwinita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ gehlenita, Ca_2SiO_4 larnita. Diversos estudios han reportado que estas fases son capaces de liberar calcio en solución y sustituirlo por metales pesados como Pb, Cd y Ni (Mohan *et. al* 2006 Ortiz *et al.*, 2001) También se identificó alúmina en las escorias 2 AH, 3 ACER y 5 CR, que se asocia a la remoción de arsénico

y fluoruros mediante la formación de enlaces Ca-As y Ca-F (Joo Sung *et. al* 2003).

3.1.3 Análisis mediante Absorción de Fuerza Atómica: contenido de Fe y Cu

La Tabla 3.3 presenta los contenidos totales de hierro y de cobre en todas las escorias de acero analizadas. Estos resultados no corresponden al contenido de Fe y Cu que se encuentra disponible sobre la superficie de la escoria.

La escoria analizada que presentó mayor contenido de hierro fue 1 MIT (Fe 26% peso). Esta escoria también presentó por MEB el mayor contenido de hierro superficial, corroborando de este modo, los resultados obtenidos mediante absorción atómica. Debido a esto último, es posible esperar que estas escorias pudieran presentar un mejor desempeño en las pruebas donde se lleve a cabo la reacción de Fenton y foto-Fenton.

Tabla 3.3 Porcentaje total en Peso de Fe y Cu presente en escorias de acero obtenido mediante absorción atómica

	1 MIT	2 AH	3 ACER	4 ND	5 CR
Fe	26.1473	0.3763	20.2856	11.4886	13.6223
% Peso					
Cu	0.0028	0.0283	0.0697	0.0157	0.0344
% Peso					
Relación					
Fe:Cu	9338.32	13.30	291.04	731.76	396.00

De acuerdo con los anteriores resultados, se deduce que las escorias 1 MIT y 3 ACER son las que presentarían el mejor potencial para las reacciones tipo Fenton debido a su elevado contenido de hierro. La escoria 2 AH no tiene una cantidad de hierro tan grande, como para que pueda considerarse potencialmente útil en este tipo de reacciones.

Es importante también tomar en cuenta la cantidad de cobre presente en las escorias, ya que al presentar un gran valor de este elemento, la reacción se llevará a cabo con mayor rapidez debido a que la velocidad de descomposición del H_2O_2 aumenta considerablemente con la presencia de cobre; sólo basta 1 ppm de Cu para promover dicha actividad del H_2O_2 (Kang y Hwang, 1999).

A pesar de que la escoria 1 MIT presenta la mayor cantidad de hierro, su contenido de cobre es el menor registrado, esperándose con esto una lenta descomposición del H_2O_2 .

Finalmente, la escoria que se presume pueda presentar una menor eficiencia en cuanto se refiere a las reacciones de oxidación avanzada es la escoria de acero 2 AH, ya que además de tener valores muy bajos tanto para contenido de hierro como para contenido de cobre, también presenta una relación de concentraciones entre estos dos elementos muy baja, del orden de 13.29 veces Fe:Cu, que provocaría una rápida descomposición del H_2O_2 y por ende un menor rendimiento en la reacción.

3.2 Evaluación de las escorias como adsorbentes para remover atrazina

3.2.1 Cinéticas de adsorción de atrazina

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción de atrazina con dosis de escoria de 1g/L y 10 g/L con una concentración inicial de atrazina de 10 mg/L. Resultados similares se obtuvieron para las dos dosis anteriores de escorias, pero con una concentración inicial de atrazina de 50 mg/L. Es importante mencionar que estas pruebas se hicieron por duplicado y que los valores que aquí se presentan son los promedios de ambos experimentos. Cabe mencionar que estas pruebas se llevaron a cabo a una temperatura ambiente de 17-19°C y que la agitación se hizo a 250 rpm, factores que se trataron de mantener constantes en las siguientes experimentaciones.

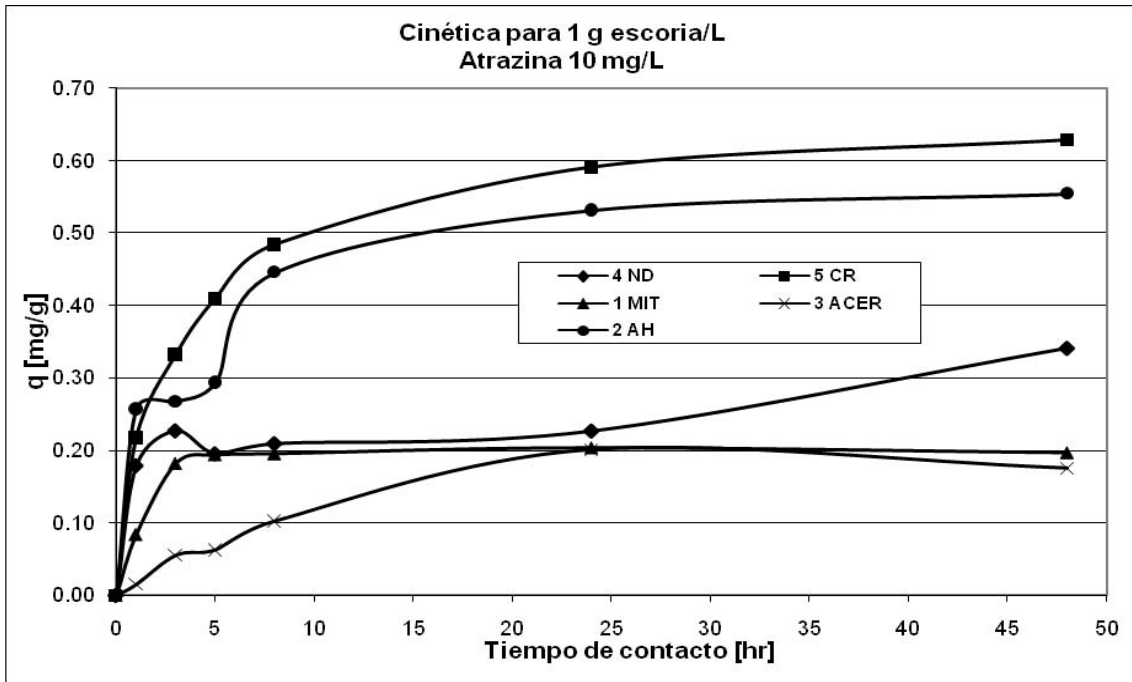


Figura 3.6 Cinética de adsorción de atrazina (10 mg/L) con 1 g escoria/L

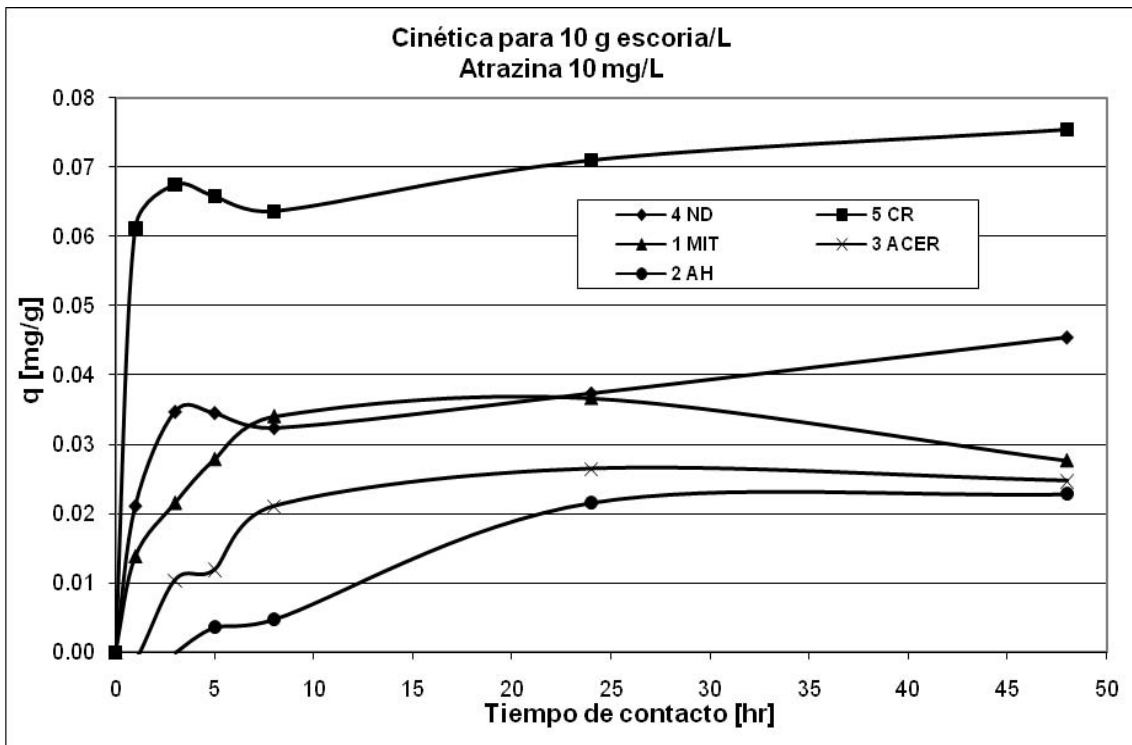


Figura 3.7 Cinética de adsorción de atrazina (10 mg/L) con 10 g escoria/L

En las dos anteriores gráficas se puede apreciar claramente la tendencia del proceso para la cinética de reacción en la adsorción de atrazina. El análisis de estas las curvas de las cinéticas muestra que el proceso de adsorción termina o alcanza el equilibrio, por lo general, a las 24 horas de tiempo de contacto. Debido a lo anterior, se aplicó este tiempo para la realización de las isotermas de adsorción.

Cabe mencionar que debido a que en estos experimentos no se utilizó ningún tipo de control para el pH (intervalo de valores de 9 a 12), los valores de atrazina adsorbida no fueron muy elevados. El intervalo de pH de mayor adsorción de atrazina es 5-6 (Kovaios *et al.*, 2006), debido a que a estos valores la atrazina se encuentra en forma molecular.

Como se puede observar en las cinéticas de adsorción de atrazina, se obtuvieron mejores resultados en la cinética en la cual se utilizó una dosis de escoria de acero de 1 g/L. Es decir, con esta concentración, los valores de q que se refieren a la cantidad de atrazina adsorbida por gramo de escoria utilizada fueron significativamente superiores a los obtenidos con una dosis 10 veces mayor.

Analizando las cinéticas de adsorción de atrazina también se puede notar que, en general, hay dos escorias de acero que presentan los mejores valores de q , para ambas dosis de escoria. Estas escorias son 5 CR y 4 ND, aunque ésta última presentó un comportamiento irregular en la cinética para dosis de escoria de 1 g/L, viéndose superada por la escoria 2 AH siendo que ésta no tuvo un desempeño eficiente para la dosis de escoria de 10 g/L.

En general, se puede decir que, de acuerdo a estos resultados obtenidos, la escoria que presentó el comportamiento menos satisfactorio, como para ser considerada como un buen adsorbente, fue la escoria de acero 1 MIT, la cual mostró los valores más bajos para q para ambas dosis de escoria. En cambio, la 4ND, la 5 CR y la 2 AH tuvieron en ese orden los mejores comportamientos. Estos resultados se pueden explicar en función de la cantidad de fases mineralógicas de Ca identificadas en cada escoria, siendo las tres más

eficientes las que cuentan con más fases de Ca, debido a que es reportado en literatura que las fases de Ca puede funcionar como ión de intercambio (Joo Sung *et. al* 2003).

Debido a que el intervalo de pH óptimo para la adsorción atrazina es de 5 a 6, este resultado negativo en la adsorción con la escoria 1 MIT puede ser atribuido al alto pH que se alcanza el cual fue de entre 11 y 12 para ambas dosis utilizadas, aunque también se puede considerar que no se lograron buenos resultados debido a que esta escoria es la que presentó menos fases mineralógicas con calcio que se cree libera lugares para adsorción al ser liberado este ión a la solución como se mencionó anteriormente. Estos valores altos de pH fueron constantes en todas las escorias analizadas, ya que se inició la experimentación con el pH de la solución de atrazina que era aproximadamente de 6.90 para la solución de 10mg/L y se hizo un seguimiento del cambio en los valores del pH de todas las escorias, obteniéndose como resultado un gran incremento conforme el tiempo de contacto transcurría. Los ejemplos que mejor representan este comportamiento son los mostrados por las escorias 3 ACER y 1 MIT, en las cuales los valores de pH se dispararon hasta 12.7 y 11.85 respectivamente.

A pesar de que escorias como la 4ND, la 5 CR y la 2 AH tuvieron los mejores comportamientos en estas pruebas en ese orden, es importante mencionar que los valores de pH que presentaron conforme el tiempo transcurría aumentaron hasta llegar a valores de entre 11 y 12, esto debido probablemente a la lixiviación de algunos óxidos de metales que forman la escoria, el calcio, magnesio, aluminio y silicio.

Esto se puede atribuir a que, ya que las escorias poseen distintos minerales formados entre otros elementos por silicio y calcio, el pH tiende a subir significativamente al solubilizarse los óxidos de estos metales. Y es de esperarse que al adicionar una dosis de escoria mayor, el pH se incremente y la capacidad de adsorción se vea disminuida, porque una mayor proporción de atrazina esté en forma iónico, a pesar de tener una mayor cantidad de sitios para la adsorción al tener más escoria disponible en solución. También se

puede concluir entonces, que el hecho de que haya más escoria en solución no implica necesariamente un incremento en la capacidad de adsorción del material ya que como se explicó anteriormente, este último factor también sugiere una mayor cantidad de componentes en solución que incrementen el valor del pH.

En la siguiente tabla se presenta una comparación del máximo porcentaje de atrazina adsorbida de la solución registrado en las cinéticas de adsorción.

Tabla 3.4 Máximo % total de atrazina adsorbida a distintas concentraciones con dosis de 1 g escoria/L

Escoria de acero	Concentración inicial de atrazina	
	10 mg/L	50 mg/L
1 MIT	10.6%	22.4%
2 AH	21.5%	21.4%
3 ACER	26.3%	29.6%
4 ND	26.0%	23.2%
5 CR	34.0%	29.7%

Tabla 3.5 Máximo % de atrazina adsorbida a distintas concentraciones con dosis de 10 g escoria/L.

Escoria de acero	Concentración inicial de atrazina	
	10 mg/L	50 mg/L
1 MIT	15.6%	23.1%
2 AH	24.6%	29.2%
3 ACER	27.6%	26.6%
4 ND	33.7%	24.5%
5 CR	34.1%	39.8%

Se puede observar que los porcentajes de adsorción de atrazina aplicando las escorias se incrementaron ligeramente al aumentar la dosis de escoria de 1 g/L

a 10 g/L, aunque es importante tener muy presente que estas pruebas no se realizaron a un valor de pH óptimo (5-6).

Las escorias que presentaron el porcentaje más alto de adsorción fueron: 5 CR, 4ND y 3 ACER, por lo que se espera que este comportamiento se repita en las pruebas de isotermas de adsorción y que las escorias 1 MIT y 2 AH mejoren sigbificativamente su rendimiento al operar en el intervalo óptimo de pH.

3.3 Isotermas de adsorción de atrazina

3.3.1 Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de escorias

A continuación se compara en una tabla los valores de pH obtenidos con y sin control de esta variable y los porcentajes de remoción obtenidos al variar esta característica del proceso en la dosis más alta de escoria con la que se trabajó que fue de 10 g/L, para tomar estos valores como representativos del proceso.

Tabla 3.6 Comparación del % de adsorción de atrazina en función del pH de la solución.

Escoria de acero	pH inicial - final sin control	Adsorción sin control de pH	pH inicial - final con control	Adsorción con control de pH
1 MIT	10.46-10.57	4.2%	5.38-5.43	28.8%
2 AH	9.94-10.42	4.4%	3.69-4.05	27.5%
3 ACER	11.49-11.76	18.3%	4.23-4.40	44.0%
4 ND	9.83-10.22	23.0%	4.14-4.50	31.8%
5 CR	11.66-12.05	20.7%	5.28-5.61	39.9%

Estos resultados muestran claramente que el valor del pH incide directamente en el porcentaje de atrazina removida, ya que el hecho de agregar cantidades muy pequeñas de ácido clorhídrico 0.5 N para tener valores de pH, menores al pKa de la atrazina (1.7), a las soluciones de atrazina con escoria representó obtener un mejor rendimiento del proceso de adsorción de atrazina.

Al ajustarse el pH a valores ácidos, las escorias multiplicaron su capacidad de adsorción notoriamente siendo las más efectivas para este fin las escorias de acero 3 ACER y 5 CR,

A valores muy básicos de pH, se cree que se forma una especie de red de carga negativa en la superficie de la escoria debida a los grupos no protonados $\equiv\text{O}^-$ que se forman y en este rango de pH la atrazina existe casi únicamente como moléculas sin carga, por lo que la cantidad de atrazina en la superficie de la escoria decrece. Entonces se puede considerar que la atrazina se adsorbe principalmente como especies neutras en grupos $\equiv\text{Si-OH}$ presentes en la escoria quizá mediante puentes de hidrógeno, ya que la atrazina es una base débil con un anillo aromático y una cadena de átomos de nitrógeno que pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la escoria (Kovaios *et al.*, 2006).

Por todo lo anterior, se comprobó como el control del pH a valores ácidos resulta una variable a controlar muy importante dado el papel que juega este parámetro en el proceso de adsorción.

Es importante mencionar que, en los experimentos sin control de pH, la variación de este parámetro fue muy notorio y este cambio se presentó más significativamente durante las primeras horas del proceso de adsorción, ya que cada tres horas aproximadamente se debió controlar el valor de pH con alrededor de 0.3 mL de la solución de HCl 0.5 N, pero después de las primeras 24 horas del proceso, se ya no se observó un incremento significativo en el pH, siendo necesario controlarlo cada 6 horas sin alcanzar grandes variaciones. El incremento de pH se atribuye a la solubilización de óxidos de metales como calcio y magnesio.

1.3.2 Influencia del pH y de la dosis de escoria aplicada

En las siguientes gráficas se muestra la diferencia en cuanto a la capacidad de adsorción de la escoria, q_e , con respecto a la dosis empleada para dos valores de pH.

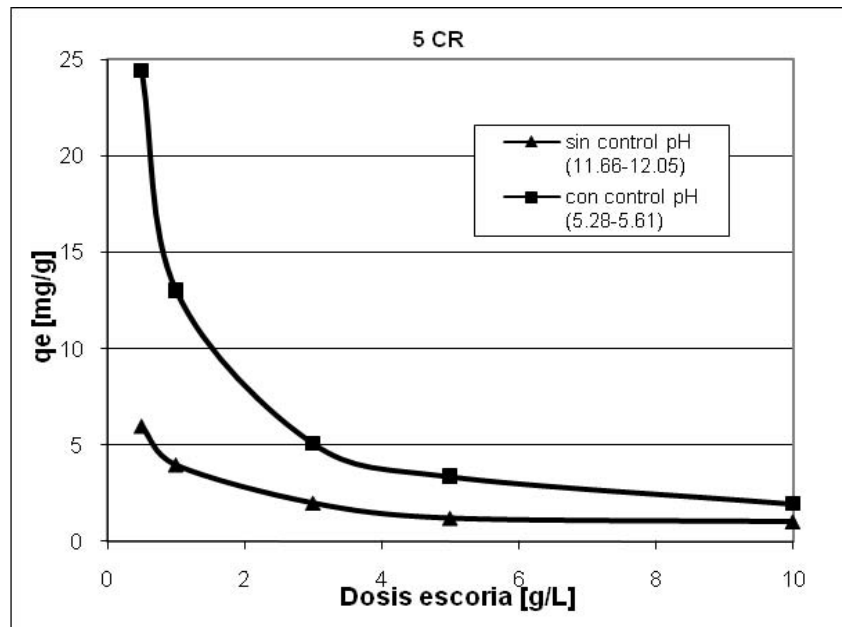


Figura 3.8 Variación de q_e con escoria 5 CR en función de la dosis aplicada para dos rangos de pH

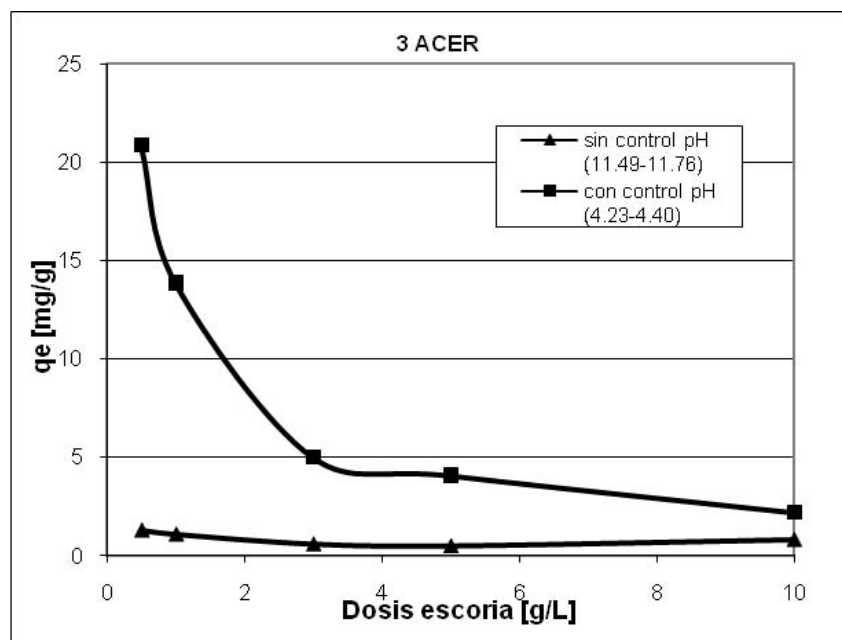


Figura 3.9 Variación de q_e con escoria 3 ACER en función de la dosis aplicada para dos rangos de pH

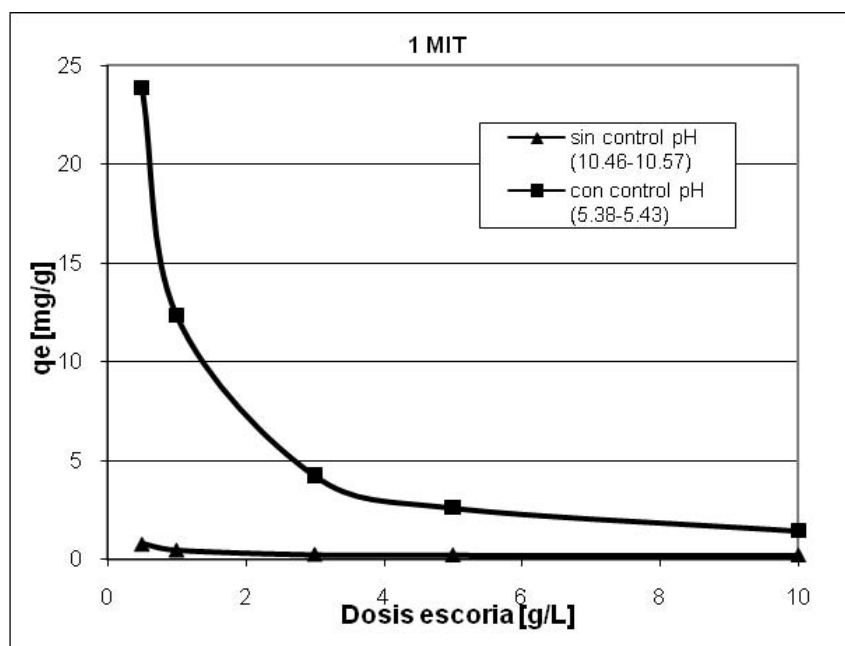


Figura 3.10 Variación de q_e con escoria 1 MIT en función de la dosis aplicada para dos rangos de pH

Se observa claramente un aumento en la capacidad de adsorción cuando se controla el pH del proceso mediante el uso de ácido clorhídrico y la solución buffer. También se observa que, en función del pH de la solución, la dosis de escoria aplicada puede presentar una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción (q_e) de las escorias respecto a la atrazina. Para un pH ácido, la capacidad aumentó significativamente de manera inversa a la dosis aplicada, para valores comprendidos entre 0.5 y 2 g/L. Para dosis mayores, la q_e se conservó constante. En contraste, para valores de pH básicos, la capacidad de adsorción no presentó variación significativa en función de la dosis aplicada. Debido a los resultados anteriores, se puede considerar que el pH presentó una mayor influencia que la dosis aplicada, en particular, en el intervalo de dosis mayores a 2 g/L, sobre la eficiencia del proceso de adsorción de atrazina.

3.3.3 Influencia del tipo de escoria

A continuación se presentan las gráficas de las isothermas de adsorción atrazina, con base en la forma lineal de las ecuaciones de los modelos de Freundlich y de Langmuir, para las escorias evaluadas en este estudio.

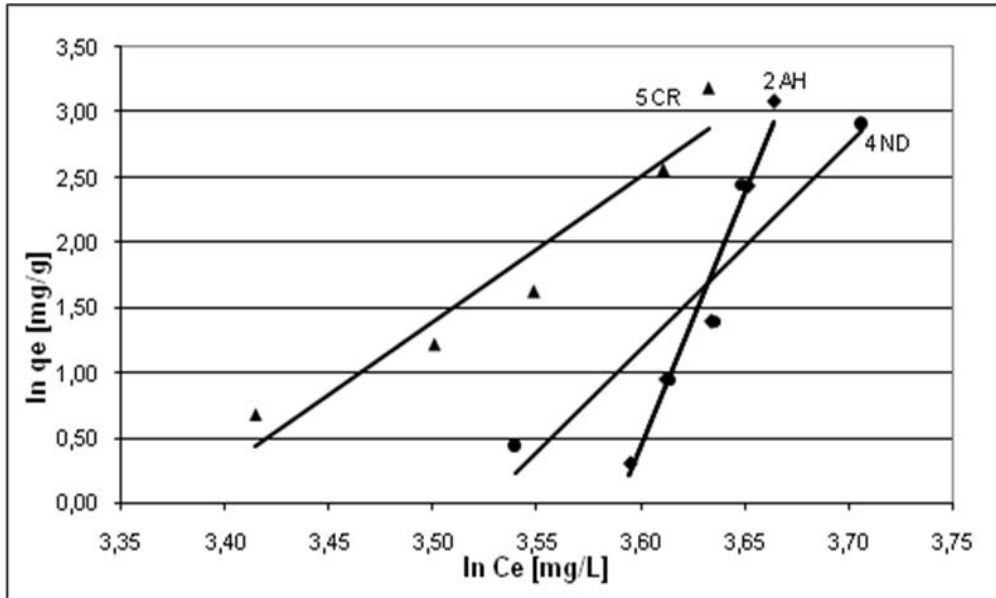


Figura 3.11 Isothermas de Freundlich para las escorias 5 CR, 2 AH y 4 ND

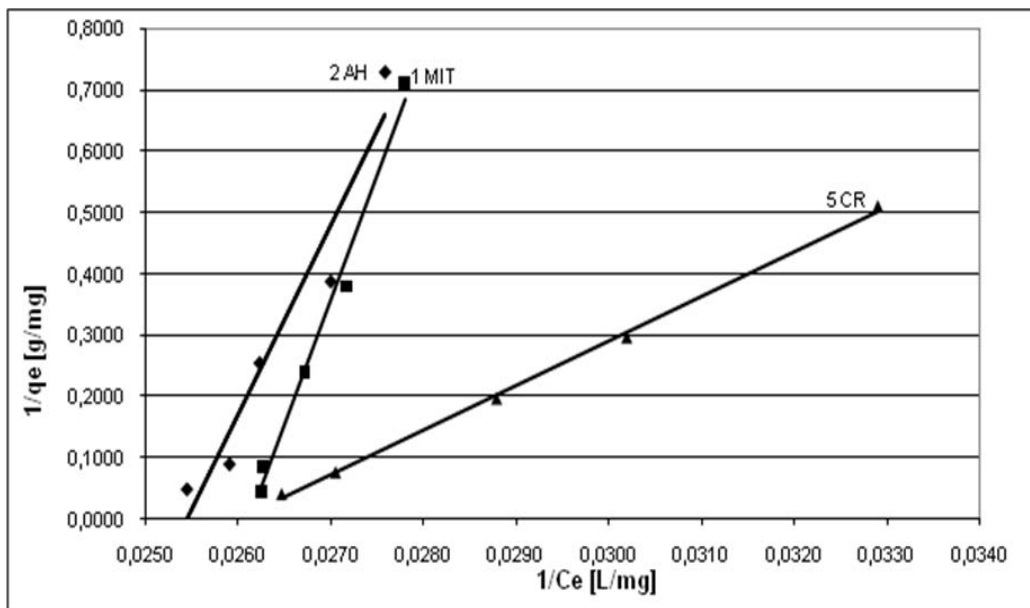


Figura 3.12 Isothermas de Langmuir para las escorias escoria 2 AH, 1 MIT y 5 CR

Estas gráficas representan el comportamiento general de las escorias de acero durante las isothermas de adsorción que se llevaron a cabo a una temperatura de 20°C, a 250 rpm, por duplicado y con control de pH mediante el uso de un buffer con acetato de sodio y ácido acético y la adición de ácido clorhídrico 0.5 N cada cierto periodo de tiempo.

A simple vista, ambos modelos permiten describir adecuadamente el proceso de adsorción de atrazina aplicando las escorias de acero evaluadas en este estudio. Sin embargo, es necesario realizar un análisis de los valores calculados de las constantes de cada modelo y de los coeficientes de regresión, para determinar de manera más adecuada el modelo que mejor describe estos resultados.

A continuación se presentan las tablas donde se resumen los valores calculados a partir de las ecuaciones de las isothermas de Freundlich y de Langmuir.

Tabla 3.7 Constantes de Freundlich y Langmuir para las isothermas de adsorción

Escoria de acero	Freundlich			Langmuir		
	Kf	n	r ²	qm	b	r ²
4 ND	7.29E-25	15.76	0.852	-0,287	-0,0246	0,913
DUPLICADO	7.69E-22	13.86	0.885	-0,335	-0,0244	0,932
5 CR	4.16E-17	11.17	0.930	-0,529	-0,0260	0,998
DUPLICADO	3.47E-16	10.58	0.927	-0,568	-0,0259	0,998
1 MIT	3.07E-63	40.29	0.825	-0,102	-0,0262	0,975
DUPLICADO	1.12E-69	44.34	0.896	-0,094	-0,0261	0,987
3 ACER	3.65E-09	6.07	0.864	-1,159	-0,0243	0,852
DUPLICADO	8.69E-09	5.81	0.887	-1,212	-0,0240	0,887
2 AH	7.54E-62	39.21	0.969	-0,109	-0,0257	0,933
DUPLICADO	2.10E-52	33.19	0.936	-0,127	-0,0255	0,939

Las escorias que tuvieron un comportamiento más regular en cuanto a la tendencia de los resultados fueron 4 ND, 5 CR y 2 AH. La escoria 1 MIT fue la que mostró un comportamiento más irregular y también la que dio valores para las constantes de Freundlich más en desacuerdo con las reportadas en la literatura para adsorbentes y aún comparadas con las obtenidas con la escoria 3 ACER, que fue la que dio resultados más comparables, todavía difieren bastante.

A pesar de que la escoria 3 ACER presentó valores aceptables para las constantes de Freundlich, su comportamiento fue un tanto irregular si se observan los valores obtenidos para r^2 .

Estos valores obtenidos para 3 ACER se asemejan bastante a los reportados por Lin *et al.*, 2007, donde utilizaron ceniza volante para remover un colorante que se encontraba en solución. Muestran además que la isoterma de Freundlich fue la que mejor describe el proceso de adsorción. Cabe mencionar que para este estudio la ceniza volante fue tratada previo a su uso como adsorbente con ácido sulfúrico lo cual mejoró un poco su rendimiento en el proceso, más en este estudio se consiguió un comportamiento similar sin tratar la escoria de acero 3 ACER.

Como se puede ver, las r^2 obtenidas mediante la ecuación de Langmuir fueron mucho mejores que las obtenidas por medio de la ecuación de Freundlich esto en la relación que guardan entre sí los datos obtenidos, pero las constantes q_m y b resultaron en ambos casos negativas, siendo de este modo, los resultados no tiene una interpretación física y no se puede proceder el análisis de la adsorción de atrazina con escorias de acero por medio de los resultados obtenidos utilizando la ecuación de Langmuir.

Volviendo entonces al análisis de los resultados obtenidos con al ecuación de Freundlich, se determina así que el proceso de adsorción de atrazina con escorias de acero se describe mejor con esta isoterma debido a que la adsorción se da por un proceso de intercambio entre las especies presentes en la escoria que pasan a la solución, se solubilizan, dejando espacios disponibles

para que las moléculas de atrazina puedan adherirse a la superficie; debido a esto también se puede explicar porque los resultados no se ajustan con la ecuación de Langmuir, ya que esta isoterma describe un proceso de adsorción por afinidad más que por intercambio iónico que es lo que se presume sucede en este estudio.

3.4 Evaluación preliminar de las escorias como catalizadores de Fe (tipo Fenton) para remover atrazina

Aunque incluso las otras tres escorias se podrían usar como potenciales adsorbentes considerando este proceso de adsorción como un tratamiento previo a algún otro más efectivo y que pueda aprovechar todas las bondades de las escorias como la cantidad de hierro disponible para reacciones de oxidación avanzada tipo Fenton (Fe^{2+} o Fe^{3+} y peróxido de hidrógeno) o tal vez como auxiliar en otro proceso de adsorción con otro adsorbente, considerando la utilización de las escorias de acero como el primer paso dentro de un tren de tratamiento para remover algún compuesto en específico.

Para comprobar esta teoría a continuación se presentan algunos resultados preliminares a un estudio más completo que se desarrollará en otro trabajo de tesis, y que muestran la comparación entre sólo tratar la solución de atrazina 50 mg/L con una dosis de escoria de acero 10 mg/L para lograr la adsorción del compuesto y el tratamiento de la solución utilizando el proceso de adsorción además aprovechando el contenido de hierro presente en las escorias para la reacción de oxidación avanzada tipo Fenton.

Tabla 3.8 Comparación de la adsorción de atrazina con distintos procesos

Tiempo contacto (horas)	Sólo adsorción	Adsorción y Oxidación con H ₂ O ₂
	mg/L removidos	mg/L removidos
4 ND		
48	8.2	26.6
24	11.1	16.7
9	11.8	16.5
6	1.9	15.3
5 CR		
48	15.9	33.1
24	19.9	34.3
9	18.1	35.2
6	10.6	35.9
1 MIT		
48	7.9	38.2
24	1.8	34.1
9	2.4	30.3
6	2.4	29.3
3 ACER		
48	9.2	20.4
24	12.9	22.0
9	10.0	18.7
6	9.7	18.5
2 AH		
48	7.8	8.0
24	10.4	9.3
9	11.0	6.7
6	14.6	7.6

Analizando estos datos se observa que mejoró significativamente la remoción del contaminante al utilizar todo el potencial de las escorias de acero y no solamente centrarnos en el proceso de adsorción ya que con tan sólo agregar peróxido de hidrógeno, la oxidación se llevó a cabo de manera satisfactoria

removiendo hasta casi 39 mg/L de una solución inicial de 50 mg/L lo que sería un porcentaje de remoción muy aproximado al 80% lo que podría transformar a las escorias de acero en una muy buena opción para el tratamiento de aguas contaminadas con atrazina.

Como se mencionó anteriormente las escorias de acero con mayor cantidad de hierro fueron 3 ACER y 1 MIT y esto ayudó a que estas dos escorias presentaran la mejor oxidación del contaminante, además de la escoria 5 CR que también mostró un comportamiento bastante aceptable. En el caso de la escoria 4 ND también se observó una mejoría en la remoción del contaminante aunque no fue tan contundente como en las escorias antes mencionadas, todo gracias a la presencia del hierro en la escoria.

Por el contrario, la escoria 2 AH presentó un comportamiento muy irregular y no se encontró una mejoría notable en cuanto al experimento donde sólo se aplicó la adsorción, por lo que no se puede establecer una conclusión del estudio de esta escoria en específico, sólo se puede mencionar que su contenido de hierro es el más bajo encontrado entre las escorias analizadas y quizá por esta última razón, los resultados obtenidos sean muy parecidos a los obtenidos sólo con adsorción y sólo en una ocasión fueron un poco mayores.

Todo esto último demuestra el potencial de las escorias de acero analizadas para ser consideradas una muy buena opción en el proceso de adsorción para remover atrazina de efluentes contaminados o como tratamiento auxiliar en algún proceso de purificación de agua.

Capítulo 4. Conclusiones

Este estudio determinó que las escorias de acero presentan una factibilidad aceptable para ser utilizados como adsorbentes e incluso como catalizadores de hierro para remover compuestos orgánicos como la atrazina presente en agua, y que pueden ser potencialmente peligrosos para la salud de los organismos vivos.

La caracterización realizada a las escorias de acero permitió determinar que estos residuos presentan fases mineralógicas (hidróxidos y carbonatos de calcio como la calcita, cuarzo y alúmina además de fases mineralógicas de hierro comunes en la mayoría de las escorias como la hematita y la wuestita) y contenidos de hierro (de entre 0.38 % para la escoria 2 AH hasta 26.15 % en peso en la escoria 1 MIT) similares a los reportados para adsorbentes y catalizadores.

Las variables que determinan fundamentalmente el rendimiento del proceso de adsorción son el pH y la concentración inicial. Controlando ambos factores se obtienen resultados aceptables en la adsorción de atrazina.

Las escorias de acero que presentaron las mejores eficiencias de adsorción, para pH entre 5 y 6, fueron 3 ACER y 5 CR logrando una adsorción de hasta el 44%.

Se determinó que debido a la cantidad de hierro presente en la mayoría de las escorias, éstas eran potencialmente adecuadas para ser utilizadas para la reacción de oxidación avanzada tipo Fenton, por lo que se realizó un experimento preliminar de este proceso obteniendo como resultado una remoción de hasta el 80% de la atrazina presente en la solución cuando se utilizaron las escorias con mayor contenido de hierro como lo son 5 CR y 1 MIT. En general y como conclusión global se puede decir que la escoria 5 CR fue la que mostró un mejor comportamiento considerando todas las experimentaciones realizadas.

Esta tesis contribuye para sentar las bases en cuanto al tratamiento de aguas contaminadas mediante adsorción y oxidación avanzada de compuestos orgánicos con desechos industriales, con base en las características propias de estos materiales, en este caso, las escorias de acero.

Referencias

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ASTDR (2001). "Toxicological profile for atrazine". Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services.
2. . American Society for Testing and Materials, ASTM (2006).
3. Basel y Ciba-Geigy (1986). "Determination of the mobility of atrazine in selected soils by thin layer chromatography". Hazleton report, Study No. 6015-300.
4. Bester K. y Huhnerfuss H. (1993). "Triazines in the Baltic and North Sea". Mar. Pollut. Bull. V. 26 pp. 423-427.
5. Boucher J., Steiner L., Marison I.W. (2007). "Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds". Wat. Res. V. 41 pp. 3209-3216.
6. Brown N.W., Roberts E.P.L., Chasiotis A., Cherdron T., Sanghrajka N. (2004). "Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration". Wat. Res. V. 38 pp. 3067-3074.
7. Calderón De Anda y Velázquez Cuevas (2001). U.N.A.M., Facultad de Química. Tesis de Licenciatura Mancomunada "Desarrollo de un programa para el diseño de adsorbentes de carbón activado para el tratamiento de agua".
8. CAMIMEX (2006). "Informe anual 2006: 1906 – 2006 Centenario de la Cámara Minera de México".
9. CANACERO 1 Comisión de desarrollo sustentable (2006). "Presentación: Escorias".
10. CANACERO 2 (2006). "Anuario estadístico de la industria siderúrgica mexicana 1999 – 2004".
11. Carter M.C., Weber W.J., Olmstead K.P. (1992). "Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC". JAWWA. V. 84 (8) pp. 81-91.
12. Cha W., Kim J. y Choi H. (2006). "Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment". Wat. Res. V. 40 (5) pp. 1034-1042.

13. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas, CICOPLAFEST (1998). "Catálogo Oficial de Plaguicidas".
14. Cooper R.L., Stoker T.E., Tyrey L., Goldman J.M., McElroy W.K. (2000). "Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function". *Toxicol. Sci.* V. 53 pp. 297-307.
15. Crittenden J.C., Hand D.W., Arora H. y Linkins B.W.Jr. (1987). "Design considerations for GAC treatment of organics chemicals". *JAWWA.* V. 79 (1) pp. 74-81.
16. CYTED (2001). "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". En:<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED>. Capítulo 1: 2.2, 2.4, 3.4 y 3.7.
17. Detenbeck N.E., Hermanutz R., Allen K., Swift M.C. (1996). "Fate and effects of the herbicide atrazine in flow-through wetland mesocosms". *Environ. Toxicol. Chem.* V. 15 pp. 937-946.
18. Dimitrova S.V. y Mehandjiev D.R. (1998). "Lead removal from aqueous solutions by granulated blast furnace slag". *Wat. Res.* V. 32 (11) pp. 3289-3292.
19. Dimitrova S.V. y Mehandjiev D.R. (2000). "Interaction of blast furnace slag with heavy metal ions in water solutions". *Wat. Res.* V. 34 (6) pp. 1957-1961.
20. Duran Moreno A. (1997). "Contribution a l'étude de l'adsorption et de la biodegradation de composés organiques sur charbon actif : Cas du phenol et de dérivés phenoliques". These de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes.
21. Durán-Pilotzi (2000). U.N.A.M. Facultad de Química, Tesis de Licenciatura: "Estudio de la influencia de la ozonación de lixiviados clarificados de rellenos sanitarios sobre su tratamiento con carbón activado asistido biológicamente".
22. Eldridge J.C., Fleenor-Heyser D.G., Extrom P.C., Wetzel L.T., Breckenridg C.B., Gillis J.H., Luempert L.G., Stevens JT. (1994).
23. Environmental Protection Agency, EPA (1992). "Manual guidelines for water reuse", EPA/625/R-92/004, p. 247.

24. EUROSLAG (2000). <http://www.euroslag.org/pages/use.html>.
25. Fabrel B. (1990). "Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. conséquences pour la pollution des nappes souterraines". Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
26. Feakin S.J., Blackburn E., Burns R.G. (1994). "Biodegradation of s-triazine herbicides at low concentrations in surface waters". *Wat. Res.* V. 20 pp. 2289-2296.
27. Funari E. (1989). "Preliminary report on the atrazine and molinate water supply contamination in Italy". *Chemosphere* V. 18 pp. 2339-2343.
28. Gaynor J.D., Tan C.S., Drury C.F., Welacky T.W., van Wesenbeeck I.J. (1995). "Atrazine in surface and subsurface runoff as affected by cultural practices". *Wat. Qual. Res. J. Can.* V. 30 pp. 513-531.
29. Glotfelty D.E., Leech M.M., Jersey J., Taylor A.W. (1989). "Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene". *J. Agric. Food. Chem.* V. 37 pp. 546-551.
30. Gluth G., Freitag D., Hanke W., Korte F. (1985). "Accumulation of pollutants in fish". *Comp. Biochem. Physiol.* V. 81 pp. 273-277.
31. González-Pradas E., Socías-Viciano M., Saifi M., Ureña-Amate M.D., Flores-Céspedes F., Fernández-Pérez M., Villafranca-Sánchez M. (2003). "Adsorption of atrazine from aqueous solution on heat treated kerolites". *Chemosphere* V. 51 pp. 85-93.
32. Gupta V., Ali I., Suhas, Saini V. (2006). "Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes". *J. Col. Int. Sci.* V. 299 pp. 556-563.
33. Helling C.S. (1971). "Pesticide mobility in soil. II. Application of soil thin-layer chromatography". *Proceedings of the Soil Science Society of America.* V. 35 pp. 737-748.
34. http://www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso1/Temario1_III.html#nuevo. (2007) Tema IV. "Producción de metales ferrosos".
35. Institut für Baustoff-Forschung e.V, IBF (2000). Research Association for Iron and Steel Slags.
36. INEGI (2005). "La industria siderúrgica en México Edición 2005". Serie de Estadísticas Sectoriales.

37. International Agency for Research on Cancer, IARC (1999). "IARC monograph on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some chemicals that cause tumors (SIC) of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. World Health Organization".
38. Joo S. A., Chul-Min C., Hi-Soo M. y Kyoung-Woong K. (2003). "Arsenic removal using manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems". *Wat. Res.* V. 37 pp. 2478–2488.
39. Kahn S.U. y Saidak W.J. (1981). "Residues of atrazine and its metabolites after prolonged usage". *Weed research* V. 21 pp. 9-12.
40. Kang Y.W. y Hwang K. Y. (1999). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process". *Wat. Res.* V. 34 pp 2786-2790.
41. Keller A. (1978). "Degradation of atrazine (Gesaprim) in soil under aerobic/anaerobic conditions".
42. Korkusuz E., Beklioğlu M. y Demirer G. (2005). "Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey". *Ecological Engineering* V.24 (3) pp. 185-198.
43. Korkusuz E., Meryem B. y Göksel N. D. (2007). "Use of blast furnace granulated slag as a substrate in vertical flow reed beds: Field application". *Bioresource Technology* V. 98 (11) pp. 2089-2101.
44. Koskinen W.C. y Clay S.A. (1997). "Factors affecting atrazine fate in North Central US soils". *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* V. 151 pp. 117-165.
45. Kovaivos D., Paraskeva A., Koutsoukos G., Payatakes Ch. (2006). "Adsorption of atrazine on soils: Model study". *Jor. Col. Int. Sci.* V. 299 pp. 88-94.
46. Lan Y.Z., Zhang S., Wang J.K. y Smith R.W. (2006). "Phosphorus removal using steel slag". *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* V.19 (6) pp. 449-454.
47. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (2003). Artículo 17 Diario Oficial de la Federación Octubre.

48. Li Q., Vernon L., Benito J., Campos C. (2003). "Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds". *Wat. Res.* V. 37 pp. 773-784.
49. Li. Y., Chiou C., Shieh Y. (2000). "Adsorption of acid Black 1 Wastewater by Basic Oxygen Furnace Slag". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* V. 64 pp. 659-665.
50. Liu C. y Shih S. (2004). "Kinetics of the reaction of iron blast furnace slag/hydrated lime sorbents with SO₂ at low temperatures: effects of sorbent preparation conditions". *Chem. Eng. Sci.* V. 59 (5) pp.1001-1008.
51. Mair D.C.G., Yoo J.Y., Baker B.E. (1978). "Residues of atrazine and *N*-dealkylated atrazine in water from five agricultural watersheds in Quebec". *Archives of environmental contamination and toxicology* V. 7 pp. 221-225.
52. Mandelbaum R.T., Wackett L.P., Allan D.L. (1993). "Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures". *Appl. Environ. Microbiol.* V. 59 pp.1695-1701.
53. Masschelein, W.J. (1996). "Processus Unitaires du traitement d l'eau potable". Editions CEBEDOC. pp 348.
54. Meakins N.C., Bubb J.M., Lester J.N. (1995). "The mobility, partitioning and degradation of atrazine and simazine in the salt marsh environment". *Mar. Pollut. Bull.* V. 30 pp. 812-819.
55. Meister R. (1989). "Farm chemicals handbook". Meister Publishing.
56. Metcalf y Eddy (1997). "Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización". Tomo I, Mc Graw-Hill.
57. Mohan D., Charles. y Pittman Jr. (2006). "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review". *Journal of Hazardous Materials* V. 142 pp 1-53.
58. Montes-Rojas (2000). U.N.A.M., Facultad de Química, Tesis de Licenciatura: "Estudio de los procesos avanzados de ozonación y adsorción con carbón activado para la potabilización de agua".
59. Making, Shapping and Treating of Steel, MSTs (2006).
60. Munger R., Isacson P., Hu S., Burns T., Hanson J., Lynch C.F., Cherryholmes K., Van Dorpe P., Hausler W.J. Jr. (1997). "Intrauterine

- growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies". *Environ. Health Perspect.* V. 105 pp. 308-314.
61. Murgier S., Zanni H. y Gouvenot G. (2004). "Blast furnace slag cement: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR study". *Comptes Rendus Chimie.* V. 7 (3-4) pp. 389-394.
 62. Nippon Slag Association, NSA (2005). <http://www.slg.jp/e/index.htm>.
 63. Noll K.E., Gounaris V., Hou W.S. (1992). "Adsorption technology for air and water pollution control". Lewis Publishers.
 64. Noorjahan M., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Lipsa P. (2005). "Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis*". B. *Environmental.* V. 57 (4) pp. 291-298.
 65. NOM-003-SEMARNAT-1997. Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
 66. NOM-052-SEMARNAT-1993. Norma Oficial Mexicana, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
 67. NOM-127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana, salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
 68. Ortiz, N., Pires, M. y Bressiani, J. (2001). "Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment". *Waste Manage.* V. 21 pp. 631-635.
 69. Pellizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Tosato M.L., Pramauro E., Zerbini O. (1990). "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides". *Environ. Sci. Technol.* V. 24 pp. 1559-1565.
 70. Pommery J., Mathieu M., Mathieu D., Lhermitte M. (1993). "Atrazine in plasma and tissue following atrazine-aminotriazole-ethylene glycol-formaldehyde poisoning". *Clin. Toxicol.* V. 31 pp. 323-331.
 71. Ramírez Zamora R. M., Chávez Mejía A., Domínguez Mora R., Durán Moreno A. (2003). "Performance of basaltic dust as flocculant additive for wastewater treatment". *Wat. Sci. Tech.* V. 49 (1) pp. 147-154.

72. Redondo M.J., Ruiz M.J., Font G., Boluda R. (1997). "Dissipation and distribution of atrazine, simazine, chlorpyrifos, and tetradifon residues in citrus orchard soil". Arch. Environ. Contam. Toxicol. V. 32 pp. 346-352.
73. Ribaudó M.O., Bouzamer A. (1994). "Atrazine: environmental characteristics and economic of management". Agricultural Economic Report Number 699, U.S. Department of Agriculture.
74. Rios –Enriquez M., Durán de Bazúa C., Lang J., Oliveros E., S. Bossmann, Braun A. (2004) "Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology". Solar Energy V. 77 (5) pp.491-501.
75. Rivera H. y Piña S. (2002). "Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada". Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
76. Royal Society of Chemistry (1991). "The agrochemicals handbook". 3rd ed. Cambridge.
77. Sakadevan K. y Bavor H. (1998). "Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems". Wat. Res. V. 32 (2) pp. 393-399.
78. Savitz D.A., Arbuckle T., Kaczor D., Curtis K.M. (1997). "Male pesticide exposure and pregnancy outcome". Am. J. Epidemiol. V. 146 pp.1025-1036.
79. Schlincher J.E. y Beat V.B. (1972). "Dermatitis resulting from herbicide use – a case study". J. Iowa Med. Soc. V. 62 pp. 419-420.
80. SEMARNAT-CANACERO. (2004). "Convenio de concertación SEMARNAT CANACERO CVSC - ITN 02 -2003, Manejo de escorias".
81. Seybold C.A., Mersie W., McName C., Tierney D. (1999). "Release of atrazine (14C) from two undistributed submerged sediments over a two-year period". J. Agric. Food Chem. V. 47 pp. 2156-2162.
82. SGM. Servicio Geológico Mexicano - SE. Secretaría de Economía (2005). "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2005". Capítulo IV.
83. Šimic B. Knieward J., Knieward Z. (1999). "Effects of atrazine on reproductive performance in the rat". J. Appl. Toxicol. V. 14 pp. 401-404.

84. Smith E.H. (1991). "Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon". *Wat. Res.* V. 25 (2) p. 125.
85. Sontheimer H.J., Crittenden J.C. y Summers R.S. (1988). "Activated Carbon for Water Treatment". Segunda edición DVGW- Forschungstelle/ AWWA Research Foundation pp. 722.
86. Southwick L.M., Willis G.H., Johnson D.C., Selim H. (1995). "Leaching of nitrate, atrazine, and metribuzine from sugarcane in Southern Louisiana". *J. Environ. Qual.* V. 24 pp.684-690.
87. Trejo Vázquez, R. (2000). "Diseño de un proceso para la aplicación de alúmina activada en la defluoración de agua de bebida por adsorción selectiva en proceso continuo". Sistema de Investigación Miguel Hidalgo, Área de Recursos Naturales.
88. Trochimowics H.J., Kennedy G.L., Krivarek N.D. (2001). "Alkyl pyridines and miscellaneous organic nitrogen compounds". *Patty's Toxicology.* V. 4 pp. 1193-1372.
89. United States Environmental Protection Agency, US EPA (1983). "Guidance for the registration of pesticide products containing atrazine as the active ingredient PB84-149541".
90. Ureña-Amate M.D., Socías-Viciano M., González-Pradas E., Saifi M. (2005). "Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite". *Chemosphere* V. 59 pp. 69-74.
91. US Environmental Protection Agency, USEPA (1998) "Method 525. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/massspectrometry. In: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*".
92. USGS, United states Geological Survey (2007). http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/index
93. Van Leeuwen J.A., Waltner-Toews D., Abernathy T., Smit B., Shoukri M. (1999). "Association between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems, 1987-1991". *Int. J. Epidemiol.* V. 28 pp. 836-840.

94. Weber W.J.Jr. y Smith E.H. (1987). "Simulation and Design Models for Adsorption Process". *Environ.Sci.Technol.* V.21 (11) pp. 1040-1050.
95. Weinhold B.J. y Gish T.J. (1994). "Effect of formulation and tillage practice on volatilization of atrazine and alachlor". *J. Environ. Qual.* V. 23 pp. 292-298.
96. World Health Organization (2007). http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_8.pdf.
97. Worthing C.R. (1991). "The pesticide manual, 9th ed". British Crop Protection Council.
98. Yuranova T. E., Mielczarski E., Mielczarski. J., Albers P., Kiwi J. (2004). "Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric". *Applied Catalysis B: Environmental* V. 49 (1) pp. 39-50.
99. Zarrouki M. (1990). "Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide: solutions d'ion dicyanoaurate-charbon actif". These de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble, Ecole Nationales Supérieure des Mines de Sainte Etienne.
100. Zhang F. e Itoh H. (2006). "Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent". *Chemosphere* V. 65 (1) pp. 125-131.
101. Zhou M.L. (1992). "Modélisation de l'adsorption sur charbon actif". Thèse de Doctorat, Université de Rennes, N° 724.