



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REMOCIÓN DE Cu (II) PRESENTE EN AGUA APLICANDO
ESCORIAS DE COBRE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

ANA LILIA PIÑA SALAZAR



MÉXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Dra. Cira Piña Pérez

VOCAL: Q. Pedro Villanueva González

SECRETARIO: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

1^{er} SUPLENTE: M en C. Margarita Chávez Martínez

2^o SUPLENTE: M. en C. Baldomero Gómez Reyes

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Coordinación de Ingeniería Ambiental

Instituto de Ingeniería, UNAM

ASESOR:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

SUSTENTANTE:

Ana Lilia Piña Salazar

Dedicatoria

A mi mami por todo el esfuerzo que siempre ha hecho para que sus hijas siempre salgan adelante, por su gran apoyo incondicional, su amor y comprensión.

A mi hermana que ha sabido tolerarme toda su vida, y que ha sido mi mejor amiga. Gracias por escuchar mis frustraciones así como mis momentos felices en todos los aspectos.

A mis abuelitos Francisco Salazar de la Rosa (qpd) y Trinidad Neri Cortés por siempre animarme a terminar mis estudios.

AGRADECIMIENTOS:

A la UNAM por su gran riqueza cultural, humanística y científica en la que me ha formado.

A la Facultad de Química de la UNAM por la oportunidad de cursar esta licenciatura.

A mis profesores de carrera que de alguna manera me motivaron a continuar en esta área.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por la oportunidad de desarrollar este trabajo en sus instalaciones, así como por el apoyo económico necesario para llevarlo a cabo.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por su paciencia y apoyo en la asesoría de este trabajo.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis de caracterización.

A Cecilia Salcedo Luna por el apoyo para obtener la DRX de las muestras utilizadas.

A Iván Puente Lee por su apoyo al realizar los análisis de MEB.

A Nayeli López Balbiaux y a Víctor Hugo Lemus Neri de FRX por su apoyo y esmero en la realización de estos análisis.

Al Profesor Antonio Huerta y al Sr. Gabriel del edificio D de la Facultad de Química por su ayuda en la molienda de las muestras.

A mis amigos de carrera Lorena, Blanca, Mary Chuy, Nancy, Sam, Efra, Gabriel, Carmina y Diana, por su ayuda, su apoyo y compañía en los buenos y malos momentos.

A mis compañeros del Instituto Ivonne, Fabricio, Bertha, Thalía, Olga, Ariadna y Miriam por que de algún modo me ayudaron en este trabajo.

Contenido

Índice de tablas

Índice de figuras

Resumen

Capítulo 1.- Introducción

1.1 Hipótesis

1.2 Objetivo general

1.3 Objetivo particular

Capítulo 2.- Marco teórico

Capítulo 3.- Metodología experimental

Capítulo 4.- Resultados y Discusión

Capítulo 5.- Conclusiones

Referencias

Anexo 1

Anexo 2

Anexo 3

Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar a nivel de laboratorio la factibilidad técnica de remover Cu^{2+} presente en agua sintética, a un límite máximo permisible de 6 mg/L para descarga (NOM-001-SEMARNAT-1996), aplicando escorias de cobre generadas en un complejo metalúrgico localizado en el norte de México.

Este trabajo de tesis se constituye de los cinco siguientes capítulos principales: Capítulo 1) Introducción, Capítulo 2) Marco teórico, Capítulo 3) Metodología experimental, Capítulo 4) Resultados y discusión, y Capítulo 5) Conclusiones.

En la Introducción se mencionan algunas generalidades del cobre como material, así como los daños al ambiente y al ser humano causados por el cobre residual. También se presenta información sobre las opciones reportadas para resolver esta problemática, en particular, la posibilidad de emplear materiales de desecho como una alternativa económica para la remoción de cobre en agua.

En el Capítulo 2 se describe el proceso de producción de cobre y la consecuente generación de escorias (subproductos), así como un resumen de la revisión bibliográfica sobre alternativas para utilizar estos materiales en áreas de aprovechamiento para remover metales presentes en solución por adsorción. También se mencionan los fundamentos de este proceso.

En el Capítulo 3 se detalla la metodología experimental aplicada en este trabajo. Se describen los materiales y los reactivos utilizados, el programa de muestreo de las escorias, las pruebas experimentales desarrolladas en laboratorio con agua sintética, a partir de un diseño de experimentos del tipo factorial general 2^k , así como las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del material en estudio y para determinar la concentración de cobre presente en agua. Estas técnicas analíticas para caracterizar las escorias evaluadas en este estudio comprenden fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar óxidos mayores, difracción de rayos X (DRX) para identificar las

fases mineralógicas presentes, la determinación de la morfología y el contenido superficial de metales en la escoria se llevó a cabo mediante un análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB), adsorción física de nitrógeno por el método BET para determinar el área superficial de una muestra de escoria; y la espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) para determinar el contenido de metales lixiviables.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental y su discusión, comenzando por la caracterización de las muestras de escoria y posteriormente los resultados obtenidos en las pruebas de remoción de cobre con las escorias. A partir de los resultados de caracterización se determinó que se cuenta con una escoria que presenta varias fases mineralógicas, entre ellas la montmorilonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{X H}_2\text{O}$), que pudiera contribuir al proceso de adsorción (Olakitan *et al.*, 2008); aunque su morfología no es porosa y cuenta con un área superficial baja comparada con materiales adsorbentes comerciales. También se pudo determinar que no es clasificado como un residuo peligroso, de acuerdo a la correspondiente normatividad nacional (NOM-052-SEMARNAT-2005) en cuanto a contenido de metales tóxicos lixiviables.

En las pruebas de remoción de cobre realizadas se consideraron cuatro factores: tamaño de adsorbente (0.075 y 2.0 mm), dosis (1 y 10 g/L), pH (3 y 5) y tiempo de reacción (1 y 8 horas); se determinó que el comportamiento de la respuesta (capacidad de adsorción), fue muy variable de acuerdo con las diferentes condiciones de los cuatro variables o factores empleados, sin embargo en ninguno de los casos se obtuvo una remoción mayor al 30%. Con base en los resultados obtenidos en estas pruebas, se determinó que las mejores condiciones encontradas para este proceso fueron: pH 3, con un tamaño de partícula mayor a 2 mm, utilizando la dosis de 1 g/L, con un tiempo de contacto de 8 horas, para una remoción del 27.86% (concentración residual de 27.81 mg/L) y una capacidad de adsorción de 10.74 mg/g.

Comparando este valor con materiales semejantes se determinó que la escoria de cobre empleada en este estudio presentó capacidades de adsorción intermedias.

Por último en el capítulo 5, con base en los resultados obtenidos se concluyó que, bajo las condiciones experimentales evaluadas, el proceso de remoción de cobre con las escorias de cobre aplicadas no presentó una factibilidad técnica aceptable debido a que estos materiales no permitieron reducir la concentración inicial de 50 mg de cobre/L a un límite permisible de 6 mg/L establecido por la NOM-001-SEMARNAT-1996 para descarga en cuerpos naturales. Sin embargo, la capacidad de adsorción de las escorias de cobre, comparada con otros materiales, es aceptable por lo que se recomienda realizar nuevos estudios en los que se amplíe el intervalo de los parámetros investigados para así mejorar su eficiencia o su capacidad de adsorción. También pueden realizarse estudios con otros iones metálicos que sean clasificados como tóxicos, ya que el comportamiento de cada sistema es diferente.

Capítulo 1.- Introducción

México es uno de los principales productores de cobre a nivel mundial, en el año 2008 ocupó el octavo lugar con 268,620 toneladas (USGS 2009; INEGI, 2008).

Sin embargo, a pesar de los beneficios económicos, las actividades mineras del cobre pueden provocar la contaminación de ríos y aguas subterráneas con éste y otros metales durante su explotación así como una vez abandonada la minería en la zona (Kim D. H., *et al.*, 2008).

Las fuentes habituales de aguas residuales que contienen grandes cantidades de cobre, proceden, principalmente, de la industria del cableado eléctrico, utensilios de cocina, fabricación de insecticidas, pinturas, fertilizantes, complejos mineros y colorantes (Panday K. K., *et al.*, 1985; Baraka A., *et al.*, 2007; Rengaraj S., *et al.*, 2007; Bojic A. L., *et al.*, 2009). Los efectos que provocan sobre el medio ambiente son los siguientes: se puede acumular en plantas y animales, puede influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, puede disminuir la descomposición de materia orgánica en suelos, mortalidad y acumulaciones en el sedimento de peces y moluscos.

Debido a lo anterior, la presencia del cobre en cantidades superiores a los límites permisibles (en agua residual 6 mg/L, NOM-001- SEMARNAT-1996), interferirá en la diversidad de los usos del agua.

Algunas técnicas generales para remover metales pesados de las aguas residuales son operaciones de precipitación y sedimentación química, (Alkan M. *et al.*, 2008) llevadas a cabo de manera independiente o en combinación con reacciones de oxidación-reducción. Los agentes de precipitación habitual son: cal (CaO), sosa cáustica (NaOH) y sulfuros (H_2S , $(NH_4)_2S$). La cal es el reactivo más económico aunque genera grandes volúmenes de lodos. La sosa es más cara que la cal y genera menos volúmenes de lodos básicos. Los sulfuros son un tratamiento eficaz a bajas concentraciones y el lodo es

aplicable a la recuperación de suelos. Para remover cobre, la cal empleada en este proceso, se puede sustituir por óxido de magnesio.

Chen *et al.*, (2009); Fu *et al.*, (2007); Giannopoulou *et al.*, (2008); Jiang *et al.*, (2008); Matlock *et al.*, (2001); reportan remoción de cobre mayor al 99.3 % aplicando diferentes agentes precipitantes como son CaO con cenizas volantes, NaOH, Ca(OH)₂, y también aplicando nuevos agentes, como el 1, 3, 5-hexahidrotiazinditiocarbamato de sodio, (HTDC), un precipitante del tipo ditiocarbamato; y un ligante tipo piridin-tiol (DTPY), (el cual utiliza dos cadenas de tres carbonos, en las posiciones 2, 6, un nitrógeno y dos grupos azufre al final). Las concentraciones iniciales van desde 25 mg/L, hasta 6 g/L, trabajando a pH mayor que 6, y empleando dosis ligeramente mayores a la estequiométrica.

El tratamiento electrolítico, mejor conocido como electrocoagulación, surge como otra alternativa para el tratamiento de efluentes de tipo industrial debido a su versatilidad, áreas de operación pequeñas, y además no es necesario el uso de aditivos químicos para lograr la separación, ya que solo es necesaria la aplicación de la energía eléctrica. Este método tiene alta efectividad en la remoción de una amplia variedad de contaminantes, no sólo para metales. Como desventajas se tienen: que hay que reponer los electrodos de sacrificio, los lodos contienen altas concentraciones de hierro y aluminio, dependiendo del material del electrodo utilizado. El uso de electricidad puede ser costoso en muchos lugares. Una película de óxido impermeable puede formarse en el cátodo, lo que disminuye la eficiencia del proceso. Algunos datos de remoción de cobre a partir de la electrocoagulación, reportados por Merzouk *et al.*, (2009); Heidmann *et al.*, (2008); Adhoum *et al.*, (2004); Bojic *et al.*, (2009) son: Al trabajar con concentraciones iniciales de cobre de alrededor de 50- 250 mg/L, se obtienen remociones mayores al 90% a pH mayor a 7 y con áreas superficiales desde 5 cm² hasta 50 cm², en sólo 15 minutos.

Para la eliminación de metales pesados en disoluciones diluidas (10⁻⁴ a 10⁻³M) resultan aplicables los sistemas de intercambio iónico (Alkan M. *et al.*, 2008). Las resinas que se emplean son resinas de intercambio catiónico, que se clasifican en fuerte o débilmente ácidas.

Las resinas fuertemente ácidas presentan las siguientes selectividades hacia los diferentes cationes: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+ > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ (Harris, 2003).

Janin *et al.*, (2009) y Kumar *et al.*, (2009), utilizaron la resina Amberlita IR 120 para remover cobre de agua residual sintética a concentraciones iniciales de 0.5 y 0.7 g/L; y reportan una remoción del 96 y 99.99%. Otras resinas reportadas para la remoción de cobre son la Dowex G-26 (Van Nguyen *et al.*, 2009) y la Dowex M 4195 (Janin *et al.*, 2009) que presentaron eficiencias semejantes a las mencionadas anteriormente, 99.6 y 96 % respectivamente. Una desventaja es que estas resinas suelen ser costosas. Debido a lo anterior es necesario encontrar opciones viables como la aplicación de subproductos industriales, como serían las escorias que se generan en los procesos metalúrgicos de la misma industria del cobre.

Esta opción puede ser factible económica y técnicamente hablando debido a que la cercanía de los complejos mineros y metalúrgicos de cobre puede disminuir significativamente los costos, además de que existen varios estudios de la aplicación de estos subproductos para remover diferentes metales.

Además, estos subproductos se generan en grandes cantidades, por ejemplo, se estima que la producción de una tonelada de cobre blíster genera 2.2 toneladas de escoria, entonces si la producción mundial de cobre fue 12.4 millones toneladas en 2004, cerca de 27.3 millones toneladas de escorias fueron generadas en total (Demetrio *et al.*, 2000). En Chile, la producción de fundiciones en 2005 fue 1.6 millones toneladas, entonces cerca de 3.5 millones toneladas de escorias fueron producidas (Parada *et al.*, 2007).

Se han realizado diversas investigaciones para aplicar las escorias en procesos relacionados principalmente con la ingeniería civil, como es la fabricación de cemento. (Alp *et al.*, 2008; Shi *et al.*, 2008; Tixier *et al.*, 1997). Y algunas otras enfocadas en la ingeniería ambiental para aplicarlas como adsorbentes de contaminantes inorgánicos presentes en agua. (Curkovic *et al.*, 2001; Gupta *et al.*, 1997; Xue *et al.*, 2009; Srivastava *et al.*, 1997).

Con base en la información anterior se plantean la siguiente hipótesis y los objetivos de este trabajo.

1.1 Hipótesis

Las escorias de cobre pueden ser empleadas como material adsorbente para remover Cu^{2+} presente en agua, debido a sus características fisicoquímicas.

1.2 Objetivo general

Evaluar a nivel de laboratorio la factibilidad técnica de remover Cu^{2+} presente en agua sintética, a un límite máximo permisible de 6 mg/L para descarga (NOM-001-SEMARNAT-1996), aplicando escorias de cobre generadas en un complejo metalúrgico localizado en el norte de México.

1.3 Objetivo particular

- ♦ Determinar el potencial teórico de utilización de escorias de cobre, con base en resultados de área específica y fases mineralógicas identificadas en muestras analizadas en laboratorio.
- ♦ Evaluar la capacidad de adsorción de las escorias de cobre aplicadas en este estudio para la remoción de Cu^{2+} , a través de pruebas de laboratorio y, de acuerdo con datos reportados de esta propiedad de adsorción en literatura.
- ♦ Evaluar, con base en pruebas en laboratorio, la influencia de cuatro parámetros (tamaño de partícula del adsorbente, pH del medio, tiempo de contacto de las escorias con la solución de cobre y dosis de adsorbente), sobre la eficiencia de remoción de cobre en agua. Estimar, con base en un modelo matemático, los valores óptimos de los cuatro factores de influencia evaluados para la máxima remoción de cobre en un agua sintética.

- ♦ Determinar si el efluente tratado, bajo los valores óptimos de los cuatro factores de influencia, cumple con el límite máximo permisible (6mg/L) de descarga (NOM-001-SEMARNAT-1996).

Capítulo 2.- Marco teórico

2.1- Generalidades de las escorias de cobre

2.1.1 Definición de escoria

La escoria es un subproducto que resulta de la fundición de una mena, y que se genera al purificar metales (ASTM, 2006). Por lo general, las escorias de cobre están compuestas principalmente por óxidos de hierro, óxidos de silicio y óxidos de aluminio, aunque existen otros componentes como CaO, MgO, Na₂O y K₂O, que no superan en total el 20% de la composición (Lovera Dávila *et al.*, 2004).

2.1.2 Procesos metalúrgicos y producción de escorias

Algunos minerales de los cuales se puede obtener cobre por diferentes métodos son: bornita (Cu₅FeS₄), calcopirita (CuFeS₂), tetraedrita (Cu₁₂SbS₁₃), tenanita (Cu₁₂As₄S₁₃), calcocita (Cu₂S), covelita (CuS), cuprita (Cu₂O), tenorita (CuO), malaquita (CuCO₃ Cu(OH)₂), azurita (2CuCO₃ Cu(OH)₃) y brocantita (Cu₄SO₄(OH)₆) (Kirk – Othmer, 1993). Uno de los métodos empleados para la obtención de cobre son los procesos metalúrgicos.

Los procesos metalúrgicos para la extracción de metales implican varios pasos principales (Brown, 1998): 1) explotación de la mina, de donde se obtiene la mena, 2) concentración de la mena o su preparación por algún otro medio para el tratamiento posterior, 3) reducción del mineral para obtener el metal libre, y 4) refinación o purificación del metal.

En la actualidad se utilizan diversos tipos de procesos metalúrgicos para la obtención y recuperación de metales y, en cada uno de ellos se pueden producir residuos y subproductos como las escorias. El objetivo de dichos procesos es tratar de que los subproductos y residuos tengan el menor contenido de metal posible y que tengan un valor posterior para otros procesos industriales (Lovera Dávila *et al.*, 2004).

El proceso de fundición de cobre en un complejo metalúrgico se realiza en tres etapas (Ramírez, *et al.*, 2008) que son: Recepción, Fusión y Conversión, que se describen a continuación:

Recepción

Después de su extracción de la mina, por lo general la mena se tritura, se muele y luego se trata para concentrar el metal deseado, por flotación. La etapa de concentración se apoya en las diferencias de propiedades entre el mineral y el material indeseable que lo acompaña, ganga, la cual es desechada (Brown, 1998). Los concentrados de cobre con contenidos de cobre superior al 0.3% en peso son transportados de las plantas concentradoras a la Fundición (Ramírez, *et al.*, 2008).

Fusión

Posterior a la recepción de los concentrados, se realiza la fusión. En esta etapa, el concentrado de cobre es sometido a altas temperaturas (1,200 °C) para lograr el cambio de estado de sólido a líquido. Al pasar al estado líquido, los elementos que componen a los minerales presentes en el concentrado se separan según su peso, quedando los más livianos en la parte superior del fundido, mientras que el cobre, que es más pesado se concentra en la parte baja. De esta forma es posible separar ambas partes vaciándolas por vías distintas. Tradicionalmente la fusión puede realizarse de dos maneras, utilizando dos tipos de hornos: el horno de fusión tradicional o FLASH y el convertidor modificado Teniente (CMT) que realiza en una sola operación la fusión y la conversión. En este complejo metalúrgico se

utilizan los dos tipos de hornos (Ramírez, *et al.*, 2008).

El concentrado de las plantas concentradoras es alimentado en el horno “FLASH” el cual combina las operaciones convencionales de tostación, fusión y conversión parcial en un solo proceso. Aire precalentado y enriquecido con oxígeno es utilizado para proporcionar calor proveniente de las reacciones exotérmicas de tal manera que no se requiere de combustible adicional para que las reacciones requeridas procedan dentro del horno.

Con la inyección de oxígeno se produce una combustión de azufre instantánea, creándose el material fundido que cae en una zona de asentamiento donde se separan por gravedad la mata (que es una mezcla líquida de sulfuros de Cu y Fe) y la escoria.

La escoria producida en el horno flash contiene de 1.8 a 2.5% de cobre y de 10 a 14% de Fe_3O_4 , (Demetrio *et al.*, 2000).

El concentrado de cobre (que no reaccionó) es recuperado de la escoria y recolectado en un horno eléctrico (horno Kellogg).

Por otro lado también se alimenta con el mismo concentrado al convertidor “El Teniente” y aquí se produce también mata de cobre y escoria. La escoria del convertidor Teniente tiene 6 a 8% de cobre y 18 a 28% de Fe_3O_4 .

Conversión

Mediante el proceso de conversión se tratan los productos obtenidos en la fusión. La “mata cobriza” que tiene un contenido de 60% de cobre, alimenta al convertidor Pierce Smith donde se procesan separadamente el eje proveniente del horno de fusión instantánea y el metal blanco proveniente del convertidor Teniente, para obtener cobre de alta pureza que alimentará a los hornos de afinación y moldeo (Ramírez, *et al.*, 2008).

Capítulo 2. Marco teórico

Este es un proceso cerrado, es decir, una misma carga es tratada y llevada hasta el final, sin recarga de material. Finalmente se obtiene, cobre blíster, con una pureza de 96% de cobre y una escoria que es enviada al horno eléctrico, donde junto con la escoria del horno de fusión instantánea y la del convertidor Teniente, se produce una escoria final que ha sido depositada y almacenada en un área cercana a los dos hornos eléctricos a lo largo de varios años. La escoria que es dispuesta en los tiraderos o sitios de disposición final tiene un contenido de cobre de 0.8 a 0.9 % (Demetrio *et al.*, 2000).

El convertidor Pierce Smith produce una escoria que contiene 3 a 5% de cobre y 20 a 25% de Fe_3O_4 .

Finalmente, el siguiente paso del proceso de producción de cobre es el vaciado de este metal anódico en una rueda de colado continua de 28 moldes para obtener ánodos de cobre que serán electro refinados posteriormente en la Planta de Refinación de Cobre (Ramírez, *et al.*, 2008).

La siguiente figura ilustra el proceso metalúrgico y la producción de escorias de cobre.

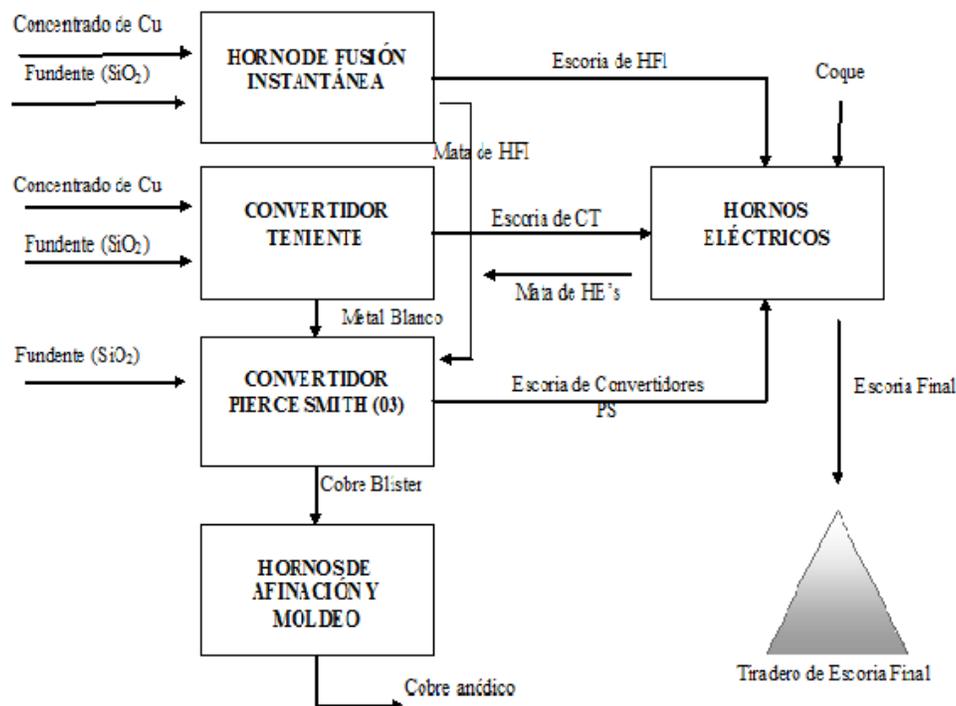


Figura 2.1. Proceso pirometalúrgico de producción de cobre y escoria (Ramírez, *et al.*, 2008).

2.1.3 Cifras de producción de escorias

En Chile se producen anualmente 3.5 millones de toneladas de escorias (Parada *et al.*, 2007). En nuestro país no se tienen cifras de la producción de las escorias de cobre, sin embargo, se estima que la producción de una tonelada de cobre blíster, genera 2.2 toneladas de escoria (Demetrio, *et al.*, 2000), considerando esa información y que la producción de cobre reportada para el año 2008 por el INEGI fue de 268,620 toneladas, entonces México produjo *a priori* 600,000 toneladas de escoria en el año 2008. Aunque esta cifra es baja, respecto a la producción de escorias estimada en Estados Unidos (2.8 millones), Perú (2.6 millones), Canadá (1.3 millones) y Polonia (950,000 toneladas) (USGS, 2009), lo es suficientemente alta para provocar un daño ambiental.

2.1.4 Características fisicoquímicas

Las principales características reportadas para escorias son: composición química, fases mineralógicas, área superficial, densidad y porosidad.

Composición química

Las escorias de cobre están compuestas principalmente por óxidos de silicio, aluminio y hierro (SiO_2 , SiO_2 – FeO , Al_2O_3 y Fe_2O_3), pero también pueden estar presentes óxidos de calcio, magnesio, zinc, titanio, sodio, potasio, plomo, molibdeno y azufre, además de encontrarse también pequeñas cantidades de cobre metálico. Las proporciones en las que estos óxidos se encuentran presentes dependen del proceso que las generó.

La composición promedio de la escoria de cobre final corresponde a 30–40% de hierro, 35-40% sílice, menos de 10% de alúmina y óxido de calcio, y un contenido de cobre menor al 1%, dependiendo del proceso aplicado para la limpieza de escoria (Sánchez, *et al.*, 2004).

Debido a su contenido de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y elementos minoritarios como Zn, Cu, Pb, Mo, Na, K y S; las escorias finales de cobre pueden ser empleadas en la producción de cemento clínker. De igual manera, el alto contenido de hierro y silicio en la escoria pueden llegar a sustituir la ignimbrita y la hematita en la fabricación de este tipo de cemento (Medina *et al.*, 2006).

A continuación se presenta una tabla con la composición química reportada para algunas muestras de escorias de cobre. La composición química sirve para orientar mejor la búsqueda de fases presentes en la escoria y poder determinar su utilidad como materiales adsorbentes ya que al estar presentes elementos como el silicio y el aluminio se pueden esperar fases como aluminosilicatos que pueden tener propiedades de adsorción, así como para detectar elementos capaces de intercambiarse como iones por otros en solución.

Capítulo 2. Marco teórico

En esta tabla se puede apreciar que los valores reportados de composición varían de escoria a escoria, esto puede ser debido a que se parte de diferentes minerales para la extracción y también el proceso de generación es diferente. Aunque en general, se puede decir que los valores reportados en esta tabla se encuentran alrededor de los promedios que se mencionan anteriormente.

Tabla 2.1 Composición química de algunas escorias de cobre (Tixier et al., 1997)

Origen	<i>Cu</i>	<i>CuO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>S</i>	<i>SO₃</i>
<i>Copper Queen</i>	1.35	0	15.9	64.2	0.3	7.0	1.1	10.0	0.2	0
<i>Detroit</i>	0	0	24.9	51.9	5.8	7.3	1.7	8.4	0	0
<i>Prince</i>	1.15	0	19.1	54.1	0.3	12.3	2.5	10.3	0.2	0
<i>Old Dominion</i>	0	2.36	17.1	71.5	1.0	3.2	1.6	3.3	0	0
<i>United Verde</i>	0.12	1.79	24.7	58.2	0	9.0	0.5	5.7	0	0
<i>Bisbee</i>	0.25	0	21.7	50.0	0	7.0	0	21.0	0	0
<i>Quebec</i>	0.4	0	34.5	49.5	0.1	2.2	1.5	6.6	1.2	0
<i>Quebec</i>	0.4	0	36.8	50.0	0.09	1.9	1.5	7.2	1.1	0
<i>Ontario</i>	1.1	0	26.5	60.1	0.1	2.1	1.6	3.7	1.3	0
<i>España</i>	0	0.93	18.4	76.9	0.02	0.32	0.01	3.0	0	0.50
<i>Polonia</i>	0	0	43.1	13.4	0	19.3	5.6	15.8	0	0.65
<i>Taiwan</i>	0	0	34.3	53.7	0	7.9	0.94	3.8	0	3.78
<i>Arizona</i>	0	0.65	35.2	52.8	0.03	3.3	0.57	5.0	0	2.46

Fases mineralógicas

Las fases mineralógicas reportadas por Herreros *et al.*, 1998; Gorai *et al.*, 2003 y Carranza *et al.*, 2009 en escorias de cobre son: fayalita (Fe_2SiO_4) (que se emplea como arena refractaria en fundición) y magnetita (Fe_3O_4) (un mineral de donde se extrae hierro, se utiliza en construcción como añadido en hormigones y puede utilizarse como catalizador en reacciones de Fenton, además presenta propiedades magnéticas); en menor proporción Herreros *et al.*, 1998, encontraron las fases calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y maghemita (Fe_2O_3).

Se han identificado en escorias de acero las fases: Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) (Dimitrova *et al.*, 2000; Xue *et al.*, 2009), magnetita (Fe_3O_4) (Ortiz *et al.*, 2000) y una mezcla de fases de silicatos de calcio y manganeso (Curkovic *et al.*, 2001). Los grupos de silicio y aluminio han sido asociados a los procesos de remoción de iones metálicos (Dimitrova *et al.*, 2000; Do-Hyung Kim *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 1997).

Área superficial

Srivastava *et al.*, (1997) y Gupta *et al.*, (1997) determinaron un área superficial para escorias de acero de $107 \text{ m}^2/\text{g}$, ésta puede compararse con la de adsorbentes poliméricos, que van desde 80 hasta $700 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que convierte a las escorias de acero en materiales posiblemente adecuados para la adsorción (Seader, 2006). Sin embargo, se han reportado valores de $55.01 \text{ m}^2/\text{g}$ (Ortiz *et al.*, 2001) y de $0.142 \text{ m}^2/\text{g}$ (Curkovic *et al.*, 2001), también en escorias de acero con capacidades de adsorción de $18 \text{ mg}/\text{g}$, lo cual es cercano al valor reportado por Bari, *et al.*, 2009 ($20.9 \text{ mg}/\text{g}$) con sílica gel.

Densidad

Gupta *et al.*, (1997) determinaron una densidad de partícula de $2.36 \text{ g}/\text{cm}^3$ en escorias de acero, y Nehrenheim *et al.*, (2007) de $0.8\text{-}1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$. Estos valores

pueden compararse con los que presenta la alúmina activada, la sílice y el carbón activado, los cuales son materiales adsorbentes empleados de manera comercial.

Porosidad

Curcovic *et al.*, (2001) determinaron un diámetro promedio de poro igual a 12.58 nm a escorias de acero. Este diámetro de poro puede compararse con el de la sílica gel (adsorbente) de poro grande. Nehrenheim *et al.*, (2007) determinaron de 40-58% de porosidad en escorias de acero. Mientras que Gupta *et al.*, (1997) del 67.5%, también en escorias de acero.

2.1.5 Opciones de destino final de escorias: disposición y aprovechamiento

En general las escorias se pueden enviar a disposición final, ya sea en rellenos sanitarios, tiraderos a cielo abierto o bien pueden ser aprovechadas como:

Las escorias de cobre y acero: Agregados de concreto, en la fabricación de cemento, la base para pavimentación de caminos y autopistas, como materia prima en la construcción, relleno y nivelación de terrenos (Gorai *et al.*, 2003; Alp *et al.*, 2008; Medina, *et al.*, 2006).

Las escorias de acero también se aprovechan como lecho filtrante y adsorbente para tratamiento de aguas residuales (Sakadevan *et al.*, 1998; Korkusuz *et al.*, 2005; Agyei *et al.*, 2000; Gupta *et al.*, 1997), entre otras. Sin embargo, no hay mucha información de estos últimos usos para las escorias de cobre.

En la tabla 2.2 se resumen las principales aplicaciones o usos dados a las escorias.

Tabla 2.2 Destino final de las escorias.

Destino final de las escorias	Europa (Euroslag, 2009)	EUA (USGS, 2003)	Japón (NSA, 2004)
Producción de cemento	37 %	18 %	63 %
Construcción de caminos	42 %	34 %	26 %
Ingeniería hidráulica	2 %	0%	0%
Fertilizantes	2 %	0%	7 %
Reciclaje	4 %	0%	0%
Almacenamiento	3 %	0%	0%
Disposición final	7 %	0%	0%
Otros	3 %	48 %	3%

2.1.5.1 Remoción de metales con escorias

Se ha investigado la aplicación de escorias, principalmente las de hierro y de acero, como adsorbentes para la remoción de contaminantes inorgánicos como el ión fosfato (Sacadevan *et al.*, 1998; Agyei *et al.*, 2000; Korkusuz *et al.*, 2006), boro (Ozturk *et al.*, 2005) y los iones metálicos como cromo (VI) (Kiyak *et al.*, 1999; Park *et al.*, 2008), zinc, cadmio, níquel, plomo, cobre (Gupta *et al.*, 1997; Ortiz, *et al.*, 2001; Srivastava *et al.*, 1997; Do Hyung Kim *et al.*, 2008; Cukovic *et al.*, 2001; Dimitrova *et al.*, 2000; Xue *et al.*, 2009). En estos reportes la remoción se lleva a cabo en disoluciones acuosas a diferentes concentraciones iniciales de estos iones. La temperatura es uno de los parámetros que también ha sido evaluado para determinar el efecto que tiene sobre la adsorción, encontrándose en la mayoría de los casos que se trata de un proceso endotérmico, es decir, al

augmentar la temperatura se favorece la adsorción. En estos estudios se han encontrado condiciones de equilibrio muy variadas en cuanto al tiempo de contacto que se requiere para obtener una máxima adsorción (desde 2 hasta 8 horas). También se determinó que el pH es un factor importante ya que la adsorción del metal depende de la carga superficial de la escoria así como de la forma en que se encuentre el ion metálico. A pH ácido los iones metálicos compiten con los iones hidrógeno por los sitios de sustitución, a pH débilmente ácido, neutro o alcalino algunos iones metálicos se han precipitado o se encuentran formando complejos que pueden unirse a los grupos funcionales presentes en la superficie de la escoria. Esto depende del comportamiento del ion en disolución. En general, los mejores resultados de remoción se encontraron a pH mayor o igual a 4, pero menores a 8.

Los reportes han presentado un por ciento de remoción de iones metálicos mayor al 70%. Por ejemplo, Curkovic *et al.*, (2001), reportan 72% de remoción de cobre cuando se tiene una relación inicial de 250 mg de cobre/g de escoria de acero, mientras que Do Hyung Kim *et al.*, (2008), reportan una remoción de cobre del 100% al emplear una relación inicial de 100 mg de cobre/g de escoria de acero aplicada. Estos se consideran buenos resultados ya que al emplear adsorbentes comerciales como son la sílica gel y la alúmina se obtienen porcentajes de remoción del 89, 99 y 100%.

Estos resultados fueron atribuidos a la composición de la escoria de acero, ya que éstas contienen iones alcalinos que son capaces de intercambiarse con los de la solución (Kim D.-H., *et al.*, 2008; Dimitrova, *et al.*, 2000).

2.1.6 Legislación aplicable

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su Artículo 17, establece que 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.

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características que hacen que un residuo se considere como peligroso, así como el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos identificados. De acuerdo con esta norma, un residuo es peligroso si presenta entre sus características el ser corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable o biológico-infeccioso.

Las escorias de cobre son mencionadas en el listado 5 que señala a los residuos con condiciones particulares de manejo y que podrían ser clasificadas como un residuo peligroso, de acuerdo a un análisis CRETIB (Corrosividad, Reactividad, Toxicidad, Inflamabilidad y Biológico Infecciosos) de la NOM-052-SEMARNAT-2005 debido a que presenta la propiedad de formar radicales libres. Sin embargo en países como Chile, Turquía y Estados Unidos, estos materiales no son clasificados como residuos peligrosos, sino más bien son considerados subproductos para su aprovechamiento en diferentes opciones (Tabla 2.2). Por ejemplo, Estados Unidos y Turquía (Kambham *et al.*, 2005; Agrawal *et al.*, 2005), reportan un uso como abrasivo. China las utilizó para producir un fertilizante rico en hierro para cultivos de maíz (Xian y Qing-Sheng, 2006). En países como Taiwán y Japón las escorias son empleadas como catalizadores de hierro y cobre en la reacción de Fenton para remover compuestos orgánicos de soluciones acuosas (Liang *et al.*, 2006; Li, 1999).

2.2 Generalidades del proceso de adsorción

2.2.1 Definición y tipos

Se denomina adsorción al fenómeno de acumulación de átomos y moléculas (adsorbatos) sobre una superficie (adsorbente). El proceso inverso de la adsorción es la desorción (Atkins, 2002; Laidler, 2002).

Tipos de adsorción

Los átomos y moléculas se pueden unir a la superficie del adsorbente de dos formas (Atkins, 2002):

A. Fisisorción

En la adsorción física, se produce una interacción de Van der Waals (dispersión o dipolar) entre el adsorbato y el adsorbente. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una molécula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación.

Los valores típicos de la entalpía de fisisorción son del orden de 20 KJ/mol. Esta energía es insuficiente para romper un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, es decir no se produce una especie química diferente.

B. Quimisorción

En la adsorción química las moléculas se unen a los grupos funcionales que integran la superficie del adsorbente, a través de un enlace químico (normalmente covalente). La entalpía de quimisorción es significativamente superior a la de fisisorción, los valores típicos están alrededor de 200 KJ/mol. Este valor es similar al de un enlace químico covalente (Huheey, 1997).

Una característica importante de la quimisorción es que después de que la superficie se ha recubierto con una sola capa de moléculas adsorbidas, queda

saturada; sólo puede ocurrir adsorción adicional de una capa más sobre la ya presente y, en general es de tipo débil. Pero la fisisorción puede dar origen a capas adicionales.

2.2.2 Mecanismo de adsorción

Se han hecho numerosas investigaciones para describir el mecanismo del proceso de adsorción y, se ha concluido que la adsorción de un adsorbato se efectúa según una sucesión de cuatro etapas (Weber y Smith, 1987):

1. Transferencia del adsorbato desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión o convección.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo los efectos de un gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse por difusión porosa (hasta un sitio de adsorción) o por difusión superficial (de un sitio de adsorción a otro adyacente).
4. Proceso de Adsorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones adsorbato-adsorbente, que puede ser la adsorción física o la adsorción química.

Para la mayoría de los autores, las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto es la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano las que controlan la cinética de adsorción.

2.2.3 Factores que influyen en la adsorción

La adsorción depende de la naturaleza y estructura del adsorbente, de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y del medio en el cual la adsorción debe efectuarse (Seader, 2006).

a) Características del adsorbente

Para que un adsorbente sea adecuado en aplicaciones comerciales, debe tener las siguientes características (Seader, 2006):

- 1) Alta selectividad para permitir separaciones de moléculas específicas.
- 2) Gran capacidad para minimizar la cantidad de adsorbente requerido, esto es, área superficial específica (área por unidad de volumen): 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. Esto se logra a partir de sólidos con una estructura microporosa. La IUPAC define que un microporo presenta un tamaño de poro de diámetro menor a 20 Å.
- 3) Cinética y propiedades de transporte favorables para una rápida adsorción. El tamaño de partícula es un factor importante para la cinética de adsorción, debido a que determina el tiempo necesario para la transferencia de los solutos hacia los sitios activos. La reducción del tamaño de la partícula aumenta la velocidad de adsorción.
- 4) Estabilidad química y térmica para preservar la cantidad de adsorbente y sus propiedades.
- 5) Alta dureza y fuerza mecánica para prevenir rompimiento y erosión. Partículas con un espesor delgado de pared 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.

- 6) Alta resistencia para una larga vida útil.
- 7) Que no muestre tendencia a promover reacciones químicas indeseables.
- 8) Que muestre capacidad de ser regenerado y
- 9) Que sea relativamente de bajo costo.

b) Características 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 eficientemente que aquellos que poseen ramificaciones.

Ionización: Los iones metálicos pueden reaccionar en grupos funcionales que contengan iones hidrógeno del adsorbente, desplazando a los últimos por intercambio iónico.

Tamaño del adsorbato: Entre moléculas de naturaleza química similar, se ha observado que las más grandes se adsorben mejor que las pequeñas, debido a que las uniones adsorbato-adsorbente son menos numerosas. Aunque el tamaño de poro del adsorbente debe ser el adecuado: una a cinco veces el diámetro de la molécula de adsorbato, ya que de lo contrario la molécula no tendrá acceso al poro.

c) Características del medio

El pH del medio influye sobre la carga superficial que presente el adsorbente y la forma molecular o iónica en que se encuentre el adsorbato. A pH ácido el adsorbente puede presentar alta densidad de carga positiva superficial, lo que resultaría en una alta adsorción de aniones, cuando se trata de adsorción química.

Temperatura: La adsorción es un fenómeno de superficie de carácter generalmente exotérmico. En consecuencia se ve favorecido cuando la temperatura disminuye. Sin embargo, es conveniente evaluar el efecto de la temperatura para cada sistema en particular.

2.2.4 Adsorbentes comúnmente empleados

En la tabla 2.3 se muestran algunos de los adsorbentes comerciales más utilizados así como las propiedades con las que cuentan.

En esta tabla se puede apreciar que los adsorbentes presentan propiedades muy variadas, diámetros de poro desde 3 hasta 150 Å, y áreas superficiales desde 80 hasta 1200 m²/g, lo que los hace adecuados para aplicaciones específicas.

Tabla 2.3 Propiedades representativas de adsorbentes comerciales porosos. (Seader, 2006)

Adsorbente	Naturaleza	Diámetro de poro, Å	Porosidad de partícula	Densidad de partícula, g/cm ³	Área superficial, m ² /g
Alúmina activada	Hidrofílica, amorfa	10-75	0.50	1.25	320
Sílica gel:	Hidrofílica/				
Poro pequeño	hidrofóbica, amorfa	22-26	0.47	1.09	750-850
Poro grande		100-150	0.71	0.62	300-350

Capítulo 2. Marco teórico

Tabla 2.3.b) Propiedades representativas de adsorbents comerciales porosos. (Seader, 2008)

Adsorbente	Naturaleza	Diámetro de poro, A°	Porosidad de partícula	Densidad de partícula, g/cm ³	Área superficial, m ² /g
Carbón activado:	Hidrofóbica,				
Poros amorfa		10-25	0.4-0.6	0.5 - 0.9	400 - 1200
pequeño		> 30	—	0.6 - 0.8	200 - 600
Poros grande					
	Hidrofílica-				
Zeolitas	Polar, cristalina	3-10	0.2 - 0.5	—	600 - 700
Adsorbentes poliméricos	—	40-25	0.4 – 0.55	—	80- 700

2.2.5 Estudios de adsorción de cobre y otros metales con diferentes materiales

En la literatura se encuentran reportados estudios en donde se han utilizado sílica gel, alúmina y carbón activado, así como escorias de hierro, de acero, cenizas volantes, lodos, entre otros materiales de desecho, para remover cobre y diferentes metales presentes en agua. Las condiciones bajo las cuales se desarrolla el proceso de remoción son muy diversas. En muy pocos casos se menciona la utilización de escorias de cobre. A continuación se presenta un resumen de las condiciones en las que se realizaron estos estudios (Tabla 2.4).

1. Otros subproductos que se han utilizado como adsorbentes de iones metálicos son: cenizas volantes (Panday *et al.*, 1985; Héquet *et al.*, 2001; Öztürk *et al.*, 2005); lodos (Shih-Cheng Pan *et al.*, 2003); caolinita (Alkan *et al.*, 2008), cáscara de avellana (Demirbas *et al.*, 2007), barro rojo neutralizado (Cengeloglu *et al.*, 2007), y corteza de árbol (Vázquez *et al.*, 1994).
2. Estos estudios los realizan a temperatura ambiente para todos los adsorbentes, así como a temperaturas más elevadas con materiales de desecho y así analizar su efecto en la adsorción, encontrándose en la mayoría de los casos, que al aumentar la temperatura se favorece la adsorción.
3. El tamaño de partícula del adsorbente varía entre los 0.05 mm (Curkovic *et al.*, 2001; Panday *et al.*, 1985) y los 2 mm (Do-Hyung Kim *et al.*, 2008; Nehrenheim *et al.*, 2007), resultando una mayor adsorción al utilizar los tamaños alrededor de 0.05 mm.
4. El pH del medio también fue modificado para estudiar el efecto en la adsorción. Un pH mayor a 3 y menor a 7 resulta ser el intervalo óptimo en la mayoría de los casos, incluso para cobre, excepto en uno que se encontró que el pH óptimo fue igual a 2 para remover boro (Öztürk, *et al.*, 2005).
5. La concentración inicial de adsorbato varía en cada estudio, desde concentraciones que van de 0.005 a 0.05 g/ L (Gupta *et al.*, 1997; Srivastava *et al.*, 1997) hasta 1.0 y 5 g/L. (Curkovic *et al.*, 2001; Do-Hyung Kim *et al.*, 2008).
6. En el caso de los materiales de desecho, los tiempos óptimos de contacto también varían de autor a autor. Encontrándose tiempos cortos de 30 minutos, 1 hora (Xue *et al.*, 2009; Dimitrova *et al.*, 2000) y tiempos más largos de hasta 16 horas (Alkan *et al.*, 2008).
7. Utilizando sílica gel, se encontró por Bari *et al.*, (2008) y Belaib *et al.*, (2004), que puede ser removido el 99% y casi el 100% de cobre (II), a pH de 5.3 de soluciones sintéticas de 20 mg/L de concentración (Bari *et al.*, 2008).

8. Con alúmina modificada se han reportado remociones de cobre de 89-100% (Mahmoud *et al.*, 2009) y del 98% de agua sintética de concentración inicial de 50 mg/L (Steenkamp *et al.*, 2002)

9. Para el caso de la remoción de cobre con escorias de acero, Dimitrova *et al.*, (2000) proponen que: la adsorción de los iones metálicos está acompañada por la solubilización parcial e hidrólisis de los silicatos de calcio y aluminosilicatos de la escoria (gehlenita y akermanita), de acuerdo a la siguiente reacción:



La adsorción se debe al intercambio y reemplazo de iones calcio u otros iones alcalinotérreos de la escoria por iones metálicos y especies metálicas hidrolizadas, en la solución.

Adsorción:



Precipitación en la superficie del óxido metálico:



La tabla siguiente resume las condiciones experimentales del proceso de remoción de cobre y otros metales, reportadas en la literatura para algunos materiales.

Tabla 2.4 Condiciones del proceso de adsorción reportadas en la literatura.

Referencia	Adsorbente empleado	Adsorbato	Tamaño del adsorbente (mm)	Concentración inicial adsorbato(g/L)	Dosis adsorbente (g/L)	pH	T (°C)	Tiempo de contacto (h)	Condiciones óptimas
Curkovic, <i>et al.</i> , 2001	Escoria de acero	Cobre y Plomo	0.05 – 0.630	0.1 - 1.0	10	4, 5	20, 30, 40	24	Conc adsorbato = 0.25 g/L, T=40° C, t = 8 h
Dimitrova, <i>et al.</i> , 2000	Escoria de acero	Cobre, Níquel, Zinc		0.065	1	4	25	1	
Do-Hyung Kim, <i>et al.</i> , 2008	Escoria de acero	Cobre	2	0.01, 0.1, 5.0	10, 100	1 - 5	20	24	Conc adsorbato= 0.1 g/L Dosis = 10 g/L, pH > 3, t= 4 h

Tabla 2.4. (Continuación) Condiciones del proceso de adsorción reportadas en la literatura.

Referencia	Adsorbente empleado	Adsorbato	Tamaño del adsorbente (mm)	Concentración inicial adsorbato(g/L)	Dosis adsorbente (g/L)	pH	T (°C)	Tiempo de contacto (h)	Condiciones óptimas
Nehrenheim, <i>et al.</i> , 2007	Escoria de acero	Cobre, Cromo, Níquel, Plomo, Zinc	2 - 4	0.0002, 0.002, 0.02, 0.2	10	4 - 8	25	30 min	Conc adsorbato= 0.2 g/L, pH=6-7, t= 17min
Xue, <i>et al.</i> , 2008	Escoria de acero	Cobre, Cadmio, Plomo, Zinc	< 0.6	0.06, 0.11, 0.21, 0.07	13.6	2 - 13	25	24	pH= 6, t= 30 min
Panday, <i>et al.</i> , 1985	Cenizas volantes	Cobre	0.053	0.006, 0.01	20	3 - 8	30	3	Conc. Adsorbato= 0.006 g/L, pH=6.5, t=1 h

Tabla 2.4 (Continuación) Condiciones del proceso de adsorción reportadas en la literatura.

Referencia	Adsorbente empleado	Adsorbato	Tamaño del adsorbente (mm)	Concentración inicial adsorbato(g/L)	Dosis adsorbente (g/L)	pH	T (°C)	Tiempo de contacto (h)	Condiciones óptimas
Héquet, <i>et al.</i> , 2001	Cenizas volantes	Cobre Zinc		0.5	50, 100	5	30, 60	1 semana	Dosis = 50 g/L, T= 60°C, t =24h
Shih-Cheng Pan, <i>et al.</i> , 2003	Lodos	Cobre	0.075	0.05	0.5, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40	4	30	24	Dosis = 30 g/L o>
Alkan, <i>et al.</i> , 2008	Caolinita	Cobre			10	3 - 6	25 - 55	24	pH= 6, T= 55°C, t= 16 h
Demirbas, <i>et al.</i> , 2007	Cascara de avellana	Cobre	0.075, 0.15, 0.2		4	3- 7	25- 60	6	pH= 7, T= 60°C, t= 3 h
Vázquez, <i>et al.</i> , 1994	Corteza de árbol	Cobre, Zinc, Plomo	0.6 -1	0.2	10	6	22	3	



Capítulo 3.- Metodología experimental

El estudio experimental consiste en las siguientes etapas: 1) Muestreo y caracterización de las escorias de cobre para evaluar su potencial teórico de utilización para remover cobre (II) presente en agua, 2) Realización de pruebas de adsorción a nivel de laboratorio utilizando soluciones sintéticas de cobre disuelto en agua destilada, de concentración inicial 50 mg/L.

En este capítulo se describen el material y los reactivos utilizados, las pruebas experimentales desarrolladas en laboratorio con agua sintética, y las técnicas analíticas empleadas para la caracterización del material en estudio y para determinar la concentración de cobre residual presente en agua.

3.1 Materiales y reactivos

3.1.1 Escorias

La escoria utilizada en estas pruebas, fue recolectada mojada debido a las condiciones ambientales bajo las cuales se encontraba, por lo que fue secada al ambiente. Una vez seca, se limpió con una brocha para eliminar la tierra y polvo depositados en la superficie de la muestra de escorias. Después fue tamizada a través de la siguiente serie de mallas (10, 16, 20, 30, 50, 100, 200 y 325) para determinar los tamaños de partícula que presenta la escoria. Lo que permite determinar si se podrá utilizar tal cual en las pruebas de adsorción o requiere de una molienda.

Debido a que se encontraron, en su mayoría, tamaños mayores a 2 mm (malla 10), se hizo una molienda para obtener un tamaño de partícula mayor a 0.075 mm (malla 200).

3.1.2 Soluciones empleadas

Solución sintética de cobre a tratar:

Se prepara una solución de cobre de concentración igual a 50 mg/L. Para ello se pesan 0.197 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Marca JT Baker, 99.997% pureza) en balanza analítica, los cuales se disuelven en agua destilada y se afora a un litro. La solución es prácticamente incolora.

Solución de HCl 0.1 M: Utilizada para ajustar el pH de la solución sintética de cobre. Fue preparada tomando 8.35 mL de ácido clorhídrico (Marca JT Baker, 37.0 %) y aforando a un litro con agua destilada.

Solución de NaOH 0.1 M: Utilizada para ajustar el pH de la solución sintética de cobre. Se preparó pesando 4 g de lentejas de hidróxido de sodio (Marca JT Baker, 98.4% pureza), estos se disuelven en agua destilada y se afora a un litro.

3.2 Sistemas y técnicas experimentales

3.2.1 Adsorción

En este inciso se describen las pruebas de valoración de la escoria como adsorbente de cobre, por lo que y con base en lo reportado en la literatura sobre las escorias y su empleo como adsorbente, se seleccionó un diseño de experimentos del tipo factorial general 2^k (Anexo 2), donde k es el número de factores y 2 es el número de niveles de cada factor (-1, +1; el inferior y el superior para cada factor) (Montgomery, 2004). Con la metodología de Superficie de Respuesta y con ayuda del programa estadístico Statgraphics versión 5.1.

Este diseño permite realizar el menor número de pruebas con las combinaciones estadísticamente necesarias de los niveles de los factores, además permite

Capítulo 3. Metodología experimental

estudiar efectos principales y efectos de interacción. Los factores de influencia a evaluar fueron: tamaño de partícula, pH, tiempo de contacto y dosis de escoria.

La siguiente tabla muestra las combinaciones de los cuatro factores experimentales en valores codificados y reales.

Tabla 3.1 Matriz de diseño de experimentos aplicada en las pruebas de remoción de cobre con las combinaciones de cuatro factores o variables experimentales.

Experimento	VALORES CODIFICADOS				VALORES REALES			
	FACTOR X1	FACTOR X2	FACTOR X3	FACTOR X4	X1, TAMAÑO PARTÍCULA (mm)	X2, pH	X3, TIEMPO DE CONTACTO (h)	X4, DOSIS ESCORIA (g/L)
S1	1	1	1	1	2	5	8	10
S2	1	1	1	-1	2	5	8	1
S3	1	1	-1	1	2	5	1	10
S4	1	1	-1	-1	2	5	1	1
S5	1	-1	1	1	2	3	8	10
S6	1	-1	1	-1	2	3	8	1
S7	1	-1	-1	1	2	3	1	10
S8	1	-1	-1	-1	2	3	1	1
S9	-1	1	1	1	0.075	5	8	10
S10	-1	1	1	-1	0.075	5	8	1
S11	-1	1	-1	1	0.075	5	1	10
S12	-1	1	-1	-1	0.075	5	1	1
S13	-1	-1	1	1	0.075	3	8	10
S14	-1	-1	1	-1	0.075	3	8	1
S15	-1	-1	-1	1	0.075	3	1	10
S16	-1	-1	-1	-1	0.075	3	1	1

Se añaden 30 mL de solución de cobre (II) a tratar, con concentración inicial de 50 mg/L, en matraces Erlenmeyer de 500 mL, el pH es ajustado a 3 ó 5 (según lo marque la matriz de experimentos de la Tabla 3.1) y se ponen en contacto con la dosis de adsorbente correspondiente (1 ó 10 g/L, Tabla 3.1), con el tamaño de partícula indicado (0.075 mm y 2.0 mm, Tabla 3.1). Estas disoluciones se mantienen en agitación en un agitador orbital de mesa a 180 revoluciones por minuto durante 1 u 8 horas (Tabla 3.1).

Después del tiempo establecido se toma una alícuota de 2mL. La cuantificación de cobre residual se realiza por el método fotométrico descrito más adelante en el punto 3.3.2. Con la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final después del tratamiento con escoria, se determina la cantidad adsorbida de cobre.

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Muestreo y Caracterización de escorias

Las técnicas empleadas para caracterizar las escorias de cobre fueron (Anexo 1): Fluorescencia de rayos X, (FRX) que da el contenido de óxidos mayores presentes en la muestra, Difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases mineralógicas, microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología superficial, de esta manera se averigua si cuenta con una estructura porosa, lo que nos sirve para determinar si la escoria pudiera ser útil como material adsorbente en el proceso de remoción y mediante un análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido, el contenido de metales de la superficie de las partículas; y espectroscopía atómica de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) que cuantifica el contenido de metales lixiviables.

Para determinar el área superficial de las partículas de escoria, se empleó la técnica de adsorción física de nitrógeno (BET). Las técnicas fueron aplicadas a

Capítulo 3. Metodología experimental

diferentes muestras de escorias de cobre; las muestras fueron colectadas en diferentes puntos del área de almacenamiento de este subproducto de un complejo metalúrgico localizado en el estado de Sonora, por un grupo de trabajo del instituto de ingeniería. Se seleccionó el método sistemático de división por cuadrículas de la zona de estudio. El número final de muestras colectadas estuvo en función de la accesibilidad al sitio o zona. De esta manera se colectaron 33 muestras cuya ubicación se representa en la Figura 3.1.

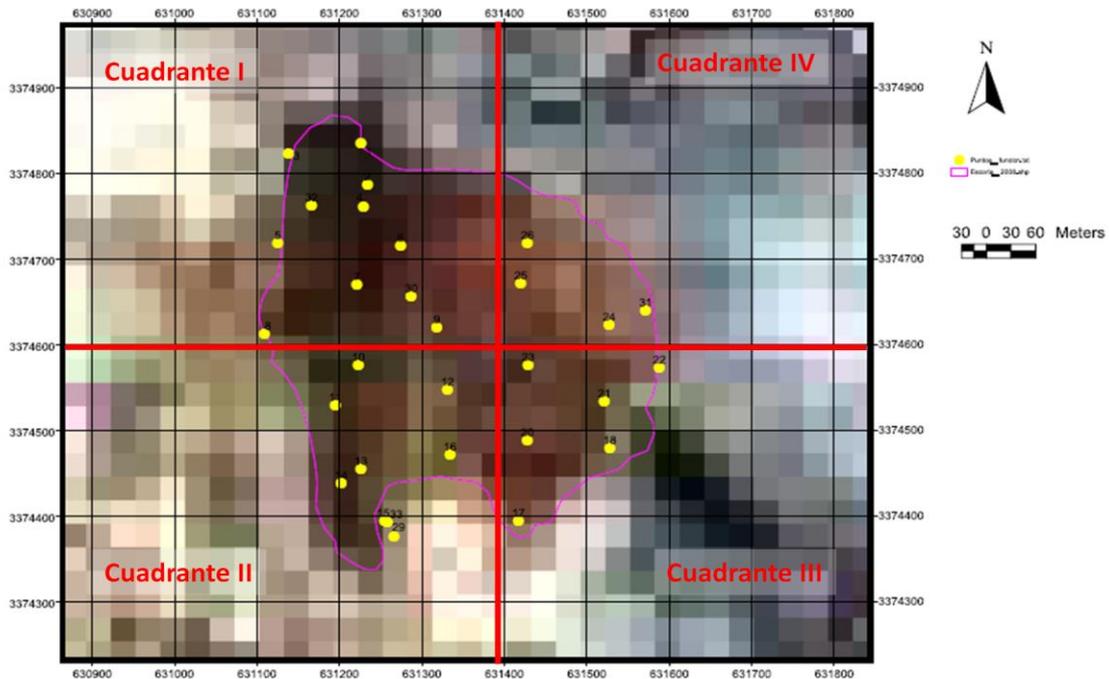


Figura 3.1. Ubicación de los puntos de recolección de las muestras de escorias de cobre de la zona de almacenamiento.

A continuación se describe cada técnica aplicada para la determinación de las características de las escorias evaluadas:

a) Fluorescencia de Rayos X- Contenido total de óxidos

Las muestras fueron previamente calcinadas, utilizando un método de preparación de muestra de perlas con una mezcla 50:50 de tetraborato de litio/metaborato de litio y se realizó un análisis cuantitativo.

Este estudio nos ayuda a definir mejor la búsqueda de fases mineralógicas en la escoria ya que obtenemos los elementos presentes en la muestra en forma de óxidos.

b) Difracción de rayos X de polvos- Fases mineralógicas

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para identificar las fases cristalinas en las que se encuentran los compuestos presentes en la escoria y así poder determinar cuáles son las que intervienen en el proceso de adsorción. Son de particular interés las fases de aluminio, silicio y cobre.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos con un difractómetro Siemens D5000 empleando radiación de Cu K α con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El análisis cualitativo se realizó al obtener el patrón de difracción de las escorias usando la base de datos JCPDS para identificar las fases.

c) Microscopía electrónica de barrido- Morfología y contenido superficial de metales

Esta técnica se emplea para conocer de manera cualitativa la rugosidad y porosidad de la superficie, si la superficie es porosa se espera que pueda ser empleada como material adsorbente; mediante un análisis puntual de dispersión de energía de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido, se determina la composición elemental superficial de las partículas de escoria de manera cuantitativa. El equipo utilizado fue el JEOL JSM-5900 LV Scanning Electron Microscope y se empleó un soporte de carbono.

d) Espectroscopía Atómica de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo – Contenido de metales lixiviables

Esta técnica se utilizó para determinar cuantitativamente el contenido de metales lixiviables presentes en la escoria y con ello se puede determinar si resulta un residuo peligroso.

Para poder analizar la escoria, las muestras se sometieron al procedimiento de extracción establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993. Este consiste en añadir a las muestras sólidas una solución acuosa de ácido acético glacial con hidróxido de sodio. Esta mezcla se coloca en agitación a 30 rpm durante 18 horas. Después de las 18 horas de extracción, se separan los sólidos a través de un filtro de fibra de vidrio. El líquido obtenido de esta forma se define como el extracto PECT.

El análisis de este extracto se realizó en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente marca Thermo Electron Corporation modelo IRIS INTREPID II XSP Duo.

Las curvas de calibración y control de calidad se realizaron con un material de referencia High Purity QCS-26. Se utilizó un control de calidad de 5 mg/L.

Los metales analizados fueron plata, arsénico, bario, cadmio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo, selenio y zinc.

e) Adsorción física de nitrógeno (BET) - Área superficial

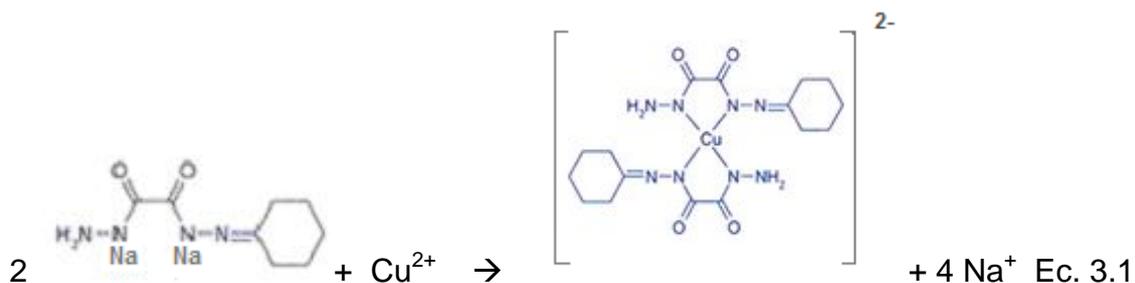
Para la determinación del área superficial en una muestra de escoria, se utilizó un equipo de fisisorción, marca Bel Sorp.

El pretratamiento de 1g de muestra fue a 250° C durante 3 horas.

El método para determinar el área superficial fue el método de adsorción física de nitrógeno (BET) con ayuda del software del equipo (Anexo 1).

3.3.2 Cuantificación de Cu (II)

Para la cuantificación de cobre presente en las disoluciones, se empleó un método espectrofotométrico (Anexo 1), que consiste en la formación de un complejo azul entre el cobre (II) y cuprizona en medio amoniacal (Merck Chemicals, México).



Para la determinación se toma la alícuota de 2 mL y se aforan a 50 mL con agua destilada (disolución S) para obtener una concentración aproximada de 2mg/L (que está dentro del intervalo de concentraciones de detección del kit de cobre).

Se toman 5 mL de la disolución S, se le determina el pH que debe encontrarse entre 4 y 10. Se agrega el reactivo 1 del kit (sal de amonio para mantener el pH), se agita hasta disolución completa, se agregan 5 gotas del reactivo 2 (cuprizona) del kit, se deja un tiempo de reacción de 5 minutos y se lee la absorbancia en el espectrofotómetro Hach DR/40000 a 605nm. La curva de calibración realizada se presenta en el Anexo 1.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en este estudio, así como su análisis, de las pruebas de caracterización fisicoquímica de muestras evaluadas de la escoria de cobre. También se presentan los resultados de las pruebas de remoción de cobre presente en agua, empleando las escorias caracterizadas.

4.1 Caracterización de escorias

En este apartado se exponen en el inciso 4.1.1 los resultados obtenidos del contenido de óxidos mayores por fluorescencia de rayos X. En el inciso 4.1.2, se presentan las fases mineralógicas identificadas por difracción de rayos X. Este análisis sirve para determinar cuáles son las fases que intervienen en el proceso de adsorción. En el 4.1.3 se describen las características superficiales de rugosidad y porosidad, así como la composición superficial de elementos que presentó la escoria, obtenidos mediante el análisis de dispersión de energía de rayos X acoplado a microscopía electrónica de barrido. Este estudio sirve para determinar si la escoria es útil como material adsorbente. Y por último el contenido de metales lixiviables en la escoria por ICP- AES. Este estudio sirve para determinar si, en particular, estas escorias de cobre son un residuo peligroso al ambiente y decidir si es adecuado utilizarlas en procesos de remoción. En cada inciso se realiza el análisis correspondiente.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.1 Contenido total de óxidos: fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 4.1, se muestran los resultados del contenido total de óxidos mayoritarios, obtenidos por fluorescencia de rayos X, de 14 muestras de escorias de cobre colectadas en diferentes puntos de toda la superficie del terreno de almacenamiento de este subproducto metalúrgico. Se puede observar que las escorias de cobre están compuestas principalmente por óxidos de hierro, silicio y aluminio. En el caso del óxido de hierro (Fe_2O_3) con porcentajes que oscilan entre 42.31 y 64.05% y un valor promedio de 60%, otro de los componentes mayoritarios de estas escorias son los óxidos de silicio (SiO_2) con porcentajes que van desde 19.75 hasta 32.06%, con un valor promedio de 28.97%. Los óxidos de aluminio (Al_2O_3) se encuentran presentes en porcentajes de entre 3.21 y 6.45% y con un valor promedio de 5.36%. Seguidos por los óxidos K_2O , CaO , Na_2O , MgO , MnO y TiO_2 , que se encuentran en menores porcentajes dentro de las escorias de cobre. Esta composición coincide con lo reportado en literatura para escorias de cobre (Gorai *et al.*, 2003; Lovera Dávila *et al.*, 2004; Sánchez *et al.*, 2004).

Al estar presentes los elementos silicio y aluminio se podría esperar que se encuentren presentes algunas fases mineralógicas (aluminosilicatos) que permitan actuar a la escoria como un adsorbente (Smart, 1995, Dimitrova *et al.*, 2000). Así como los elementos sodio, potasio, calcio y magnesio pudieran ser susceptibles de intercambiarse como iones.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 4.1 Contenido de óxidos metálicos mayoritarios cuantificados por Fluorescencia de Rayos X en 14 muestras de escoria de cobre.

Muestra	% SiO ₂	% TiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MnO	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% P ₂ O ₅
M1	31.80	0.34	5.98	58.65	0.13	0.22	1.06	0.52	1.31	0.12
M5	32.06	0.31	5.82	59.21	0.13	0.17	0.91	0.78	1.09	0.16
M7	31.61	0.31	5.83	59.87	0.12	0.14	0.51	0.43	1.21	0.096
M11	29.75	0.72	5.36	62.13	0.14	0.12	0.56	0.31	1.24	0.15
M12	29.73	0.38	5.90	60.50	0.19	0.25	1.04	0.49	1.41	0.11
M16	26.45	0.38	6.10	63.58	0.19	0.20	0.56	1.00	1.15	0.13
M21	27.02	0.34	5.10	64.01	0.11	0.19	0.530	0.596	1.09	0.096
M22	31.74	0.15	3.31	62.07	0.15	0.65	0.35	0.41	0.66	0.04
M23	26.71	0.37	6.45	63.45	0.298	0.37	0.55	0.58	0.85	0.10
M24	30.49	0.38	5.46	61.06	0.14	0.18	0.73	0.78	1.12	0.09
M25	31.17	0.36	6.44	58.15	0.21	0.26	0.66	1.13	1.37	0.11
M26	28.67	0.33	4.33	64.05	0.044	0.34	0.67	0.60	1.002	0.07
M29	19.75	0.164	3.21	42.31	0.098	0.15	0.38	0	0.63	0.13
M31	28.65	0.298	5.77	62.59	0.31	0.27	0.65	0.81	0.83	0.07
Promedio	28.97	0.35	5.36	60.12	0.161	0.25	0.65	0.603	1.07	0.11

Con base en los resultados de los tres óxidos más abundantes, se limitó la búsqueda de fases mineralógicas a compuestos que contengan Fe, Si y Al. Y debido a que en la mayoría de las muestras se encontró prácticamente la misma composición de óxidos, a continuación se mostrarán solamente algunos ejemplos representativos.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.2 Fases mineralógicas: Difracción de Rayos X (DRX)

En la tabla 4.2 se presentan las fases mineralógicas identificadas en la escoria de cobre. Se observa que las principales fases cristalinas presentes fueron: Fayalita (Fe_2SiO_4), Maghemita (Fe_2O_3), y Magnesioferrita (MgFe_2O_4) ya que se identificaron en más de una de las muestras analizadas. Con menor frecuencia (en número de muestras) se identificaron las fases de Cuarzo (SiO_2), Montmorilonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$), Brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) y Cromita (FeCr_2O_4).

Como era de esperarse la mayoría de las fases encontradas son fases de hierro. Por medio de este análisis, se identificaron dos fases de cobre, la Djurleita y la Brocantita.

Las fases Fayalita y Maghemita han sido identificadas en escorias de cobre en otros estudios (Gorai *et al.*, 2003).

De las fases mencionadas, sólo se tiene información sobre la Montmorilonita que actúa como adsorbente (Olakitan *et al.*, 2008). En la mayoría de la literatura consultada se menciona que los grupos responsables de la adsorción pueden ser óxidos de silicio y aluminio o aluminosilicatos, además de los óxidos de calcio y de magnesio que pueden intercambiar estos iones.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 4.2 Fases cristalinas identificadas mediante DRX de polvos en cuatro muestras de escoria de cobre.

<i>Muestra</i>	<i>Fases mineralógicas identificadas</i>
<i>M1</i> <i>(Cuadrante I)</i>	<i>Fe₂SiO₄ (Fayalita)</i> <i>Fe₂O₃ (Maghemita)</i> <i>SiO₂ (Cuarzo)</i> <i>Al₂O₃ 4SiO₂* X H₂O (Montmorilonita) (fase con posible aplicación adsorbente)</i> <i>MgFe₂O₄ (Magnesioferrita)</i>
<i>M29</i> <i>(Cuadrante II)</i>	<i>Fe₂SiO₄ (Fayalita)</i> <i>Cu₃₁S₁₆ (Djurleita)</i> <i>MgFe₂O₄ (Magnesioferrita)</i> <i>Cu₄SO₄(OH)₆ (Brocantita)</i>
<i>M21</i> <i>(Cuadrante III)</i>	<i>Fe₂SiO₄ (Fayalita)</i> <i>FeCr₂O₄ (Cromita)</i>
<i>M24</i> <i>(Cuadrante IV)</i>	<i>Fe₂SiO₄ (Fayalita)</i> <i>Fe₂O₃ (Maghemita)</i>

A continuación se muestra uno de los difractogramas obtenidos mediante esta técnica.

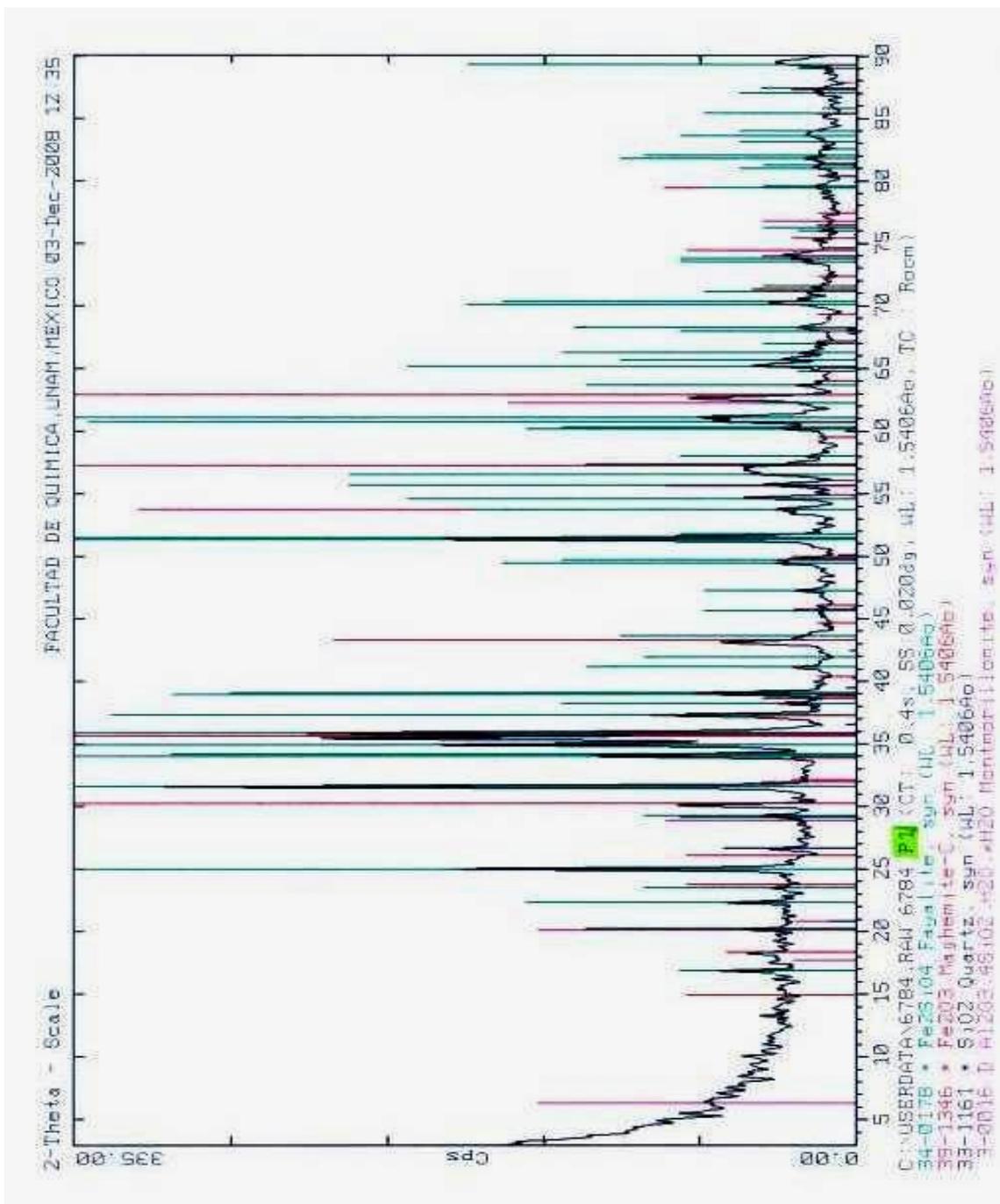


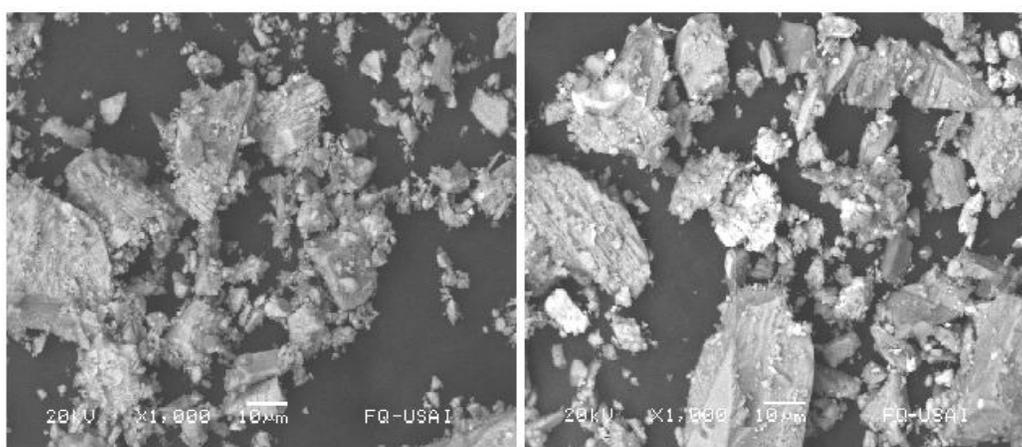
Figura 4.1 Difractograma de la muestra de escoria de cobre denominada M1 (Cuadrante I).

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.3 Morfología: Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó una observación de microscopía electrónica de barrido para conocer las características morfológicas que presenta la superficie de las escorias.

A continuación se muestran algunas de las imágenes obtenidas de la superficie de las escorias por medio de este análisis. En general todas las muestras analizadas presentaron un comportamiento similar.



a)

b)

Figura 4.2 Partículas de escorias de cobre de la muestra colectada en el punto a) M1 (Cuadrante I) y en el punto b) M29 (Cuadrante II) del sitio de almacenamiento de este material (1000X).

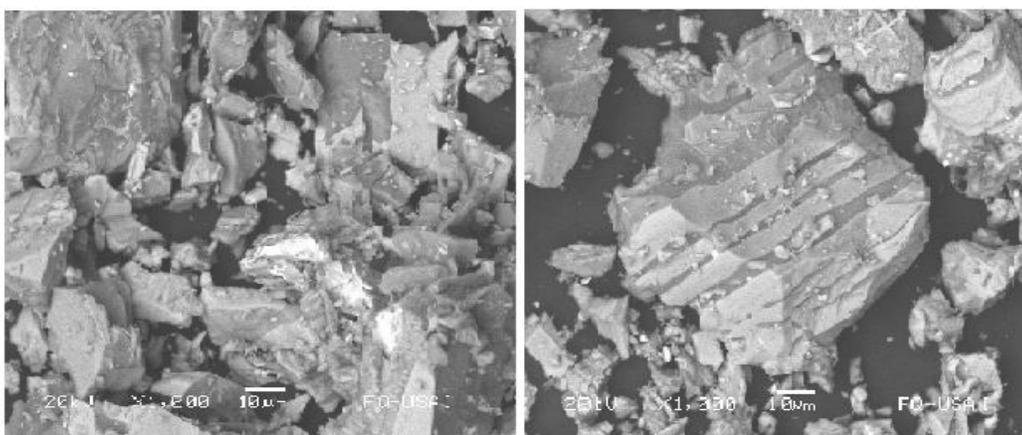


Figura 4.3. Partículas de escorias de cobre de la muestra colectada en el punto a) M21 (Cuadrante III) y en el punto b) M24 (Cuadrante IV) del sitio de almacenamiento de este material (1000X).

Capítulo 4. Resultados y discusión

En las figuras anteriores, se aprecia que la superficie de estas muestras presentó una morfología en general rugosa o laminar, aunque no porosa. Debido a esto se espera que el material no presente gran capacidad para adsorber moléculas. Al determinar el área superficial de la escoria lo anterior puede verse de manera más clara.

En las imágenes anteriores también se pueden identificar zonas claras y zonas grises u oscuras. Las zonas claras se asocian a metales no pesados como son el silicio, el calcio, el potasio y el aluminio. Las zonas oscuras podrían corresponder a metales pesados como son el hierro, el cobre, el zinc y el titanio. .

Para corroborar lo anterior y determinar los metales pesados y no pesados presentes, se utilizó la técnica de análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplada a MEB. Los resultados promedio realizados del análisis superficial de tres mediciones puntuales, sobre una partícula representativa de cada una de las cuatro muestras de escorias colectadas permitieron identificar los elementos presentes. En la siguiente tabla se resumen dichos resultados.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 4.3 Composición (%) elemental promedio cuantificada en la superficie de muestras de escorias de cobre por Dispersión de energía de rayos X acoplado a Microscopía electrónica de barrido. MEB-EDS

Escoria	O	Si	Fe	Al	Cu	Zn	Otros	Total
M1 (Cuadrante I)	19.32	19.18	54.97	2.84	-	1.34	2.37	100.02
M29 (Cuadrante II)	11.41	8.9	45.82	0.73	25.82	1.28	6.03	99.99
M21 (Cuadrante III)	21.10	21.29	45.82	3.15	1.10	2.61	4.93	100
M24 (Cuadrante IV)	20.14	17.27	54.48	2.61	0.74	2.64	2.15	100.03

En la tabla 4.3 se puede observar que el elemento mayoritario fue nuevamente el hierro, lo que concuerda con los resultados de FRX. De igual manera se aprecia que el contenido de cobre es mínimo. Excepto en el caso de la muestra M29 (cuadrante II), en donde el cobre alcanza casi el 26%.

Otros elementos identificados en menor proporción fueron el potasio, el calcio, el titanio, el plomo y el azufre. Estos elementos se encuentran en muy pocas proporciones sobre la superficie de la escoria. Esto también es congruente con los resultados de FRX.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.4 Contenido de metales lixiviables: Espectroscopía atómica de emisión con Plasma de acoplamiento inductivo (AES-ICP)

Este análisis realizado a las escorias tuvo como principal objetivo determinar si, en particular, las escorias de cobre resultan ser un residuo peligroso al ambiente de acuerdo con la NOM-052-SEMARNAT-2005. Los metales analizados y que marca la norma fueron: As, Ba, Cd, Cr, Pb y Se.

La tabla 4.4 muestra el contenido lixiviable de esos metales presentes en cuatro muestras de escoria, y los límites que marca la NOM-052, antes referida; y que fueron obtenidos por esta técnica.

Tabla 4.4 Contenido lixiviable de metales presentes en cuatro muestras de escoria, y límites que marca la NOM-052-SEMARNAT-2005 para ellos, obtenido por ICP- AES.

Elemento	M1 (Cuadrante I)	M29 (Cuadrante II)	M21 (Cuadrante III)	M24 (Cuadrante IV)	LMP (NOM-052) (mg/L)
As	<LD	<LD	<LD	<LD	5.0
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	100.0
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	1.0
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	5.0
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	5.0
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	1.0

< LD: Inferior al límite de detección; LMP: Límite máximo permisible

En esta tabla se aprecia que las muestras tienen una lixiviación por debajo del límite de detección del equipo de análisis (ver tabla A.1.2 del anexo I).

La NOM – 052 de la SEMARNAT menciona que un residuo es tóxico ambiental cuando:

El extracto PECT (lixiviado a partir del cual se determinan los constituyentes tóxicos de un residuo y su concentración con la finalidad de identificar si éste es peligroso por su toxicidad al ambiente) contiene cualquiera de los constituyentes tóxicos listados en la Tabla 2 de esta Norma en una concentración mayor a los límites ahí

Capítulo 4. Resultados y discusión

señalados. De acuerdo a los resultados de ICP y con base en la NOM- 052 de la SEMARNAT, las escorias de cobre evaluadas en este estudio no son clasificadas como un residuo peligroso, ya que no se rebasaron los límites máximos permitidos de metales lixiviables, según la mencionada norma. En consecuencia, estos materiales pueden ser utilizados en diferentes opciones de valoración o aprovechamiento, como puede ser su aplicación de adsorbentes.

4.1.5 Adsorción física de nitrógeno (BET) - Área superficial

Se determinó, por el método de adsorción física de nitrógeno (BET), el área superficial de una muestra de escoria de cobre denominada M31, la cual fue de 37.99 m²/g.

El valor obtenido comparado con adsorbentes comerciales porosos resulta ser muy bajo, ya que los menores valores reportados para éstos es de 200 ó 300 m²/g. Sin embargo se han determinado áreas superficiales más pequeñas en escorias de acero.

La forma más sencilla de expresar la ecuación de la isoterma BET es:

$$\frac{PP_0}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_0K} + \frac{P}{V_0}$$

Donde V = volumen de gas adsorbido a la presión P

V₀ = volumen que puede adsorberse como monocapa

P₀ = presión de vapor de saturación

K = constante de equilibrio para la adsorción

A continuación se presenta la isoterma BET obtenida en este análisis.

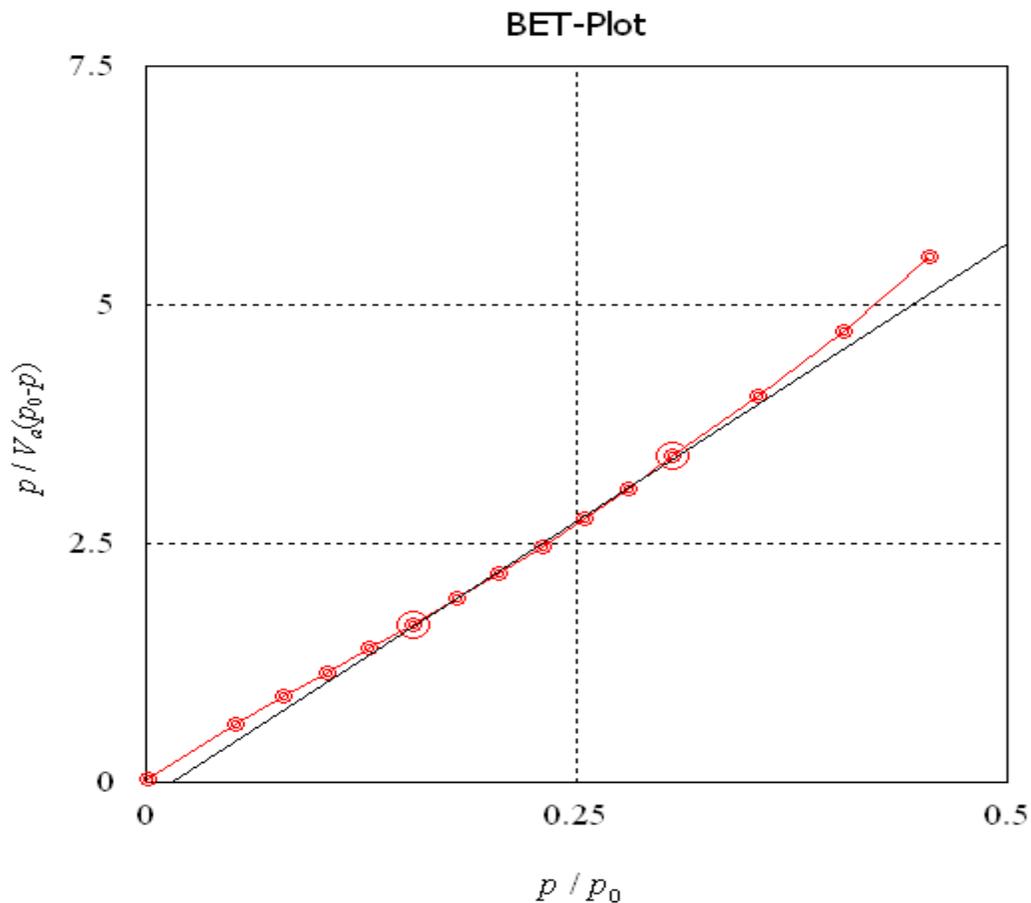


Figura 4.4. Isotherma de adsorción de nitrógeno de la muestra denominada M31 (Cuadrante IV).

A partir de la pendiente y ordenada al origen de esta gráfica, combinando estos resultados, se pueden obtener los valores de K y V_0 , con los cuales puede determinarse el área superficial.

4.2 Pruebas de remoción de Cu (II)

4.2.1 Adsorción

Para la determinación del potencial que presentan las escorias para ser aplicadas como adsorbentes se realizaron 16 experimentos por duplicado, aplicando un

Capítulo 4. Resultados y discusión

diseño experimental, utilizando un agua sintética preparada a una concentración de 50 mg/L de Cu²⁺ y se variaron los siguientes parámetros: dosis, tamaño de partícula de la escoria o adsorbente, pH y tiempo de contacto.

A continuación se presenta una tabla que resume los resultados obtenidos.

Tabla 4.5 Resultados obtenidos después del tratamiento con escorias.

<i>Exp</i>	<i>TAMAÑO PARTÍCULA (mm)</i>	<i>pH</i>	<i>TIEMPO DE CONTACTO (h)</i>	<i>DOSIS ESCORIA (g/L)</i>	<i>Remoción (mg/L)</i>	<i>% Remoción</i>	<i>Capacidad de adsorción (mg/g)</i>
<i>S1</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>0.97</i>	<i>2.33</i>	<i>0.097</i>
<i>S2</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>1</i>	<i>0.38</i>	<i>0.97</i>	<i>0.38</i>
<i>S3</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>S4</i>	<i>2</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>2.09</i>	<i>5.05</i>	<i>2.09</i>
<i>S5</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>S6</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>1</i>	<i>10.74</i>	<i>27.86</i>	<i>10.74</i>
<i>S7</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>2.69</i>	<i>6.98</i>	<i>0.269</i>
<i>S8</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1.88</i>	<i>4.60</i>	<i>1.88</i>
<i>S9</i>	<i>0.075</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>1.93</i>	<i>5.01</i>	<i>0.193</i>
<i>S10</i>	<i>0.075</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>S11</i>	<i>0.075</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>2.79</i>	<i>6.73</i>	<i>0.279</i>
<i>S12</i>	<i>0.075</i>	<i>5</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>0.22</i>	<i>0.55</i>	<i>0.22</i>
<i>S13</i>	<i>0.075</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>10</i>	<i>8.27</i>	<i>21.46</i>	<i>0.827</i>
<i>S14</i>	<i>0.075</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>S15</i>	<i>0.075</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>0.70</i>	<i>1.71</i>	<i>0.07</i>
<i>S16</i>	<i>0.075</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>7.09</i>	<i>18.39</i>	<i>7.09</i>

Capítulo 4. Resultados y discusión

Se puede observar que cuando se aplicó un tamaño de partícula mayor a 2 mm y a pH 5, los mejores valores de las otras dos variables estudiados para la remoción de cobre fueron: una hora de tiempo de contacto y una dosis de 1 g/L de escoria, obteniendo un 5.05 % de remoción y una capacidad de adsorción de 2.09 mg/g.

A pH 3, con un tamaño de partícula mayor a 2 mm, un tiempo de contacto de 8 horas y dosis de 1.0 g/L se obtienen los mejores resultados de remoción, 27.86%, y de capacidad de adsorción, que fue de 10.74 mg/g.

El siguiente valor alto de capacidad de adsorción se obtiene a pH 3 con un tamaño de partícula de 0.075 mm, una dosis de 1 g/L durante 1 hora. El por ciento de remoción es igual al 18.39 % y su capacidad de adsorción es de 7.09 mg/g.

La escoria presentó un comportamiento muy variable en cada caso, pero en general los porcentajes de remoción fueron bajos, en ningún caso se rebasó el 30%, por lo que la eficiencia de las escorias como materiales adsorbentes fue baja.

Para determinar la validez de los resultados obtenidos, y para determinar los factores que influyen significativamente en el proceso, se aplicó un análisis estadístico.

A continuación se presenta la tabla de análisis de varianza (ANOVA) para los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción de las escorias de cobre, obtenida con ayuda del programa Statgraphics versión 5.1.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 4.6. Análisis de la Varianza para Capacidad de adsorción de cobre por escoria.

Factor	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente F	Valor de P
A:Tamaño	2.8713	1	2.8713	0.46	0.5140
B: pH	19.4084	1	19.4084	3.12	0.1112
D: Dosis	26.6669	1	26.6669	4.29	0.0683
AC	11.5736	1	11.5736	1.86	0.2058
AD	4.8224	1	4.8224	0.77	0.4016
BD	16.8674	1	16.8674	2.71	0.1341
Error Total	56.0032	9	6.2226		

El efecto que pueden tener los factores experimentales sobre la variable de respuesta se observa al comparar el valor de P de cada factor y la interacción entre factores sobre el valor de P general. Todos los valores de los factores que estén por debajo del valor de P general, tendrán un efecto significativo sobre la variable de respuesta (Capacidad de adsorción). En este caso uno de los efectos tienen los p-valores inferiores a 0.07 indicando que son significativamente diferentes de cero al 93.0% de nivel de confianza.

La figura 4.8 muestra la gráfica de Pareto que representa cómo afectan cada uno de los factores y/o sus interacciones en la capacidad de adsorción. Como se aprecia en la figura, la dosis es el factor que ejerce una influencia significativa en el proceso.

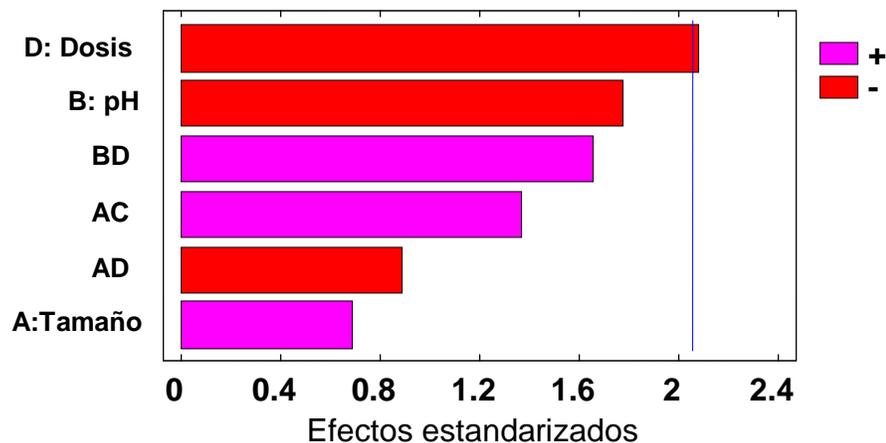


Figura 4.5 Gráfica de Pareto estandarizado para identificar las variables de influencia significativa (con 93% de confianza) sobre el proceso de remoción de cobre con escorias.

La ecuación de la regresión que se ha ajustado a los datos con este modelo es:

$$CA = 1.508 + 0.424 * T - 1.101 * pH - 1.291 * D + 0.851 * T * t - 0.549 * T * D + 1.027 * pH * D \quad \text{Ec. 4.1}$$

CA= capacidad de adsorción

T= tamaño

D= dosis, t=tiempo de contacto.

Aplicando el modelo matemático desarrollado, la superficie de respuesta que se genera se puede apreciar en la siguiente figura.

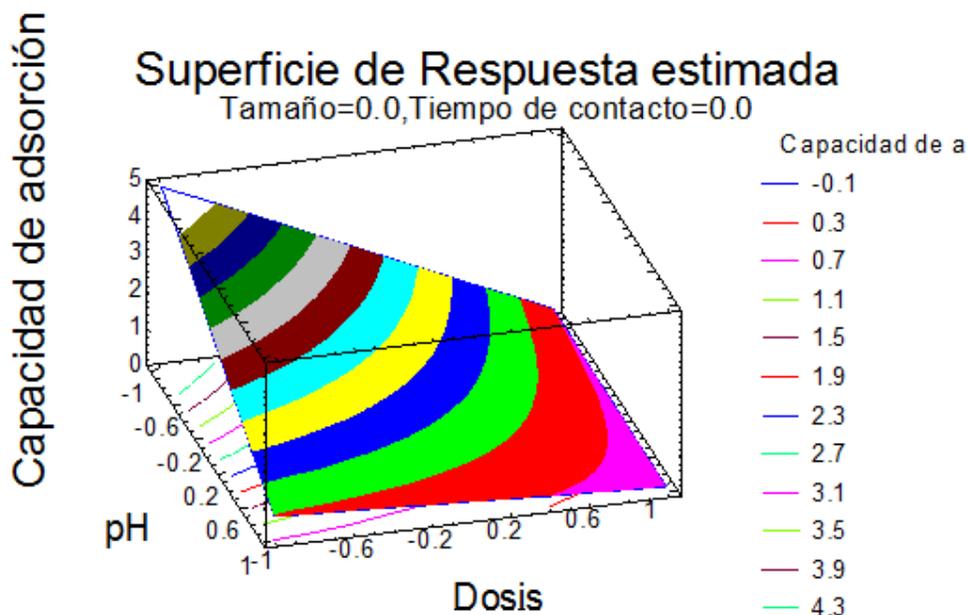


Figura 4.6 Superficie de respuesta estimada para la capacidad de adsorción.

Cada una de las regiones coloreadas representa una serie de combinaciones con las que se puede obtener la capacidad de adsorción que se señala en cada región.

Aplicando el modelo y un método de iteración la tabla 4.7 muestra la combinación de niveles codificados y reales de los factores que maximizan la capacidad de adsorción por encima de la región indicada.

Tabla 4. 7 Condiciones óptimas de operación del proceso de capacidad de adsorción.

Variables	Valor óptimo codificado	Valor óptimo real
Tamaño	1.0	2.0 mm
pH	-1.0	3
Tiempo de contacto	1.0	8 hr
Dosis	-1.0	1.0 g/L

Capítulo 4. Resultados y discusión

La tabla siguiente muestra una comparación de las características que presentan diferentes escorias utilizadas para remover cobre y la escoria de cobre utilizada en este estudio.

Tabla 4.8. Comparación de algunas características de diferentes escorias con la evaluada en este estudio

Composición %												
Autor	Tipo de escoria aplicada	Composición %				Concentración Inicial de adsorbato (g/L)	Dosis adsorbente (g/L)	pH	Temperatura (°C)	% Remoción	Capacidad de adsorción (mg/g)	Área superficial (m ² /g)
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO							
Curkovic, <i>et al.</i> , (2001)	Escoria de acero	26.74	27.54	4.52	22.84	0.25	10	4.5	20	72.0	18	0.142
Dimitrova, <i>et al.</i> , (2000)	Escoria de acero	44.13	35.0	7.52	2.18	0.065	1	4	25	99.8	64.87	0.68
Do-Hyung Kim, <i>et al.</i> , (2008)	Escoria de acero	65.8	10.8	1.6	3.5	0.1	10	> 3	20	100	10	

Tabla 4.8. Continuación. Comparación de algunas características de diferentes escorias con la evaluada en este estudio.

Autor	Tipo de escoria aplicada	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	Concentración inicial de adsorbato (g/L)	Dosis adsorbente (g/L)	pH	Temperatura (°C)	% Remoción	Capacidad de adsorción (mg/g)	Área superficial (m ² /g)
Nehrenheim, <i>et al.</i> , (2007)	Escoria de acero	21.44	15.71	6.75	10.22	0.2	10	6-7	25	100	20	
Xue, <i>et al.</i> , (2009)	Escoria de acero	45.4	13.7	6.8	7.3	0.06	13.6	6	25	85	3.97	1.15
Este estudio	Escoria de cobre	0.65	28.97	5.36	0.25	0.050	1	3	25	27.86	10.74	37.99

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la tabla anterior, se puede observar que los porcentajes de remoción que presentaron las otras escorias son superiores al 70 % en todos los casos, demostrando su alta eficiencia. Mientras que las escorias de cobre utilizadas en este estudio no rebasaron el 30% de eficiencia. Esto puede deberse a las fases mineralógicas presentes en las escorias de acero.

Las capacidades de adsorción también son muy variadas y dependen de las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos como son la concentración inicial del ión metálico y la dosis de adsorbente empleada.

La máxima capacidad de adsorción obtenida en estos estudios fue de 64.87 mg/g, (Dimitrova *et al.*, 2000), cuando se trabajó con una concentración inicial de 65 mg/L y una dosis de 1 g/L. Esto es 6 veces mejor que la capacidad obtenida con las escorias de cobre en este estudio.

Nehrenheim *et al.*, (2007), reportan resultados experimentales con escorias de acero, semejantes a los reportados por Bari *et al.*, (2009) que utilizaron sílica gel para remover cobre a 25°C, pH 5.3 con una remoción del 99 al 100% y una capacidad de adsorción de 20.9 mg/g, al trabajar con concentraciones iniciales de cobre de 0.02 g/L, y una dosis de 0.01 a 0.2 g/L.

La menor capacidad de adsorción fue de 3.97 mg/g, reportada por Xue *et al.*, (2009) con escorias de acero, al trabajar con una concentración inicial de 60 mg/L y una dosis mayor a 10 g/L. La máxima capacidad de adsorción obtenida en el presente estudio fue de 10.74 mg/g.

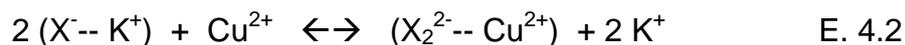
La composición de las diferentes escorias de acero utilizadas es diversa (Curkovic *et al.*, 2001; Dimitrova *et al.*, 2000; Do Hyung Kim *et al.*, 2008; Nehrenheim *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2009), aunque en general el % CaO es mayor en los otros materiales que en la escoria de cobre, sin embargo el contenido de los óxidos de Si, Al y Mg, no muestran una tendencia clara hacia aumentar la capacidad de adsorción cuando se incrementa su proporción.

Por lo que se puede decir que la escoria de cobre utilizada en este estudio presentó una capacidad de adsorción intermedia, y pudiera llegar a ser

utilizada como un material adsorbente. Por lo tanto se sugiere realizar nuevos experimentos diferentes ampliando el intervalo de los parámetros medidos.

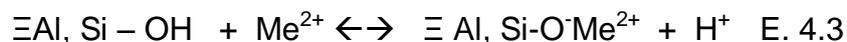
En la mayoría de la literatura consultada (Kim Do- Hyung, *et al.*, 2008; Dimitrova, *et al.*, 2000; Gupta, *et al.*, 1997; Srivastava, *et al.*, 1997), se menciona que los grupos responsables de la adsorción pueden ser óxidos de silicio y aluminio o aluminosilicatos, además de los elementos sodio, potasio, calcio y magnesio que pueden ser susceptibles de intercambiarse como iones. Esto se explica como sigue:

Los silicatos de calcio y aluminosilicatos de la superficie de la escoria pueden hidrolizarse de tal manera que los iones calcio u otros iones alcalinotérreos de la escoria son liberados al medio y reemplazados en la escoria por iones metálicos y especies metálicas hidrolizadas.



Esta reacción de adsorción es de intercambio catiónico en sitios cargados permanentemente negativos. El Cu^{2+} puede ser adsorbido por la escoria a bajo pH y no involucra desplazamiento de protones.

Sin embargo la escoria puede poseer otro tipo de carga llamada carga variable (depende del pH) y es el resultado de reacciones de adsorción/desorción de H^+ .



Conforme la superficie de la escoria está más protonada a bajo pH, los iones H^+ compiten con iones metálicos por los sitios de adsorción en el adsorbente y pueden obstruir la unión de iones metálicos cargados positivamente.

Por los resultados obtenidos se puede decir que la escoria podría contener menor cantidad de sitios de carga variable por lo que al aumentar el pH del medio no se observó un aumento en la remoción de cobre.

En este estudio, la reacción de adsorción por intercambio iónico fue dominante y a pH bajos se obtuvieron los mejores resultados.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Sin embargo, la eficiencia de adsorción no fue significativa debido a que tampoco se encontraron gran cantidad de óxidos alcalinos en la caracterización, y a que la fase montmorillonita (reportada como fase adsorbente) se encontró solo en una de las muestras analizadas, por lo que es posible que no se encuentre distribuida homogéneamente en la superficie.

Capítulo 5.- Conclusiones

En este trabajo se determinó que las escorias de cobre utilizadas en este estudio presentaron una baja factibilidad técnica de utilización como material para remover cobre (II) en agua.

Lo anterior se concluyó con base en lo siguiente:

Su potencial teórico de utilización como adsorbentes de cobre (II) presente en agua fue bajo debido a que:

- La escoria de cobre está compuesta principalmente por Fayalita (Fe_2SiO_4), Magnesioferrita (MgFe_2O_4) y Maghemita (Fe_2O_3). La Montmorilonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$) es la única fase que podría participar en el proceso de remoción de cobre. Además, los óxidos de calcio, sodio y potasio que pueden intercambiarse por los iones cobre; se encontraron en muy poca proporción.
- La escoria presentó baja porosidad y área de contacto, con respecto a adsorbentes comerciales.

A través de pruebas de laboratorio se encontró que:

De los cuatro parámetros evaluados solamente la dosis de escoria presentó una influencia significativa sobre la eficiencia del proceso de remoción de cobre.

La evaluación de las propiedades de adsorción de las escorias para remover Cu^{2+} , mostró que estos materiales presentaron un comportamiento muy variable y en general los porcentajes de remoción fueron bajos, en ningún caso se rebasó el 30%.

Se estableció que es más eficiente utilizar un tamaño de partícula mayor a 2 mm, pH 3, un tiempo de contacto de 8 horas y una dosis de 1 g/L. La capacidad de adsorción fue de 10.74 mg/g y una remoción del 27.86 %.

A pesar de lo anterior, su capacidad de adsorción comparada con otros materiales es intermedia por lo que se recomienda realizar nuevos estudios en los que se amplíe el intervalo de los parámetros investigados para así mejorar su eficiencia o su capacidad de adsorción. También pueden realizarse estudios con otros iones metálicos que sean clasificados como tóxicos, ya que el comportamiento de cada sistema es diferente.

Se recomienda, además, aplicar a la salida del tratamiento con escorias otro proceso complementario para alcanzar la concentración final de cobre deseada en el efluente. Lo anterior permitiría disminuir los costos de tratamiento. Realizar un estudio a escala piloto. Estimar los costos asociados al tratamiento anterior propuesto.

Referencias

1. Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.- E., (2004), Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *Journal of hazardous materials*, **B112**, 207-213.
2. Agrawal A., Sahu K. K., Pandey B. D., (2004), Solid waste management in non-ferrous industries in India, *Resources, conservation and recycling*, **42**, 99-120.
3. Agyei N. M., Strydom C. A., Potgieter J.H., (2000), An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag, *Cement and concrete research* **30**, 823-826.
4. Alkan M., Kalay B., Dogan M., Demirbas Ö., (2008), Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *Journal of hazardous materials*, **153**, 867-876.
5. Alp I., Deveci H., Süngün H., (2008), Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production, *Journal of hazardous materials*, **159**, 390-395.
6. Atkins P.W., (2002), *Physical Chemistry*, W. H. Freeman, USA.
7. Baraka A., Hall P. J., Heslop M. J., (2007), Melamine-formaldehyde-NTA chelating gel resin: Synthesis, characterization and application for copper (II) ion removal from synthetic wastewater, *Journal of hazardous materials*, **140**, 86-94.
8. Bari F., Begun N., Baharin J. S., Hussin K., (2009), Extraction and separation of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, **96**, 140-147.
9. Belaib F., Meniai A. H., Bencheikh-Lehocine M., Mansri A., Morcellet M., Bacquet M., Martel B., (2004), A macroscopic study of the retention capacity

of copper by polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials, *Desalination*, **166**, 371-377.

10. Bojic A. L., Bojic D., Andjelkovic T., (2009), Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions, *Journal of hazardous materials*, **168**, 813-819.
11. Brown T. L., Lemay H. E., Bursten B. E., (1998), Química la ciencia central, Prentice Hall, México.
12. Calderón de Anda J.A., Velázquez Cuevas R., (2001), Desarrollo de un programa para diseño de adsorbedores de carbón activado para el tratamiento de agua, Facultad de química, [Tesis mancomunada], UNAM, México.
13. Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Forcat O., (2009), Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests, *Hydrometallurgy*, **97**, 39-45.
14. Cengeloglu Y., Tor A., Arslan G., Erzos M., Gezgin S., (2007), Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of hazardous materials*, **142**, 412-417.
15. Chen Q., Luo Z., Hills C., Xue G., Tyrer M., (2009), Precipitation of heavy metals from wastewaters using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water research*, **43**, 2605-2614.
16. COCHILCO, (2008), Informe semestral del mercado del cobre, Segundo semestre de 2008, Dirección de estudios, consultada 09/06/09 http://www.cochilco.cl/pdf/informe_anual_2semestre2008.pdf
17. Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Rastovèan-Mioè A., (2001), Batch Pb²⁺ and Cu²⁺ removal by electric furnace slag, *Water Research*, **14**, (35), 3436 – 3440.
18. Demetrio S., Ahumada J. , Durán M. A., Mast E., Rojas U., Sanhueza J., Reyes P. , Morales E., (2000), Slag cleaning: The Chilean copper smelter experience, *Journal of the Minerals, metals and materials*, **8**, (52), 20-25.

19. Demirbas Ö., Karadag A., Alkan M., Dogan M., (2008), Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell, *Journal of hazardous materials*, **153**, 677-684.
20. Dimitrova S. V., Mehanjiev D. R., (2000), Interaction of blast furnace slag with heavy metal ions in water solutions, *Water Research*, **34**, 1957-1961.
21. EUROSLAG, (2009), Consultada el 16/05/09, <http://www.euroslag.org/>
22. Fu F., Zeng H., Cai Q., Qiu R., Yu J., Xiong Y., (2007), Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant, *Chemosphere*, **69**, 1783-1789.
23. Giannopoulou I., Papias D., (2008), Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions, *Hydrometallurgy*, **90**, 137-146.
24. Gorai B., Jana R.K., Premchand, (2003), Characteristics and utilisation of copper slag- a review, *Resources conservation and recycling*, **39**, 299-313.
25. Gupta V. K., Rastogi A., Dwivedi, M. K., Mohan D., (1997), Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slag- A blast furnace waste material, *Separation science and technology*, **32**, (17), 2883- 2912.
26. Harris D. C., (2003), Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman, USA.
27. Heidmann I., Calmano W., (2008), Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, *Journal of hazardous materials*, **152**, 934-941.
28. Héquet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P., (2001), Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash, *Fuel*, **80**, 851-856.
29. Herreros O., Quiroz R., Manzano E., Bou C., Viñals J., (1998), Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching, *Hydrometallurgy*, **49**, 87-101.

30. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., (1997), Química inorgánica Principios de estructura y reactividad, Oxford university press, México.
31. Janin A., Blais J.-F., Mercier G., Drogui P., (2009), Selective recovery of C and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion exchange resins, *Journal of hazardous materials*, **169**, 1099-1105.
32. Jiang S., Fu F., Qu J., Xiong Y., (2008), A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca(OH)₂-based replacement-precipitation, *Chemosphere*, **73**, 785-790.
33. Kambham K., Sangameswaran S., Datar S. R., Kura B., (2007), Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting, *Journal of cleaner production*, **15**, 465-473.
34. Kim D.- H., Shin M.-C., Choi H.-D., Seo C.-Il, Baek K., (2008), Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation, *Desalination*, **223**, 283-289.
35. Kirk-Othmer, (1998), Encyclopedia of chemical technology, (7), John Wiley and sons, 381-425.
36. Kiyak B., Özer A., Altundogan H. S., Erdem M., Tümen F., (1999), Cr (VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag, *Waste management*, **19**, 333-338.
37. Korkusuz E. A., Beklioglu M., Demirer G. N., (2007), Use of blast furnace slag as substrate in vertical flow reed beds: Field application, *Bioresource Technology*, **98**, 2089-2101.
38. Kumar J. M., Van Nguyen N., Lee J., Jeong J., Yoo J.-M., (2009), Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120, *Journal of hazardous materials*, **164**, 948-953.
39. Laider K.J., Meiser J. H., (2002), Fisicoquímica, Compañía editorial continental, México.

40. Li Y.-S., (1999), The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol, *Waste management*, **19**, 495-502.
41. Liang J., Komarov S., Hayashi N., Kasai E., (2007), Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of fenton-like reagents, *Ultrasonics sonochemistry*, **14**, 201-207.
42. Lovera Dávila D. F., Arias V., Coronado F. R., (2004), La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales, *Revista del instituto de investigación FIGMMG*, **13**, (7), 26-30.
43. Mahmoud M. E., Osman M. M., Hafez O. F., Elmelegy E., (2008), Removal and preconcentration of lead (II), copper (II), chromium (III) and iron (III) from wastewaters by surface developed alumina adsorbents with immobilized 1-nitroso-2-naphthol, *Journal of hazardous materials* (2008), doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.089
44. Matlock M. M., Howerton B. S., Henke K. R., Atwood D. A., (2001), A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation, *Journal of hazardous materials*, **B82**, 55-63.
45. Medina G. L. E., Orrontia B. E., Aguilar E. A., (2006), Use of copper slag in the manufacture of Portland cement, *Materiales de Construcción*, **281**, (56), 31-40.
46. Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M., (2009), Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique A case study, *Journal of hazardous materials*, **164**, 215-222.
47. Montgomery D. C., (2002), Diseño y análisis de experimentos, Limusa Wiley, México.
48. Murgier S., Zanni H., Gouvenot D., (2004), Blast furnace slag cement: a ²⁹Si and ²⁷Al study, *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 389-394.

49. Nehrenheim E., Gustafsson J. P., (2008), Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments, *Bioresource technology*, **99**, 1571-1577.
50. Nippon Slag Association, (2005) NSA, consultada 16/05/09, <http://www.slg.jp/e/index.htm>
51. NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
52. NOM-052-SEMARNAT- 2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
53. NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente
54. Olakitan I. C., Baek M.-H., Kim D.-S., (2009), Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, **166**, 538-546.
55. Ortiz N., Pires M. A. F., Bressiani J. C., (2001), Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, *Waste management*, **21**, 631-635.
56. Öztürk N., Kavak D., (2005), Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *Journal of hazardous materials* **B 127**, 81-88.
57. Pan S.-C., Lin C.-C., Tseng D.-H., (2003), Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater, *Resources, conservation and recycling*, **39**, 79-90.
58. Panday K. K., Prasad G., Singh V. N., (1985), Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Research*, **7**, (19), 869- 873.

59. Parada F., Sánchez M., Valenzuela A., (2007), El manejo de residuos para aumentar el valor económico en las actividades mineras y metalúrgicas, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile.
60. Park D., Lim S.-R., Lee H. W., Park J. M., (2008), Mechanism and kinetics of Cr(VI) reduction by waste slag generated from iron making industry, *Hydrometallurgy*, **93**, 72-75.
61. Ramírez R. M., Ramos J., García S., Marrufo L., (2008), Estudio de factibilidad de las opciones de valoración y aprovechamiento de las escorias de cobre producidas en un complejo metalúrgico, Segundo informe técnico, Instituto de Ingeniería, UNAM, México.
62. Sakadevan K., Bavor H. J., (1998), Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolita to be used as substrates in constructed wetland systems, *Water Research*, **2**, (32), 393- 399.
63. Sánchez M., Parada F., Parra R., Márquez F., Jara R., Carrasco J. C., Palacios J., (2004), Management of copper pyrometallurgical slags: giving additional value to copper mining industry, *VII International conference on molten slags fluxes and salts*, The South African institute of mining and metallurgy.
64. Seader J. D., Henley E. J., (2006), Separation process principles, John Wiley and sons, EUA.
65. Secretaría de economía, (2008), Anuario estadístico de la minería mexicana ampliada, consultada 17/06/09, http://www.economia-dgm.gob.mx/dgpm/doctos/anuario/Anuario_2008.pdf .
66. Shi C., Meyer C., Behnood A., (2008), Utilization of copper slag in cement and concrete, *Resources, conservation and recycling*, **52**, 1115-1120.
67. Smart L., Moore E., (1992), Solid state chemistry, an introduction, Chapman & Hall, UK.

68. Srivastava S. K., Gupta V. K., Mohan D., (1997), Removal of lead and chromium by activated slag- A blast furnace waste, *Journal of environmental engineering*, **5**, (123), 461-468.
69. Steenkamp G. C., Keizer K., Neomagus H. W. J. P., Krieg H. M., (2002), Copper (II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes, *Journal of membrane science*, **197**, 147-156.
70. Tixier R., Devaguptapu R., Mobasher B., (1997), The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures, *Cement and Concrete Research*, **10**, (27), 1569 –1580.
71. United States Geological Survey, (2009), USGS, consultada 29/07/09, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2009-coppe.pdf>
72. Valdés Curiel A., (2008), Aplicación de escorias de hierro y cobre para remover compuestos fenólicos presentes en agua, Facultad de química, [Tesis], UNAM, México.
73. Van Nguyen N., Lee J., Kumar J. M., Yoo K., Jeong J., (2009), Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin, *Hydrometallurgy*, **97**, 237-242.
74. Vázquez G., Antorrena G., González J., Doval M.D., (1994), Adsorption of heavy metal ions by chemically modified pinus pinaster bark, *Bioresource technology*, **48**, 251-255.
75. Xian W., Qing-Sheng C., (2006), Steel slag as an iron fertilizer for corn growth and soil improvement in a pot experiment, *Pedosphere*, **16**, (4), 519-524.
76. Xue Y., Hou H., Zhu S., (2009), Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 391-40.

Anexo 1

Diseño de experimentos

Un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables (A, B, ..., n) de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida y .

Uno de los objetivos del experimento puede ser el determinar cuáles son las variables o factores que tienen mayor influencia sobre la respuesta y .

Al enfoque general para planear y llevar a cabo el experimento se le llama estrategia de experimentación. El enfoque correcto para trabajar con varios factores es conducir un experimento factorial. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de uno a la vez.

Este diseño experimental permitirá al experimentador investigar los efectos individuales (o los efectos principales) de cada factor y determinar si existe alguna interacción entre los factores.

Hay una interacción cuando uno de los factores no produce el mismo efecto en la respuesta con niveles diferentes de otro factor. La magnitud del efecto de la interacción es la diferencia promedio de estos dos efectos de AB.

En cualquier diseño factorial se usan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores.

En general si hay k factores, cada uno con dos niveles, el diseño factorial requerirá 2^k corridas. Un diseño factorial 2^4 investiga cuatro factores y requerirá 16 corridas.

Una representación con un modelo de regresión del experimento factorial puede escribirse como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon$$

Donde y es la respuesta, las β son parámetros cuyos valores deben determinarse, x_1 es una variable que representa al factor A, x_2 es una variable que representa al factor B, y ε es un término del error aleatorio. Las variables x_1 y x_2 se definen en una escala codificada de -1 a +1 (los niveles bajo y alto de A y B), y $x_1 x_2$ representa la interacción entre x_1 y x_2 .

En general, y puede relacionarse con k variables, de modo que:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Las estimaciones de los parámetros en este modelo de regresión resultan estar relacionados con las estimaciones de los efectos.

Las estimaciones de los parámetros obtenidas de esta manera para el diseño factorial en el que todos los factores tienen dos niveles (- y +) resultan ser estimaciones de mínimos cuadrados.

La representación gráfica tridimensional de este modelo se llama gráfica de superficie de respuesta. Una interacción es una forma de curvatura en el modelo de superficie de respuesta.

Cualquier problema experimental incluye dos aspectos: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos. El método de análisis depende directamente del diseño empleado.

Para este diseño se utilizó un análisis de varianza, el procedimiento de prueba suele resumirse en una tabla del análisis de varianza, como se muestra a continuación:

Tabla A.1.1. Análisis de varianza (ANOVA)

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F ₀
A	SS _A	a-1	MS _A = SS _A /a-1	F ₀ = MS _A /MS _E
B	SS _B	b-1	MS _B = SS _B /b-1	= MS _B /MS _E
.
.
.
K	SS _K	1	MS _K	MS _K /MS _E
AB	SS _{AB}	1	MS _{AB} =SS _{AB} /(a-1)(b-1)	=MS _{AB} /MS _E
AC	SS _{AC}	1	MS _{AC}	MS _{AC} /MS _E
.
.
.
JK	SS _{JK}	1	MS _{JK}	MS _{JK} /MS _E
Error	SS _E	2 ^k (n-1)	MS _E =SS _E /ab...k(n-1)	
Total	SS _T	n2 ^k -1		

Es necesario un mínimo de dos réplicas (n≥2) para determinar una suma de cuadrados debida al error.

a son los niveles del factor A, b son los niveles del factor B, etc., en este caso a y b...k = 2.

Las sumas de cuadrados se calculan de la siguiente manera:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abn} \quad \text{E. A.1.1}$$

$$SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_i^2 - \frac{y^2}{abn} \quad \text{E. A.1.2}$$

$$SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_j^2 - \frac{y^2}{abn} \quad \text{E. A.1.3}$$

⋮

De manera semejante para cada factor

$$SS_{\text{interacc}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij}^2 - \frac{y^2}{abn} - SS_A - SS_B \quad \text{E. A.1.4}$$

Y de manera semejante para cada interacción dependiendo del número de factores.

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{\text{interacc}} \quad \text{E. A.1.5}$$

Estas ecuaciones pueden ampliarse para el caso de K factores.

Para probar la significación de los efectos principales y su interacción se divide el cuadrado medio correspondiente entre el cuadrado medio del error, cada uno de los cocientes se distribuyen como F con a-1, b-1, etc., y (a-1)(b-1), etc., grados de

libertad en el numerador, respectivamente, y $ab(n-1)$ grados de libertad en el denominador, y la región crítica sería la cola superior de la distribución F. Si $F_0 > F$, el efecto será significativo.

El valor P puede considerarse como el menor nivel α (probabilidad de error) en el que los datos son significativos.

Técnicas analíticas

* Difracción de rayos X

Descubiertos por Roentgen en 1895 quien los llamó X por no saber como designarlos, para 1912 Laue descubre la difracción de estos rayos por los cristales y finalmente Bragg encuentra una ecuación sencilla para la difracción de los rayos X.

Estos rayos, pertenecen a una parte del espectro electromagnético situados entre los rayos UV y los rayos gamma, teniendo un intervalo de longitud de onda que va de 0.1 a 100 Å y se caracterizan por ser ondas o fotones de alta energía.

Los rayos X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Para producirlos, se usa generalmente un filamento de tungsteno (cátodo) como fuente de electrones los cuales son acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial de unos 50 kV, y con una intensidad de corriente de 20 mA. Desde el filamento incandescente (cátodo-cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía.

El electrón que llega desprende un electrón de la capa interna, dejando al átomo en estado inestable y altamente energético. Los electrones del cobre que están en las capas más externas cubren el hueco y la transferencia de un electrón reduce el

estado energético, lo cual provoca el desprendimiento de fotones de alta energía (rayos X), los cuales son conducidos por colimadores y filtros hasta la muestra. Estos rayos X tienen por tanto una longitud de onda concreta y se conocen con el nombre de radiación característica. La radiación característica más importante es la llamada línea $K\alpha$, donde los electrones caen a la capa más interior del átomo.

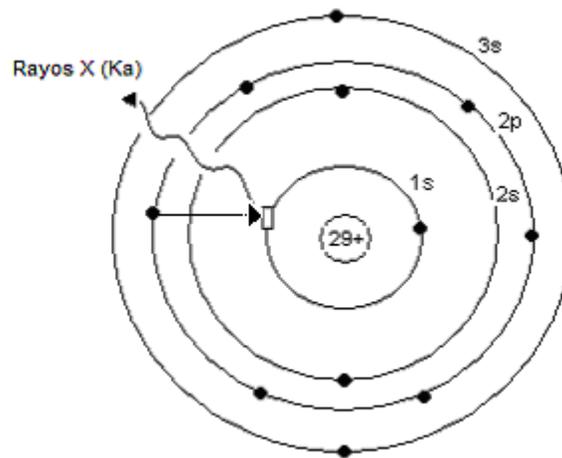


Figura A1.1 Representación esquemática de la generación de rayos X a nivel atómico.

Es importante notar que solo una pequeña parte de ésta energía se transforma en radiación X y el resto se disipa en el ánodo en forma de calor, por lo que los tubos de rayos X deben estar muy refrigerados.

Los rayos X pueden difractarse de acuerdo con la ley de Bragg al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que si en los cristales hay un ordenamiento periódico de los átomos que lo componen, es posible suponer planos de átomos adyacentes unos de otros los cuales actúan como espejos semitransparentes que difractan los rayos incidentes.

La ley de Bragg dice: $n\lambda = 2d\sin\theta$, donde n = un número entero, y λ es el valor de la longitud de onda que incide sobre la muestra y que es constante, d es la distancia que existe entre cada uno de los planos dentro del arreglo cristalino que presenta la muestra y que le es característico y por último θ representa el ángulo con el que incide y se refleja λ sobre la muestra.

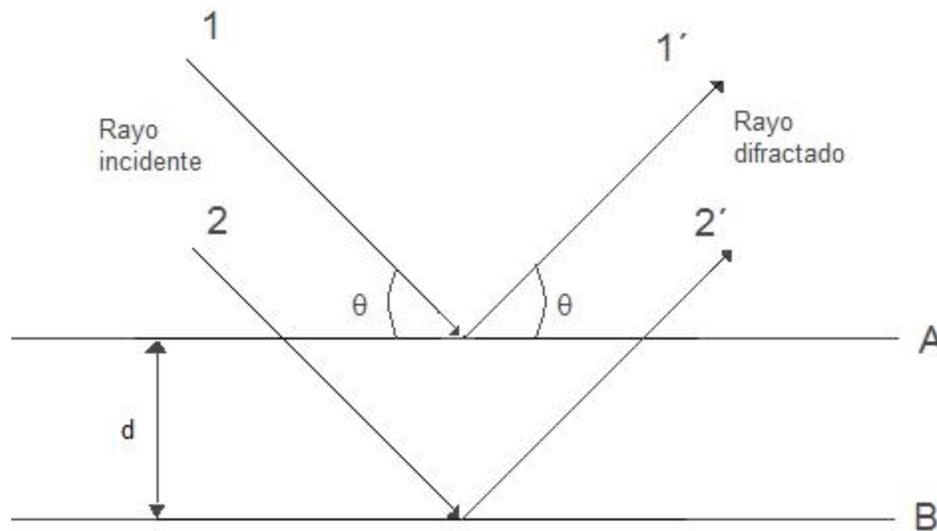


Figura A1.2 Ley de Bragg

Para que se pueda observar el fenómeno de difracción, es necesario que los haces 11' y 22' se encuentren en fase, ya que de lo contrario, las difracciones se anularían unas a otras.

* Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica, es un método analítico instrumental no destructivo, que permite conocer la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas. El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento fundamental para el estudio de la morfología y el tamaño de los materiales. Usa un filamento emisor para producir electrones, el cual es una pieza de alambre hecho generalmente de tungsteno y funciona como cátodo. Un voltaje es aplicado al filamento, causando que éste se caliente, de manera que no solo proporciona luz, sino también electrones. La carga de electrones es producida en la parte superior del microscopio. El ánodo, positivo, provoca fuerzas potencialmente atractivas para los electrones, lo que origina que éstos se aceleren hacia el ánodo, de manera que bajan por la columna hacia la muestra. El haz de electrones pasa a

través de un conjunto de lentes magnéticas las cuales enfocan y dirigen el haz hacia la muestra. Una vez que este haz de electrones golpea a la muestra, otros electrones llamados retrodispersados o secundarios son expulsados de la muestra. Los detectores colectan a estos electrones secundarios y los convierten en una señal eléctrica, la cual es enviada a una pantalla, produciendo una imagen clara de la muestra.

Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)

Cuando un haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido entra en contacto con la superficie de una muestra, una de las señales emitidas son los rayos-X, mediante la colección y análisis de las energías de esos rayos-X, se puede formar un espectro de energía. La posición de los picos, a lo largo de la escala de energía, permite identificar a los elementos presentes en la muestra, mientras que las áreas integrales de los picos pueden darnos los porcentajes de concentración de cada uno de estos elementos.

* Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo

En la espectroscopía atómica de emisión, la muestra líquida se aspira hacia una flama donde se atomiza. Algunos de los átomos en la flama son promovidos a estados electrónicos excitados por colisión con otros átomos. Los átomos excitados emiten su radiación característica al regresar a su estado basal. En la espectroscopía atómica de emisión, la intensidad de la emisión de un elemento a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

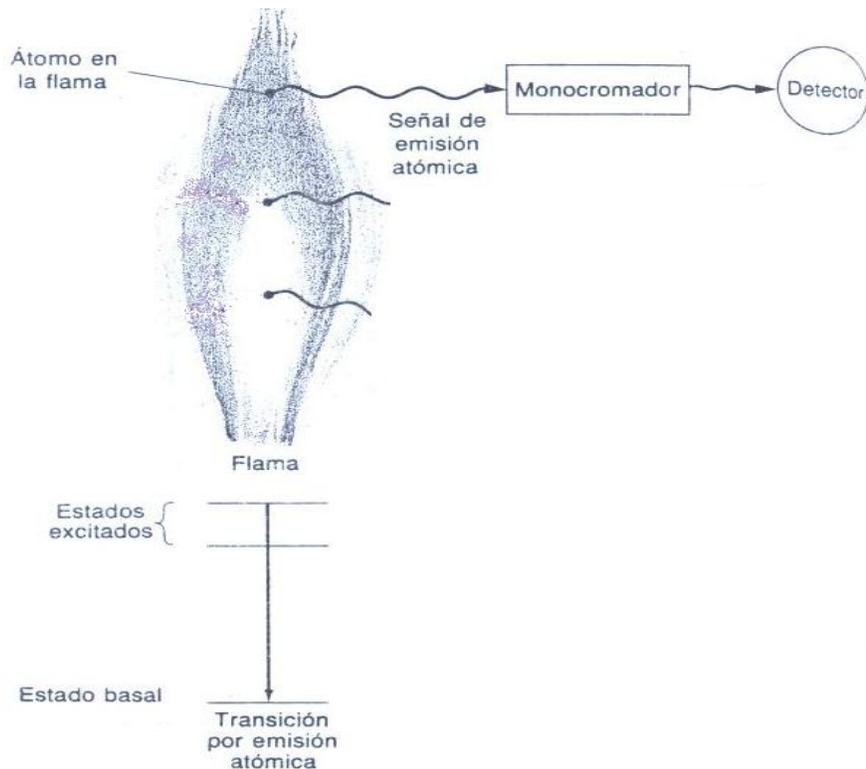


Figura A1.3. Esquema de la emisión atómica en la flama

En la mayoría de los espectrofotómetros atómicos se usa un mechero de premezcla en el cual la muestra líquida, el oxidante y el combustible se reúnen antes de su introducción en la flama. La muestra en solución (la cual no necesariamente debe ser acuosa) es aspirada hacia el nebulizador por el flujo rápido del oxidante (por lo común aire). El líquido se divide en un fino aerosol al salir de la punta del nebulizador. El aerosol se dirige a gran velocidad contra una esfera de vidrio, sobre la cual las gotas se dividen en partículas más pequeñas. La formación de partículas obtenida de esta manera se denomina nebulización. Sólo una neblina muy fina que contiene aproximadamente el 5% de la muestra inicial alcanza la flama.

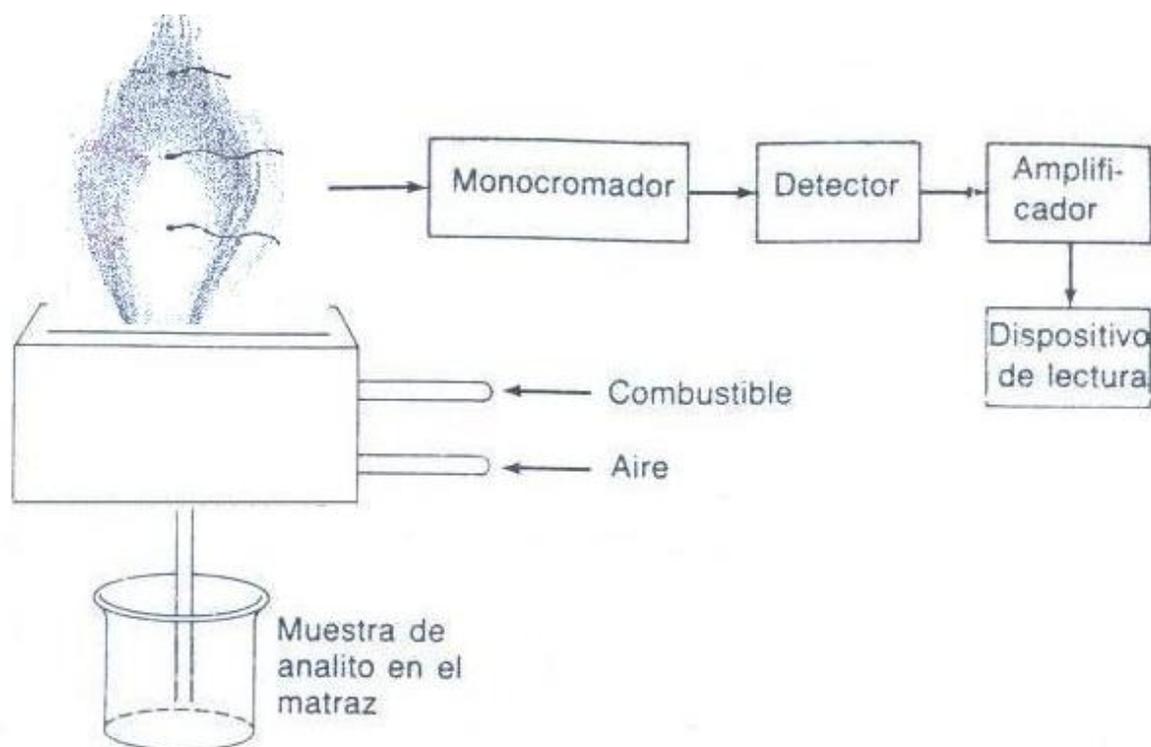


Figura A1.4. Esquema general de un espectrómetro de emisión atómica

El plasma de acoplamiento inductivo es un tipo de flama que alcanza temperaturas mucho más altas que las de las flamas de combustión ordinarias, y es útil para la espectroscopía de emisión. Su alta temperatura y gran estabilidad eliminan muchas interferencias y fuentes de error que se tienen con las flamas ordinarias.

Una bobina de inducción de radiofrecuencia con dos espiras se coloca alrededor de la parte superior de la antorcha de cuarzo. Argón de alta pureza alimenta el plasma a través de un conducto de entrada. La chispa de una bobina de Tesla se utiliza para ionizar el gas Ar. El campo de radiofrecuencia de gran potencia (27MHz) que oscila alrededor de la bobina de carga acelera inmediatamente los iones Ar^+ . Los iones acelerados transfieren energía a todo el gas mediante las colisiones entre los átomos. Una vez que el proceso se ha iniciado, los iones absorben del campo eléctrico la energía suficiente para mantener el plasma a una temperatura de 6000 a 10,000 K. Es tal el calor que la antorcha de cuarzo debe

protegerse con un flujo de gas argón como refrigerante que fluye alrededor del borde externo de la antorcha.

La mayoría de los elementos se ionizan al estado +1 en el plasma, y la emisión de los iones excitados es la señal analítica.

La mezcla puede introducirse en el plasma por medio de un nebulizador ordinario.

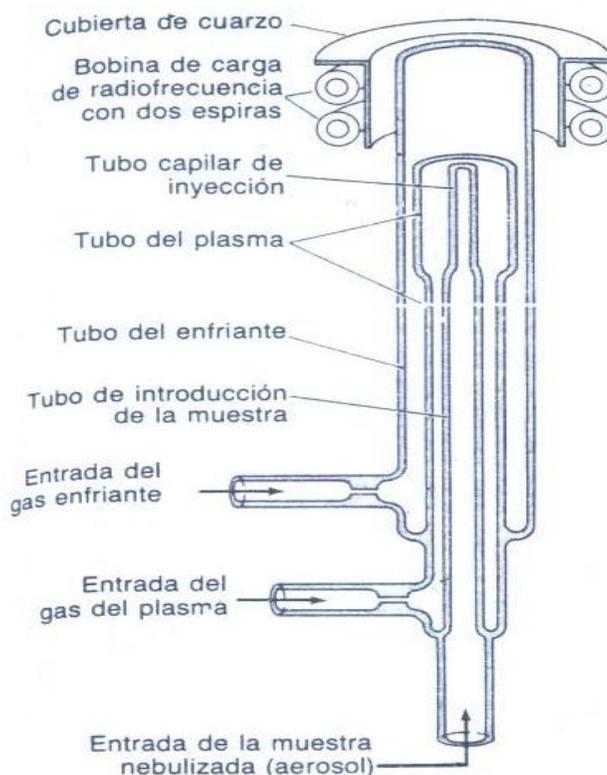


Figura A1.5. Diagrama de una antorcha para plasma de acoplamiento inductivo.

La siguiente tabla presenta los límites de detección del equipo utilizado para este análisis, así como las longitudes de onda a las cuales se detectan los elementos.

Tabla A.1.2. Límites de detección de los elementos en el equipo de ICP- AES

Elemento	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Se
Límite de detección (mg/L)	0.04	0.01	0.01	0.11	0.06	0.02
Longitud de onda (nm)	189	455.4	226.5	283.5	220.3	196

* Adsorción física de nitrógeno – Isoterma BET para determinar área superficial

La isoterma para el estudio de adsorción física en multicapas se debe a Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller, y se denomina isoterma BET.

Fue derivada equilibrando las velocidades de adsorción y condensación de las diversas capas, e incluye la suposición de que hay una entalpía de adsorción para la primera capa y que la entalpía de licuefacción es aplicable a la segunda capa y a las posteriores.

La forma de expresar la ecuación de la isoterma BET es:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_0} + \frac{(c-1)z}{cV_0} \quad \text{E. A.1.6}$$

$z=p/p^*$; p^* es la presión de vapor de saturación

c = constante de equilibrio para la adsorción

V = Volumen total de sustancia adsorbida a la presión p ,

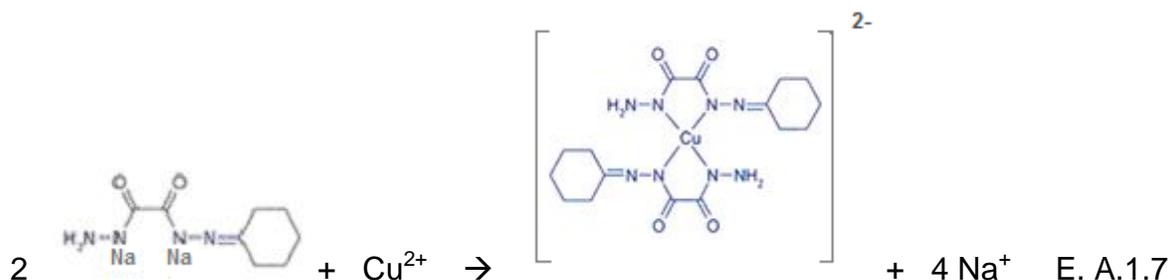
V_0 = volumen de monocapa

Por lo que se puede obtener $(c-1)/cV_0$ a partir de la pendiente de una representación de la expresión de la izquierda en función de z , y cV_0 se puede obtener a partir de la intersección en $z=0$, combinando luego los resultados para dar c y V_0 .

En condiciones estándar de temperatura y presión, 1 mol ocupa 22.4L = 22400 cm³, 1 mol = 6.022*10²³ moléculas y 1 molécula de N₂ ocupa 1.62*10⁻¹⁹m².

Cuantificación de Cu²⁺

Para la determinación de Cobre (II) presente en el agua al inicio y después del tratamiento con escoria se utilizó una técnica espectrofotométrica. Esta técnica consiste en la formación de un complejo azul entre el ion Cu²⁺ y cuprizona en medio amoniacal.



La concentración de cobre es proporcional a la cantidad de complejo formado, es decir, es proporcional a la coloración azul. Una coloración más intensa indica mayor concentración de cobre.

Para poder emplear la técnica es necesario contar con una curva de calibración.

La curva fue construida a partir de soluciones de cobre de concentración variable que se encontrara dentro del intervalo de detección del kit utilizado.

Las disoluciones fueron: Conc (mg/L): 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 5.5

Se toman 5 ml de cada disolución, se le determina el pH que debe encontrarse entre 4 y 10. Se agrega el reactivo 1 del kit (sal de amonio para mantener el pH y

evitar que se protone la cuprizona), se agita hasta disolución completa, se agregan 5 gotas del reactivo 2 del kit (cuprizona), se deja un tiempo de reacción de 5 minutos y se lee la absorbancia en el espectrofotómetro Hach DR/40000 a 605nm.

De este gráfico se obtiene la ecuación: $Abs = 0.233 \text{ conc.} + 0.0388$

Para determinar la concentración se despeja este término, encontrando que:

$$\text{Conc.} = \frac{Abs - 0.0388}{0.233}$$

La curva de calibración obtenida para determinar concentración del ion Cu^{2+} se muestra a continuación.

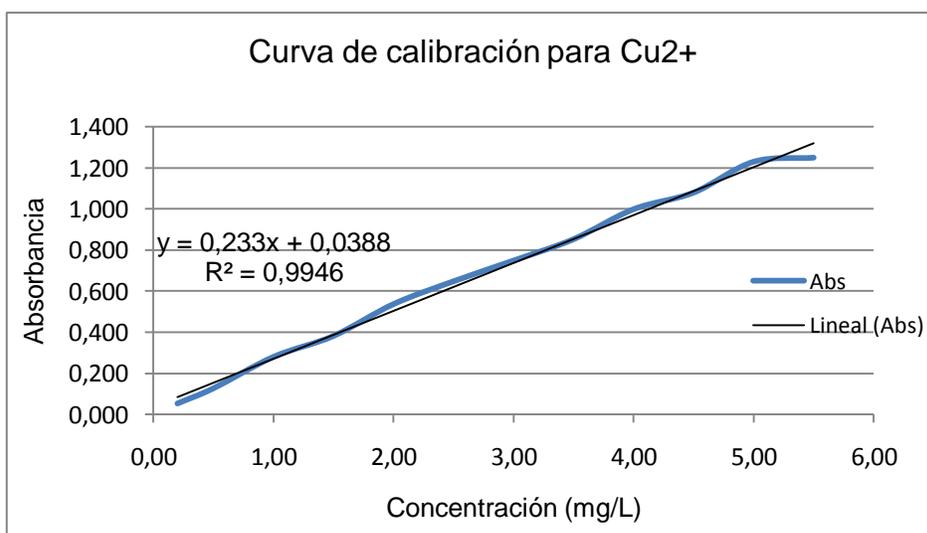


Figura A1.6. Curva de calibración para determinar Cobre (II).

La espectrofotometría se refiere al uso de la luz para medir las concentraciones de sustancias químicas.

Una muestra de espesor b puede absorber una fracción de luz incidente P_0 , de manera que el potencial radiante del haz emergente P sea menor a P_0 .

La absorbancia se define como: $A = \log \frac{P_0}{P}$

La importancia de la absorbancia radica en que es directamente proporcional a la concentración de especie adsorbente en la muestra:

$$A = \epsilon bc \qquad \text{Ley de Lambert – Beer}$$

c = concentración

b = longitud del trayecto óptico (cm)

ϵ = adsortividad molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) Propiedad característica de las sustancias que indica cuánta luz se absorbe a una longitud de onda dada.

Bajo ciertas condiciones ϵ y b pueden ser consideradas constantes. De este modo existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración.

Anexo 2

Resultados de las pruebas de adsorción

Tabla A2.1 Resultados obtenidos en los experimentos después del tratamiento con escorias.

<i>Exp</i>	<i>TAMAÑO PARTÍCUL A (mm)</i>	<i>pH</i>	<i>TIEMPO DE CONTACT O (h)</i>	<i>DOSIS ESCORIA (g/L)</i>	<i>Conc. Blanco (mg/L)</i>	<i>Conc. final prom (mg/L)</i>
S1	2	5	8	10	41.44	40.47
S2	2	5	8	1	38.59	38.22
S3	2	5	1	10	39.08	45.14
S4	2	5	1	1	41.44	39.35
S5	2	3	8	10	40.42	41.33
S6	2	3	8	1	38.55	27.81
S7	2	3	1	10	38.55	35.86
S8	2	3	1	1	40.79	38.92
S9	0.075	5	8	10	38.59	36.66
S10	0.075	5	8	1	41.44	42.24
S11	0.075	5	1	10	41.44	38.48
S12	0.075	5	1	1	39.08	38.86
S13	0.075	3	8	10	38.55	30.28
S14	0.075	3	8	1	40.42	43.21
S15	0.075	3	1	10	40.79	40.097
S16	0.075	3	1	1	38.55	31.46

Anexo 3

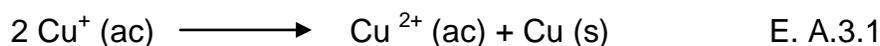
Generalidades del cobre

El cobre, es un metal de transición de color rojizo y brillo metálico que, junto con la plata posee la conductividad eléctrica y térmica más elevada. Gracias a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el tercer material más utilizado en el mundo, por detrás del acero y el aluminio para fabricar cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos, láminas e hilos muy delgados y finos. Es un metal blando, con un índice de dureza 3 en la escala de Mohs.

Posee una estructura de empaque cúbico compacto, en la cual cada átomo de cobre esta en contacto con otros 12 átomos de cobre. (Brown, 1998)

Es un material abundante en la naturaleza; tiene un precio asequible, es resistente a la corrosión y oxidación. En la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1.

En solución acuosa, exhibe dos estados de oxidación, +1 y +2. El ion Cu^+ se desproporciona con facilidad:



A causa de esta reacción y debido a que el cobre (I) se oxida fácilmente a cobre (II) en casi todas las condiciones en solución, el estado de oxidación +2 es el más común. (Brown, 1998)

Expuesto largo tiempo al aire húmedo, forma una capa adherente e impermeable de carbonato cúprico (CuCO_3) de color verde y venenoso.

El cobre también forma parte de una cantidad muy elevada de aleaciones que generalmente presentan mejores propiedades mecánicas, aunque tienen una

conductividad eléctrica menor. Las más importantes son conocidas con el nombre de bronce y latones, empleados para hacer objetos tan diversos como monedas, campanas, estatuas, etc. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

El cobre posee un importante papel biológico en el proceso de fotosíntesis de las plantas. Contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunológico y huesos y por tanto es un oligoelemento esencial para la vida humana. Nuestra dieta diaria incluye normalmente de 2 a 5 mg de cobre. Los compuestos de cobre no son tóxicos en general para los seres humanos, excepto en grandes cantidades. (Brown, 1998)

El cobre se encuentra en una gran cantidad de alimentos habituales de la dieta tales como ostras, mariscos, legumbres, vísceras y nueces entre otros, además del agua potable y por lo tanto es muy raro que se produzca una deficiencia de cobre en el organismo.

Sin embargo niveles altos de este elemento en el organismo pueden ser dañinos para la salud. La inhalación de niveles altos de cobre puede producir irritación de las vías respiratorias. La ingestión de niveles altos de cobre puede producir náuseas, vómitos y diarrea. Un exceso de cobre en la sangre puede dañar el hígado y los riñones, e incluso causar la muerte. El valor límite tolerado es de 0,2 mg/m³ para el humo y 1 mg/m³ para el polvo y la niebla.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en su Guía de la calidad del agua potable así como la NOM-127- SSA1-1994, recomienda un nivel máximo de 2 mg/l. El agua con concentraciones de cobre superiores a 1 mg/L puede presentar un sabor metálico desagradable. La NOM-001-SEMARNAT-1996 establece un nivel máximo de 4 a 6 mg/L en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Metalurgia

Un gran número de procesos metalúrgicos utilizan altas temperaturas para modificar químicamente el mineral y después reducirlo al metal libre. El uso de calor para alterar o reducir el mineral se llama pirometalurgia.

La calcinación es el calentamiento de una mena para provocar su descomposición y la eliminación de un producto volátil.

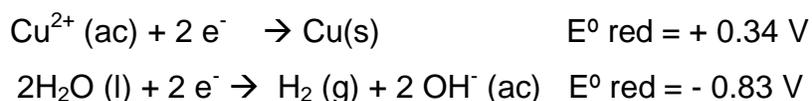
La tostación es un tratamiento térmico que causa reacciones químicas entre la mena y atmósfera del horno. Este tratamiento puede conducir a una oxidación o una reducción y puede ir acompañado de calcinación.

La fundición es un proceso de fusión en el cual los materiales que se forman en el curso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. La fundición suele implicar una etapa de tostación en el mismo horno. Dos de los tipos importantes de capas que se forman en los hornos de fundición son el metal fundido y la escoria. El metal fundido puede consistir casi exclusivamente de un solo metal, o puede ser una solución de dos o más metales. El concentrado de cobre obtenido en la flotación se funde en presencia de oxígeno y de aire. En este proceso se remueve el azufre en forma de dióxido de azufre, mientras que el hierro se elimina en forma de escoria, debido a que se combina con sílice añadida. En este proceso se remueve parte de las pequeñas impurezas contenidas en el mineral, que se terminaran de remover por tratamiento electroquímico.

Las operaciones pirometalúrgicas pueden comprender no sólo la concentración y reducción de un mineral, sino además la refinación del metal.

La refinación es el tratamiento de un producto metálico crudo, relativamente impuro, de un proceso metalúrgico para mejorar su pureza y definir mejor su composición.

Ésta estrategia se puede emplear por que el cobre se oxida y se reduce con más facilidad que el agua. La facilidad relativa de reducción del Cu^{2+} y del H_2O se aprecia al comparar los potenciales estándar de reducción respectivos:



Las impurezas presentes en el ánodo de cobre comprenden plomo, cinc, níquel, arsénico, selenio, telurio y varios metales preciosos, que incluyen oro y plata. Las impurezas metálicas que son más activas que el cobre se oxidan fácilmente en el ánodo pero no se depositan en el cátodo porque sus potenciales de reducción respectivos son más negativos que el del Cu^{2+} . En cambio, los metales menos activos no se oxidan en el ánodo; se acumulan bajo el ánodo en forma de lodos que se recogen y se procesan para recuperar los metales valiosos. (Brown, 1998).