



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Aplicación de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Héctor Eduardo Cruz Torres

Directora de Tesis: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO

Presidente: Biol. María Eugenia Ibarra Hernández

Vocal: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Secretario: I.Q. Gonzalo Rafael Coello García

1er. Suplente: I.Q. Arturo Enrique Méndez Gutiérrez

2do. Suplente: M. en C. Esteban Minor Pérez

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ingeniería, Edificio 5,

Laboratorio de Bio- procesos e Ingeniería Ambiental

Directora de Tesis:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Sustentante:

Héctor Eduardo Cruz Torres



Dedicatorias

A todas aquellas personas que con su amor, apoyo, compañía y preocupación han estado a mi lado a lo largo de mi vida. A las personas que siempre han estado ahí, a las que a veces se van pero regresan, a las que alguna vez estuvieron y a las que se fueron solo en cuerpo pero el alma sigue aquí.

También a aquellas personas quienes me hicieron las cosas difíciles ya que de no haberlas conocido no sería lo que ahora soy.



Agradecimientos

*A mi **Virgencita de Guadalupe** por darme serenidad en los momentos de desesperación*

*A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme formar parte de la máxima casa de estudios*

*A la **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza** por formarme profesionalmente dentro de sus instalaciones*

*A mi **directora de tesis** Dra. Rosa María Ramírez Zamora por darme la oportunidad de trabajar con usted*

*A mis **sinodales**: Biol. María Eugenia Ibarra Hernández, I.Q. Gonzalo Rafael Coello García, I.Q. Arturo Enrique Méndez Gutiérrez, M. en C. Esteban Minor Pérez; les agradezco sus correcciones, su tiempo y sus valiosas aportaciones a mi tesis.*

*A mi **mamá** Por ser uno de los pilares de mi vida, por luchar contra todo y contra todos para conseguir lo que deseas ¡Gracias!*

*A mi **papá**, por enseñarme que las cosas tienen más de una perspectiva desde donde mirarlas.*

*A mi hermana, por su ejemplo de fortaleza y perseverancia, por que me hace creer en lo increíble y me ayuda a dejar volar la imaginación ¡Gracias "**La Manis**"!*

*A mis **Abuelitos** Mará de los ángeles y José, por su preocupación por sus consejos y anécdotas, por hacerme saber que cuento con ellos, pero más que nada por su cariño.*

*A, mi novia por animarme cuando mi espíritu flaquea, por apoyarme, entenderme y aguantarme. ¡Gracias **Arce!***

*A toda mi **familia** por creer en mí y ver en mi futuro algo que quizá no se me hubiera cruzado por la cabeza. ¡Gracias por su preocupación!*

*A mis amigos, a los que quedan y a los que ya no, por dejarme conocer a personas tan interesantes que me han dejado compartir la vida con ellos [**Gaby, Luz, Ely, Sam, Haydee, Walter, Carolina, Víctor**].*



Todavía más...

Aquí algunas frases que han marcado mi vida...

¡Solo se aprende metiendo la pata!

Tanto laburo tan poca plata

*Y aun hay gente que nunca va a entender
porque...*

[Los Caligaris]

*Sé que lo imposible se puede lograr
Que la tristeza algún día se irá
y así será,
La vida cambia y cambiará
Sentirás que el alma vuela
Por cantar una vez más...*

[Diego Torres]

*Cuando amanece y miramos
que el sol aparece
el ave escapa del río y su vuelo emprende
Surgen las ganas de andar
el cielo azul conquistar
ir por el mundo diciendo
este universo es mío me lo he de llevar...*

[Armando Manzanero]

Con fé, lo imposible soñar

Al mal combatir sin temor

*Luchar sobre el miedo
invencible*

*En pie soportar e dolor...
[Maranatha]*

*Seguramente Dios me quiere
mucho*

*Por tanta cosa buen que me ha
dado*

*Si alguna vez me dio algún trago
amargo*

Fue para valorar el endulzao

[3 de copas]

*Más extendió las alas hacia el
cielo*

Y poco apoco fue ganando altura

Y los demás quedaron en el suelo

Guardando la cordura...

[Alberto Cortez]

El secreto de La Felicidad: amar lo que se tiene obligación de hacer

[Aldous Huxley]



Contenido

Capítulo 1	Introducción	12
1.1	Hipótesis	14
1.2	Objetivo general	14
1.3	Objetivos particulares	14
Capítulo 2	Marco teórico	15
2.1	Escorias	15
2.1.1	Definición	15
2.1.2	Clasificación de las escorias metalúrgicas	15
2.1.2.1	Clasificación según el proceso de metalurgia extractiva	16
2.1.2.2	Clasificación según la naturaleza ácida o básica de la escoria	16
2.1.3	Uso y aplicación de escorias metalúrgicas	16
2.1.4	Características fisicoquímicas de las escorias metalúrgicas	17
2.1.4.1	Legislación aplicable para el manejo y disposición de las escorias metalúrgicas	18
2.2	Proceso de Fenton	19
2.2.1	Tipos de procesos de Fenton	20
2.2.1.1	Proceso Fenton homogéneo	21
2.2.1.2	Proceso tipo Fenton en fase heterogénea con catalizadores de hierro soportados	21
2.2.1.3	Proceso de Fenton asistido con luz UV	22
2.3	Factores de influencia en el proceso de Fenton (Homogéneo y Heterogéneo)	23
2.3.1	Efecto del pH	23
2.3.2	Efecto de la luz UV y la luz visible	24
2.3.3	Tiempo de reacción	25
Capítulo 3	Metodología Experimental	26
3.1	Materiales y reactivos	27
3.2	Diseño experimental de las pruebas definitivas de oxidación de fenol	28
3.3	Sistema experimental	32
3.4	Técnica experimental de las pruebas de oxidación	33
3.5	Técnicas analíticas en la pruebas de adsorción y oxidación	35
Capítulo 4	Resultados	36



4.1	Pruebas exploratorias de oxidación de fenol	36
4.1.1	Análisis estadístico de resultados	41
4.2	Obtención del modelo matemático de degradación de fenol	45
4.3	Estimación de los valores teóricos óptimos	45
4.4	Pre Factibilidad Técnico-Económica: Matriz de decisión multicriterio (MDM)	48
Capítulo 5 Conclusiones		56
Referencias:		57
Anexo A Escorias metalúrgicas de cobre		63
Anexo B Procesos de Oxidación Avanzada (POA)		66
	Procesos no foto químicos de oxidación avanzada	67
	Ozonización en medio alcalino	67
	Ozono/ H ₂ O ₂	68
	Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	69
	Proceso de Fenton	69
	Procesos foto químicos	70
	Luz UV con peróxido de hidrógeno (UV/ H ₂ O ₂)	70
	Luz UV con ozono (UV/ O ₃)	71
	Fotocatálisis heterogénea	72
	Foto-Fenton	73
	Catalizador: hierro	74
	Oxidante: peróxido de hidrógeno	74
	Especie intermediaria radical [•] OH	75
	Fenton intensificado	75
	Proceso Fenton modificado con complejos	75
	Electro-Fenton	76
Anexo C Fenol		78
	Características físicas y químicas	78
	Usos y producción	79
	Aguas residuales con presencia de fenol	79
	Legislación	80
	Procesos de remoción de fenol	80
Anexo D. Técnicas analíticas		82
	Anexo D1 Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno	82



Anexo D2 Método colorimétrico; curva de calibración del peróxido	84
Anexo D3 Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.	85
Anexo D4 Determinación de la concentración de hierro en solución	86
Anexo D5 Curva de calibración del Fenol	87
Anexo D6 Determinación de la concentración residual de fenol	87
Anexo E. Resultados experimentales	88
Anexo E1 Pruebas preliminares de oxidación	88
Anexo E2 Matriz de experimentos aleatorizada	97
Anexo E3 Pruebas de oxidación	99
Anexo E3.1 Valores obtenidos experimentalmente para la remoción de fenol (concentraciones dadas en [mg/L]).	99
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas	106
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	107
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	108
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	109
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	110
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	111
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.	112
Anexo E3.3 Valores de hierro residual	113
Anexo E4 Remoción de Fenol (%)	114
Anexo E4.1 Valores reportados para la remoción de fenol	118
Anexo E5 Cálculo de costos para este estudio	119

Índice de tablas

Tabla 3-1 Valores reales y codificados de los factores evaluados en las pruebas de oxidación de fenol con el sistema tipo Fenton asistido con luz UV.	29
Tabla 3-2 Matriz de experimentos para las reacciones de oxidación	31
Tabla 4-1 Codificación de las pruebas exploratorias de oxidación de fenol en agua utilizando escorias de cobre, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV.	36
Tabla 4-2 Constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden y porcentajes máximos de degradación de fenol para las pruebas exploratorias de oxidación con escorias, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV.	40



Tabla 4-3a Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentracion inicial de fenol 50mg/L 41

Tabla 4-3b Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentracion inicial de fenol 100mg/L 42

Tabla 4-3c Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentracion inicial de fenol 150mg/L 42

Tabla 4-4 Valores óptimos calculados de las variables para la obtención de la máxima remoción de fenol 47

Índice de figuras

Figura 3.1 Metodología general de las pruebas de oxidación avanzada de fenol con el sistema escorias-H₂O₂-luz solar 26

Figura 3.2 Foto-reactor utilizado en las pruebas de oxidación 32

Figura 4.1 Cinéticas de degradación de fenol para las pruebas exploratorias de oxidación con escorias, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV. 37

Figura 4.2 Linealización, aplicando un modelo de primer orden, de las cinéticas de degradación de fenol 38

Figura 4.3 Gráfico de Pareto estandarizado para la remoción de fenol. Concentracion inicial de fenol 50 mg/L 43

Figura 4.4 Gráfica de superficie de respuesta de la remoción de fenol en función de dosis de escoria y de tiempo de irradiación de luz UV-..... 46



Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo general evaluar el desempeño de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) en fase heterogénea y asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua. Y como objetivos particulares, establecer la influencia de tres variables (dosis de escoria, relación molar $Fe_{escoria}/H_2O_2$ y tiempo de contacto con luz UV) de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre H_2O_2) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua, con base en pruebas en laboratorio utilizando un diseño factorial 3^k ; estimar los valores óptimos teóricos de las variables evaluadas (dosis de escorias, relación molar $Fe_{escoria}/H_2O_2$ y concentración inicial de fenol) para la máxima remoción de fenol; evaluar las condiciones técnico económicas, con base en una matriz de decisión multi criterio, para la remoción de fenol en agua aplicando un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre- H_2O_2) asistido con luz UV.

En el capítulo 1 se describe la problemática de la generación y almacenamiento de escorias, se presenta también el objetivo general y se listan los objetivos particulares planteados para este trabajo.

En el capítulo 2 se resume la información encontrada en fuentes bibliográficas sobre su clasificación y procesos de generación de las escorias, sus características fisicoquímicas, el uso de las mismas, además se presentan características, tipos y aplicaciones del proceso de Fenton.

En el capítulo 3 se presenta la metodología experimental que fue seguida a lo largo del trabajo, la cual se realizó a nivel de laboratorio y se dividió en cuatro etapas principales. La primera etapa fue la realización de pruebas exploratorias de oxidación para definir el intervalo de valores de las variables a evaluar en el diseño de experimentos del proceso remoción de fenol, aplicando el sistema de oxidación avanzada tipo Fenton (escoria de un complejo metalúrgico de cobre y peróxido de hidrógeno, ESC/H_2O_2); la segunda etapa fue la realización de pruebas definitivas de oxidación avanzada tipo Fenton con el sistema ESC/H_2O_2 asistido con luz UV, siguiendo un diseño experimental, para evaluar la influencia de cuatro variables en la remoción de fenol: dosis de escoria, relación molar



$Fe_{\text{ESCORIAS}}/H_2O_2$, concentración inicial de fenol y tiempo de contacto. La tercera etapa fue el análisis estadístico de resultados y la obtención del modelo matemático, para estimar los valores óptimos de las variables evaluadas para la máxima remoción de fenol, aplicando un sistema tipo Fenton (ESC/H_2O_2) asistido con luz UV. Finalmente, se elaboró una matriz de decisiones multi criterio, para identificar el mejor proceso desde los puntos de vista técnico y económico.

En el capítulo 4 los resultados de las pruebas experimentales son presentados y discutidos. El análisis estadístico de resultados, con ayuda del paquete computacional *Stat Graphics*, se demostró su validez por un análisis de varianza y los valores que optimizan la oxidación del fenol utilizando el sistema son: 60 minutos de tiempo de contacto, dosis inicial de escoria: 0.773 [g/L], Relación molar [$Fe_{\text{ESCORIA}}/H_2O_2$]: 0.429, para una concentración inicial de fenol de 50 [mg/L], consiguiendo una oxidación del 100%

En el Capítulo 5 “Conclusiones”, con base en una estimación de la prefactibilidad basada en las condiciones experimentales óptimas calculadas en este trabajo, para una concentración inicial de 50 mg/L, se determinó que el sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV, presentó la mejor prefactibilidad para la remoción de fenol en agua, y sin tener generación de lodos, en comparación al sistema de escorias-peróxido de hidrógeno (sin luz) aplicado en otros dos trabajos reportados.



Capítulo 1 Introducción

Las escorias son un subproducto de la industria minera; son extraídas de los hornos de fundición y se componen de una combinación de óxidos de Ca, Si, Al entre otros [CANACERO, 2008].

El presente trabajo responde a la necesidad que hay de realizar trabajos de investigación que permitan evaluar el uso de los subproductos de la industria minera, para atacar el problema de la generación, manejo y confinamiento a gran escala de estos materiales.

Las escorias han sido valoradas y aprovechadas, en el campo de la ingeniería ambiental, para acondicionamiento de suelos (recuperación de suelos sulfato-ácidos), lecho filtrante en tratamientos de agua y recientemente su uso como catalizador que ayuda a la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, el estudio de la capacidad de la escoria para remover compuestos orgánicos se encuentra poco explorado [Arias *et al.*, 2004; Forschung, 2000].

Las escorias se pueden considerar como una opción viable para catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo y remover contaminantes del agua. Se presume que el mecanismo que se sigue para la degradación de contaminantes utilizando a las escorias, es similar al de la proceso de Fenton en fase heterogénea [Yuan-Shen, 1999; Arias, 2008; Cha *et al.*, 2006].

El proceso de Fenton es un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) ampliamente utilizado en el campo de la Ingeniería Ambiental para el tratamiento de aguas residuales. Se caracteriza por ser un proceso no selectivo, el cual consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) producidos por la interacción de un agente oxidante (H_2O_2) y un catalizador (metales de transición como el Fe, Mn, Mg, Cu). El proceso de Fenton puede llevarse a cabo en fase homogénea utilizando soluciones de Fe (II) y Fe (III) tipo Fenton y en heterogénea con catalizadores de hierro soportados en C-Nafion, zeolitas HY, resinas [Feng *et al.*, 2003; Gummy *et al.*, 2005; Parra *et al.*, 2003]. El uso de una fuente alternativa de hierro (sales de hierro o hierro metálico) que se encontrara disponible en grandes cantidades para obtención de Fe (II y III), con el objetivo de descomponer catalíticamente



peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, representaría una disminución en los costos de este POA. Esta característica la cumplen las escorias, por lo que se pueden considerar como una alternativa viable [Bishop *et al.*, 1968; Feng *et al.*, 2003, Gumy *et al.*, 2005, Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995, Esplugas *et. al.*, 2002].

El fenol se utilizará en este trabajo de tesis como contaminante en las pruebas de oxidación debido a que ha servido como molécula modelo en varios estudios para evaluar el proceso de Fenton (Esplugas *et al.*, 2002; Xiao-Yan *et al.*, 2005; Liotta *et al.*, 2009; Valdés, 2008; Huanosta, 2009). El fenol se caracteriza por ser una sustancia medianamente recalcitrante ampliamente empleada en la industria farmacéutica y la industria de pinturas entre otras [Merck, 2001]. Esta sustancia representa un alto riesgo para la salud humana debido a su mediana toxicidad (dosis letal = 50 mg/Kg) y mediana persistencia [Entezari y Petrier, 2004].



1.1 Hipótesis

Si las escorias de complejos metalúrgicos de cobre presentan fases de hierro catalíticamente fotoactivas para descomponer el peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, entonces al acoplar estos materiales con H_2O_2 y luz UV (sistema tipo Fenton asistido con luz UV) se tendrán eficiencias de degradación de fenol, a pH cercano al neutro y sin generar lodos, similares al proceso fotoFenton en fase homogénea.

1.2 Objetivo general

Determinar la eficiencia de un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre- H_2O_2) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua.

1.3 Objetivos particulares

- Establecer la influencia de tres variables (dosis de escoria, relación molar $Fe_{escoria}/H_2O_2$ y tiempo de contacto con luz UV) en un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre H_2O_2) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua, con base en pruebas en laboratorio utilizando un diseño factorial 3^k .
- Estimar los valores óptimos teóricos de las variables evaluadas (dosis de escorias, relación molar $Fe_{escoria}/H_2O_2$ y concentración inicial de fenol) para la máxima remoción de fenol.
- Evaluar las condiciones técnico económicas, con base en una matriz de decisión multi criterio, para la remoción de fenol en agua aplicando un sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre- H_2O_2) asistido con luz UV.



Capítulo 2 Marco teórico

2.1 Escorias

2.1.1 Definición

Las escorias son un subproducto que se genera en los procesos metalúrgicos de obtención y purificación de metales, contienen sustancias en calidad y cantidad no recuperables o valorables de un mineral que inevitablemente estará en cualquier operación que involucre sistemas fundidos. Es una mezcla de óxidos metálicos (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) con pequeñas proporciones de algunos de los siguientes compuestos: sulfuros, fluoruros, fosfatos, carburos, boratos o nitratos. Las escorias se forman en el horno de fundición, por la reacción química de un fundente con la mena de un mineral, la ceniza de un combustible o las impurezas oxidadas durante la refinación de un metal. Una vez frías, las escorias tienen la apariencia de un agregado rugoso de origen mineral. [CANACERO, 2008; SEMARNAT – CANACERO, 2003; Huanosta, 2009; Ballester *et al.*, 2003].

Las escorias cumplen diversas funciones, en el proceso de refinado de metales [Huanosta, 2009]:

- a) Son empleadas como un medio para regular la composición de la masa metálica
- b) Se aprovechan para regular la temperatura de fusión en el horno
- c) Las características de fusibilidad, actividad química, poder disolvente y baja densidad de las escorias, son aprovechadas para eliminar del horno impurezas presentes en la carga.
- d) La escoria, en el alto horno, es usada para eliminar el azufre del producto final.

2.1.2 Clasificación de las escorias metalúrgicas

Las escorias pueden ser clasificadas de acuerdo a las características del proceso de metalurgia del que son extraídas o bien sus características químicas como la naturaleza ácida o básica de la escoria [Ballester *et al.*, 2003].



2.1.2.1 Clasificación según el proceso de metalurgia extractiva

Las escorias pueden ser clasificadas en siderurgia y metalurgia no férrea. Se entiende por siderurgia la rama de la metalurgia que trata del hierro y de sus aleaciones. Las escorias siderúrgicas se distinguen en: las generadas en proceso primario de recuperación de un metal para la obtención de hierro fundido o arrabio y las generadas en procesos secundarios como las que se obtienen al producir acero. En cambio la metalurgia no férrea se refiere a la extracción y refinado de metales como cobre y sus aleaciones, aluminio, zinc, plomo, cadmio, níquel, cobalto, oro, plata [Ballester *et al.*, 2003].

2.1.2.2 Clasificación según la naturaleza ácida o básica de la escoria

El carácter ácido se refiere al contenido de óxidos metálicos de carácter ácido, generalmente una escoria ácida es rica en SiO_2 . El carácter básico se refiere al contenido de óxidos metálicos de carácter básico, generalmente una escoria es básica cuando es rica en CaO [Huanosta, 2009; Valdés, 2008].

2.1.3 Uso y aplicación de escorias metalúrgicas

Las escorias han sido incorporadas como materia prima en la manufactura de diferentes materiales, de la industria de la construcción, para elaborar: cemento, concreto, asfalto, ladrillo, baldosas; para la recuperación de metales secundarios a través de procesos de flotación, piro metalúrgicos, hidrometalúrgicos y extracción con solventes; es estudiada su aplicación como abrasivo de superficies y en la industria textil; en el campo de la ingeniería ambiental como material para remediación de suelos, para depuración de agua por adsorción e intercambio iónico, como lecho filtrante para aguas residuales, bancos de estabilización para el control de erosión y recientemente como catalizadores en el proceso de Fenton [Ballester *et al.*, 2003; Jain *et al.*, 2003; Solís, 2009; Huanosta, 2009; Redondo, 2010].



2.1.4 Características fisicoquímicas de las escorias metalúrgicas

La mayoría de las escorias de la industria del hierro y acero están compuestas de silicatos, aluminatos, fosfatos, plumbatos, antimonatos, boratos, fluoruros y otros constituyentes en mayor o menor proporción, uno de los componentes fundamentales de las escorias metalúrgicas es la sílice (SiO_2). El SiO_2 es un buen escorificante junto con el óxido de calcio (CaO). La naturaleza de las escorias se debe a su proceso de producción:

En el Alto Horno, los fundentes (reactivos que forman la escoria) que son añadidos al horno, son de naturaleza calcárea compuestos fundamentalmente, de carbonato de calcio acompañado en menor porcentaje, de óxido de magnesio y de fluoruro de calcio. La naturaleza de la escoria en el Horno de Arco Eléctrico puede ser oxidante o reductora. La escoria oxidante tiene el objetivo de remover el silicio, manganeso y fósforo y la escoria reductora tiene como objetivo remover el azufre, ambas se extraen de dicho horno. La vigorosa agitación en el horno básico al oxígeno refina el metal fundido mediante un proceso de oxidación, en el cual se produce óxido de hierro; al producto del horno se le da el nombre de acero BOF y éste tienen un bajo nivel de impurezas, es de gran calidad por lo que es usados con frecuencia en la industria de la construcción [Huanosta, 2009].

Las escorias pueden presentar altos contenidos de CaO (>40%) y tienden a desintegrarse en gránulos después de enfriarse. A menor contenido de cal es menos probable que se pulvericen. Cuando se enfría rápido una escoria, partiendo de un estado de fusión, el producto obtenido es ligero y poroso y se conoce como escoria granulada o arena de escoria. Las escorias básicas, una vez extraídas del horno, cristalizan muy rápidamente y son de colores más claros. Si las escorias son sometidas al proceso de granulación, éstas se mantienen estables y no se desmoronan. Las escorias ácidas tienden a formar productos vítreos y únicamente cristalizados en parte. Por lo general las escorias ácidas son más amorfas y más densas que las escorias básicas. Este factor condiciona la estructura y densidad de la escoria que dependiendo de ésta puede variar entre 1.9 y 2.8 g/cm^3 [Morral, 1982; Gilchrist, 1985; Gaskell, 1973].



2.1.4.1 Legislación aplicable para el manejo y disposición de las escorias metalúrgicas

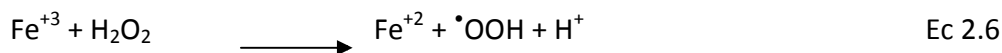
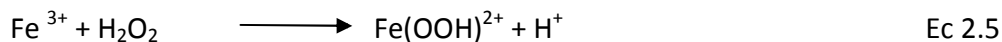
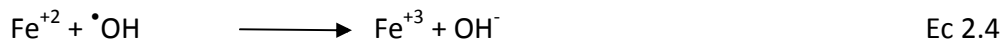
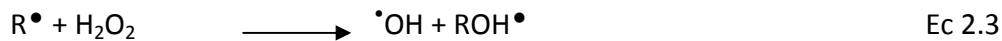
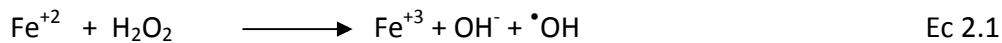
En el año 2003 fue firmado un convenio de concertación entre la Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero (CANACERO) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT); donde es contemplada la creación de instrumentos técnico normativos para establecer criterios ambientales complementarios al marco regulatorio de la industria del hierro y el acero. El Instrumento Técnico Normativo “Manejo de Escorias en la producción de hierro y acero así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio” con clave CVSC-ITN02-2003, habla sobre el manejo, reutilización, almacenamiento y valorización de las escorias, del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio. En el 2006 se dio a conocer un Instrumento de Fomento al reciclaje denominado: “Aviso por el que se dan a conocer las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio”, el cual otorga certeza jurídica a todas aquellas empresas que puedan utilizar dentro de sus procesos productivos, los denominados subproductos para los cuales fue emitido el aviso [Huanosta, 2009].

La NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características de los residuos peligrosos y los límites que hacen a un residuo peligroso al ambiente. En ella se estipula que las escorias de cobre se encuentran clasificadas como residuo peligrosos debido a que liberan radicales $\cdot\text{OH}$, lo que prohíbe su disposición en rellenos sanitarios, obligando a estabilizarlas y confinarlas, pero esta característica es importante para poder utilizarlas como catalizadores de la descomposición de peróxido de hidrógeno para la generación de los radicales mencionados.



2.2 Proceso de Fenton

El proceso de Fenton se define como un proceso de oxidación avanzada (POA) es decir, un proceso que involucra la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes [Glaze *et al.*, 1987]. El proceso de Fenton consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por un metal de transición. (Fe, Mn, Mg, Cu). El mecanismo del proceso de Fenton no ha sido definido completamente, pues las reacciones involucran un gran número de intermediarios. Las reacciones principales son [Lipczynska *et al.*, 1995; Pimentel *et al.*, 2008; Solís, 2009]:



El proceso de Fenton se ha convertido en una tecnología atractiva en el campo de química ambiental para la degradación de compuestos tóxicos orgánicos. Este proceso puede ser usado en las aguas residuales, en los suelos contaminados y en los lodos con los efectos siguientes [Prato-Garcia *et al.*, 2009]:

- Degradación del agente orgánico contaminante.
- Reducción de la toxicidad del agua.
- Incremento de la biodegradabilidad o relación de DBO/DQO.
- Remoción de olor y de color del agua.



Bajo condiciones ácidas y a temperaturas adecuadas (entre 20 y 40 °C), el empleo del proceso de Fenton en compuestos orgánicos puede provocar [Martínez y López, 2001]:

- Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior
- Una oxidación parcial del contaminante, que puede disminuir la toxicidad del efluente
- Una oxidación total de los compuestos orgánicos y el efluente puede descargarse en los cuerpos de agua, sin la necesidad de un tratamiento posterior

El proceso de Fenton involucra a los procesos de coagulación floculación y oxidación avanzada, que se pueden llevar a cabo de manera simultánea en un solo reactor [Lee *et al.*, 2006]. Lo anterior resulta muy atractivo, ya que presenta muchas ventajas en lo que respecta la calidad del agua tratada en comparación a la obtenida con los tradicionales tratamientos biológicos, además de que puede ser aplicada *in-situ*; otra ventaja es que el peróxido de hidrógeno, usado como oxidante, es más barato que otros oxidantes y que el hierro, usado como catalizador, es el segundo metal más abundante y el cuarto elemento más abundante en la tierra [Rodríguez, 2003].

Para que se lleve a cabo exitosamente la formación de radicales $\cdot\text{OH}$, es necesaria la presencia de un oxidante y un catalizador

2.2.1 Tipos de procesos de Fenton

El proceso de Fenton puede clasificarse de acuerdo a la fase en que se lleva a cabo, es decir, puede ser en fase homogénea o en fase heterogénea. El proceso de Fenton es un POA con un gran poder oxidante sin embargo, se han realizado modificaciones del mismo para hacer aún más eficiente el proceso de oxidación. Dentro de estas variantes destacan las siguientes: foto Fenton o Fenton asistido con luz UV, y electro Fenton, donde se genera electroquímicamente uno o ambos reactivos para que se lleve a cabo la reacción



2.2.1.1 *Proceso Fenton homogéneo*

Para que se lleve a cabo el proceso de Fenton clásico se requiere de los siguientes pasos [Pimentel, 2008; Solís, 2009]:

- Ajustar el pH de las aguas residuales entre 3 y 5
- Añadir hierro (solución de FeSO_4 o FeCl_3)
- Añadir lentamente el H_2O_2 . Si el pH es alto, el hierro precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y catalíticamente se descompone el peróxido de hidrógeno a oxígeno creando situaciones peligrosas
- El pH es ajustado a neutro una vez terminado el tiempo de reacción con la finalidad de precipitar el hierro que permanece disuelto produciendo una mayor cantidad de flóculos y consecuentemente una mayor precipitación

Presenta como desventaja principal la generación de lodos. En las plantas de tratamiento de agua residuales, donde se utiliza el proceso de Fenton, se generan cantidades importantes de lodos compuestos principalmente de hidróxido de hierro, lo cual requiere un proceso de separación y un sistema de disposición final de lodos que se traduce en un aumento de los costos de tratamiento. En el proceso de Fenton, se produce una cantidad significativa de lodos con hierro, además que se trabaja a pH ácido [Qiang, *et al.*, 2002].

2.2.1.2 *Proceso tipo Fenton en fase heterogénea con catalizadores de hierro soportados*

En la reacción de Fenton el radical hidroxilo (OH) es altamente reactivo con capacidad de oxidar a la materia orgánica sin ser selectivo. Sin embargo las desventajas que tiene son que una vez concluida la oxidación, se precipita el Fe generándose un gran volumen de lodos este suceso aumenta el costo del tratamiento; al soportar fases de hierro Fe en materiales con áreas superficiales grandes ($200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) se espera en una



primera fase la adsorción del contaminante en la superficie, seguida de la oxidación superficial del mismo facilitada por la cercanía de las fases de hierro que al contacto con el peróxido generan radicales hidroxilo. Han sido utilizados diversos soportes, los cuales pueden ser divididos en orgánicos como el carbón activado y los inorgánicos como la sílice, las zeolitas, la alúmina, el vidrio, arcillas naturales. La reacción de Fenton que usa catalizadores soportados presenta la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno en fase tanto homogénea (hierro lixiviado) como heterogénea (hierro soportado) [Huanosta, 2009]

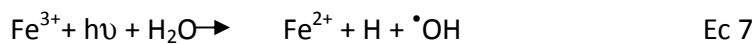
Los catalizadores heterogéneos de hierro se han desarrollado tratando de que tengan dos características principales [Solís, 2009]:

- Una alta actividad catalítica debido a que la reacción en fase heterogénea es más lenta y menos eficiente que la de la fase homogénea.
- Una baja disolución de Fe para evitar la pérdida del catalizador y la subsecuente formación de lodos.

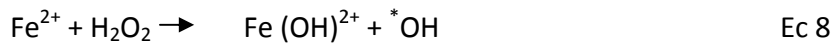
Debido a lo anterior, las escorias deberán poseer esas características, las cuales se evaluarán en este estudio.

2.2.1.3 *Proceso de Fenton asistido con luz UV*

La luz UV lleva a cabo la reducción foto catalítica de iones Fe^{3+} a Fe^{2+} ; así se consigue una mayor concentración de Fe^{2+} en el medio, con longitudes de onda que van de 300 a 400 nm. En este intervalo también se puede conseguir la mineralización de compuestos orgánicos, muchos de los cuales son de naturaleza tóxica [Arslan *et al.*, 1999].



El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es generado al efectuar la foto reducción, produciendo un ion Fe^{2+} , éste reaccionará con el H_2O_2 para producir Fe^{3+} y $\cdot\text{OH}$ y de esta manera continuar el ciclo.



Algunas investigaciones atribuyen que esta descomposición $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ conduce a la formación del radical OH^{\cdot} y la regeneración del ión ferroso, quedando expresado con la siguiente reacción [Feng *et al.*, 2004; Solís, 2009]



La radiación UV puede atacar y descomponer moléculas orgánicas rompiendo enlaces y generando radicales libres, usualmente se requieren tiempos muy largos y dan como resultado bajas eficiencias de descomposición [Chu *et al.*, 2004; Solís, 2009]. Para mejorar los tiempos de descomposición, se generan los rayos UV en fase homogénea o heterogénea.

La combinación de luz UV y el proceso de Fenton, es capaz de descomponer a los contaminantes mucho más efectivamente [Chu *et al.*, 2004; Solís, 2009].

2.3 Factores de influencia en el proceso de Fenton (Homogéneo y Heterogéneo)

Existen factores que influyen significativamente en la eficiencia de los procesos de Fenton en fases homogénea y heterogénea. Algunos de los factores reportados como los que presentan mayor influencia sobre el proceso de Fenton son: el pH, la temperatura, la dosis de hierro, la dosis de peróxido de hidrógeno y el tiempo de reacción [Huanosta, 2009; Solís, 2009; Liotta *et al.*, 2009]. A continuación se hace una descripción de la influencia que ejerce cada uno de estos factores.

2.3.1 Efecto del pH

En estudios previos [Arnold *et al.*, 1995; Barbeni *et al.*, 1987; Benítez *et al.*, 2001; Huanosta, 2009] se ha observado que el efecto del pH en el proceso de Fenton es muy significativo, observando resultados óptimos con un valor cercano a 3 en la mayoría de los casos. A pH menores a 2.5 ocurre la formación de $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$, que reacciona más



lentamente con el peróxido de hidrógeno y, por lo tanto, produce una cantidad menor de radicales hidroxilo, de tal forma, que la eficiencia del proceso disminuye. Además, también la reacción de los iones hidronio con los radicales hidroxilo llega a ser muy importante a pH bajo y la reacción de H_2O_2 con Fe^{3+} se inhibe [Pignatello, 1992]. A $\text{pH} > 4$, la tasa de descomposición disminuye debido a la disminución de hierro libre en solución, [Bigda, 1995; Lin y Lo, 1997]. Por otra parte, se sabe que el potencial de oxidación del radical $\cdot\text{OH}$ disminuye con aumento de pH [Kwon *et al.*, 1999].

En el proceso de Fenton en fase homogénea con un pH mayor a 5, la eficiencia de remoción de la DQO disminuye rápidamente, por la descomposición del peróxido de hidrógeno, y por la desactivación del catalizador ferroso con la formación de complejos hidroxio-férricos [Bishop, 1968; Solís, 2009; Walling, 1975]. El proceso de Fenton es más efectivo en un intervalo de pH de 2 a 4 [Waite, 2002], es así que, idealmente, el pH debe mantenerse en un intervalo ácido entre 2 y 4, para evitar de esta manera la precipitación del catalizador que tiene lugar cuando el pH es mayor a 4. Sin embargo, con agentes quelantes que mantiene al hierro en suspensión, es posible operar en condiciones de pH neutro [Martínez y López, 2000].

2.3.2 Efecto de la luz UV y la luz visible

El empleo de radiación UV, en soluciones de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, acelera el proceso de Fenton al promover la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. Como consecuencia de esto, se incrementa significativamente la velocidad de degradación de algunas sustancias orgánicas [Oliveros *et al.*, 1999; Solís, 2009]. El efecto de la luz UV se atribuye a la formación del radical $\cdot\text{OH}$ y a la regeneración de Fe^{2+} de la fotólisis del complejo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en solución. Las lámparas UV emiten en longitudes de onda entre 100 y 400nm, las lámparas poli cromáticas emiten en longitudes de onda entre 180 y 400 nm, mientras que las monocromáticas emiten a 254 nm [Legrini *et al.*, 1993].

Las lámparas monocromáticas son más efectivas cuando se trata de oxidar únicamente compuestos orgánicos aromáticos dada su selectividad [Rupper *et al.*, 1994; Sundstrom *et*



al., 1989]. Las lámparas poli cromáticas son menos selectivas que las monocromáticas y por consiguiente mejores cuando se tienen diferentes tipos de compuestos orgánicos en el efluente a ser tratado [Froelich, 1992; Karametaxas *et al.*, 1995; Malaiyandi *et al.*, 1980].

2.3.3 Tiempo de reacción

El tiempo de reacción depende de la dosis del catalizador y de las características del agua residual, entre otras. Para aguas más concentradas y complejas la reacción puede tomar varias horas. En tales casos, la reacción en pasos es más efectiva que añadiendo desde el inicio todo el hierro y el peróxido de hidrógeno [Solís, 2009].

Capítulo 3 Metodología Experimental

El estudio experimental se dividió en cuatro etapas que se presentan a continuación:

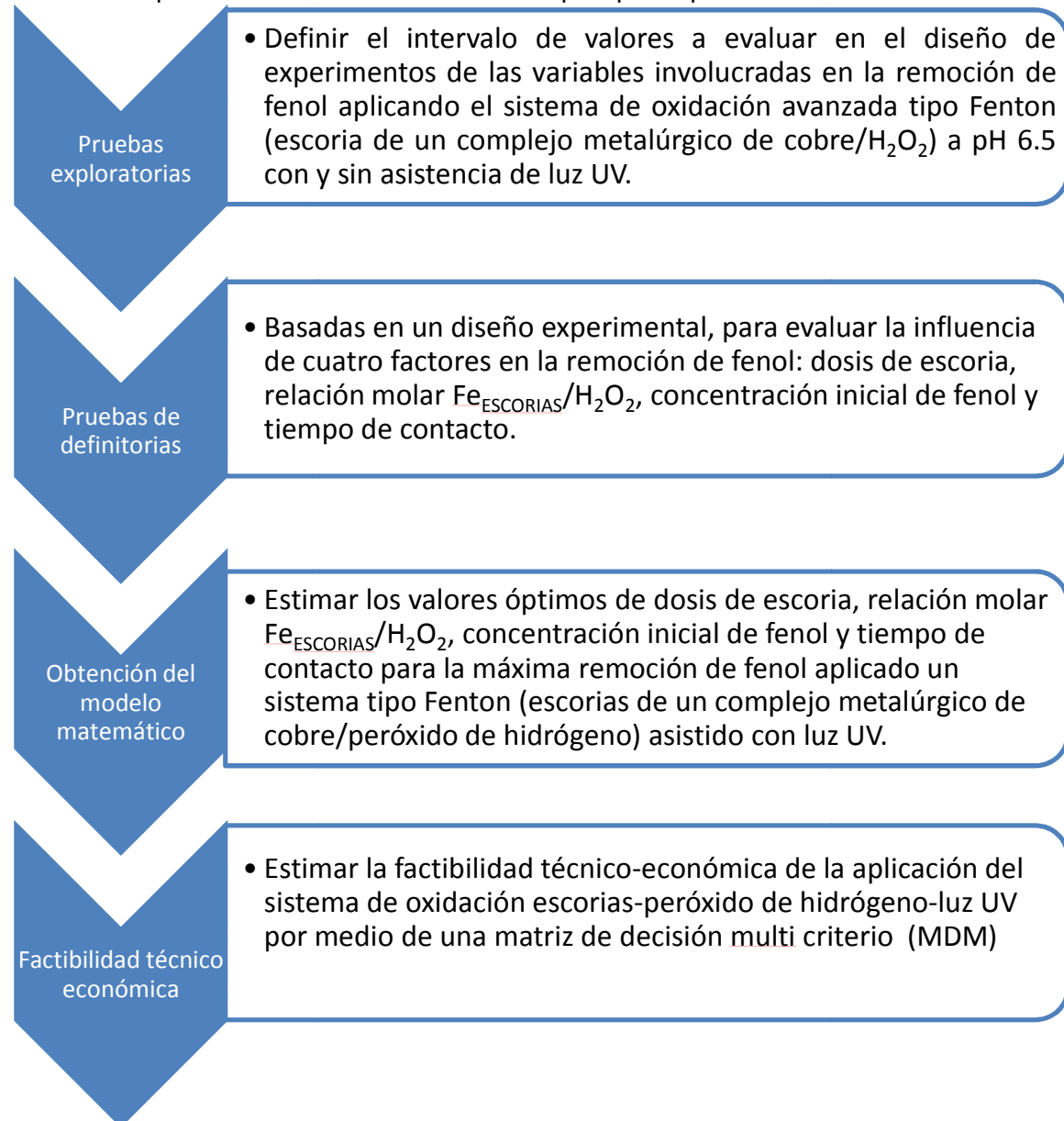


Figura 0.1 Metodología general de las pruebas de oxidación avanzada de fenol con el sistema escorias-H₂O₂-luz solar.



Las pruebas exploratorias y definitivas de oxidación de fenol se realizaron utilizando los mismos materiales, sistemas y técnicas experimentales (con ciertas variantes en los valores de las variables) y métodos analíticos, los cuales se describen a continuación.

3.1 Materiales y reactivos

3.1.1 Escorias de cobre

Las escorias de cobre por lo general, son silicatos de hierro SiO_2 , juegan un papel muy importante en el proceso de piro-metalurgia del cobre, puesto que actúan como colectores de hierro y ganga en general y proporcionan una forma de eliminar los elementos indeseables en el curso de los procesos de extracción. Fue utilizada en una presentación de polvo granular negro. A continuación se presentan las características de la escoria de cobre utilizada en este estudio [Huanosta, 2009]:

- a. Fe (% peso): 36.02
- b. Cu (% peso): 1.40
- c. SiO_2 (% peso): 26.26
- d. CaO (% peso): 0.48
- e. Óxidos presentes: SiO_2 , CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$
- f. Fases mineralógicas de Fe presentes: Fe_2SiO_4 , fayalita; FeCr_2O_4 , Cromita; $\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$, Óxido de litio cobre hierro.

Es importante mencionar que las escorias metalúrgicas utilizadas en este estudio presentan principalmente hierro, como metal de transición que puede funcionar como catalizador de la reacción tipo Fenton en fase heterogéneo. Las fases cristalinas reportadas del hierro para este material, no han sido utilizadas en forma pura como fotocatalizador, lo cual será investigado en este trabajo de tesis.

En el Anexo A se presentan generalidades (procesos de producción, usos alternativos, etc.) sobre las escorias metalúrgicas de cobre.



3.1.2 Soluciones de fenol y de peróxido de hidrógeno

Las soluciones de fenol a tratar se prepararon por dilución de una solución “stock” (25 g/L) de fenol (marca Sigma Aldrich), preparada en agua destilada.

Las pruebas de oxidación también utilizaron una solución de peróxido de hidrógeno marca J. T. Baker 30% en peso y agua destilada.

3.1.3 Materiales varios

Para el ajuste de pH de las soluciones acuosas preparadas de fenol se utilizaron soluciones 0.1 M de ácido sulfúrico y 0.1 M de hidróxido de sodio (ambos marca J. T. Baker).

La separación de las escorias del agua tratada se realizó mediante un microsistema de filtración compuesto por jeringas, Swinnex de 25mm Ø y membranas de 8 µm Ø de poro marca Millipore. Se usaron tubos de ensayo y tubos roscados de vidrio con tapa de 25 mL para el análisis de hierro, peróxido de hidrógeno y fenol; un bidón con capacidad de 25L y manguera de plástico para ajustar el pH del agua destilada; agitadores magnéticos para mantener homogéneo el sistema de prueba; embudos y matraces aforados de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL para la preparación de las soluciones de fenol; papel aluminio para evitar el contacto con la luz en las pruebas sin luz UV; cajas Petri, máscara para solventes marca 3M y guantes de látex para el manejo de los reactivos

3.2 Diseño experimental de las pruebas definitivas de oxidación de fenol

Para realizar las pruebas definitivas se seleccionó un diseño de experimentos de tipo factorial 3^k , k = número de variables o factores, basado en la metodología de Superficie de Respuesta y con ayuda del programa estadístico Statgraphics. Este tipo de diseño ofrece un reducido número de pruebas y una baja complejidad de la matriz de experimentos, y al mismo tiempo, permite evaluar la desviación o error de los resultados [Montgomery, 2004]. En este diseño se evaluaron tres factores cada uno con tres niveles: bajo, intermedio, alto (-1, 0, 1). Los factores evaluados son los siguientes:



- A= Dosis de escoria (mg/L)
- B= Relación molar $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ (mol/mol)
- C= Concentración inicial de fenol (mg/L)

El pH fue ajustado a 6.5 en todos los experimentos.

El diseño experimental empleado es del tipo 3^3 (tres valores de tres variables) con tres repeticiones en el punto central.

El diseño experimental ayudó a estudiar el efecto individual y las interacciones de tres factores o variables: dosis de escoria, relación molar $\text{Fe}_{\text{ESCORIA}} / \text{H}_2\text{O}_2$, y Tiempo de exposición a luz UV además permitió optimizar estos parámetros de operación del sistema. Se establecieron los valores mínimo, medio y máximo de los factores a evaluar en el sistema tipo Fenton, tomando en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas exploratorias. La siguiente tabla muestra los valores reales correspondientes a los tres codificados (-1, 0,1) de cada factor (A, B, C, D) evaluados en los experimentos realizados en este trabajo.

Tabla 0-1 Valores reales y codificados de los factores evaluados en las pruebas de oxidación de fenol con el sistema tipo Fenton asistido con luz UV.

Factor	Niveles		
	-1	0	1
Escoria (g/L)	0.5	0.75	1
$R_{\text{mMolar}} (\text{Fe}_{\text{ESCORIA}}/\text{H}_2\text{O}_2)$	0.2	0.4	0.6
Tiempo de irradiación UV (min)	10	30	60



Con ayuda del programa de Statgraphics se generó la matriz de experimentos para un diseño 3^3 con tres réplicas en el punto central, obteniendo las condiciones experimentales para cada prueba de oxidación (Tabla 3.2)

A cada uno de los experimentos le fue asignado un código de la A a la Z, para la rápida identificación y comparación de los mismos (los códigos N1, N2 y N3 indican las repeticiones en el punto central). En el Anexo E2 se muestra la matriz de experimentos aleatorizada para las pruebas de oxidación en forma aleatorizada para minimizar el error.



Tabla 0-2 Matriz de experimentos para las reacciones de oxidación

MATRIZ DE EXPERIMENTOS						
Código	Valores codificados			Valores reales		
	A	B	C	A= Escoria	B= R _{MOLAR}	C= Tiempo de exposición a luz UV
				(g/L)	(Fe/H ₂ O ₂)	(min)
A	-1	-1	1	0.5	0.2	60
B	0	-1	1	0.75	0.2	60
C	1	-1	1	1	0.2	60
D	-1	0	1	0.5	0.4	60
E	0	0	1	0.75	0.4	60
F	1	0	1	1	0.4	60
G	-1	1	1	0.5	0.6	60
H	0	1	1	0.75	0.6	60
I	1	1	1	1	0.6	60
J	-1	-1	0	0.5	0.2	30
K	0	-1	0	0.75	0.2	30
L	1	-1	0	1	0.2	30
M	-1	0	0	0.5	0.4	30
N	0	0	0	0.75	0.4	30
N1	0	0	0	0.75	0.4	30
N2	0	0	0	0.75	0.4	30
N3	0	0	0	0.75	0.4	30
Ñ	1	0	0	1	0.4	30
O	-1	1	0	0.5	0.6	30
P	0	1	0	0.75	0.6	30
Q	1	1	0	1	0.6	30
R	-1	-1	-1	0.5	0.2	10
S	0	-1	-1	0.75	0.2	10
T	1	-1	-1	1	0.2	10
U	-1	0	-1	0.5	0.4	10
V	0	0	-1	0.75	0.4	10
W	1	0	-1	1	0.4	10
X	-1	1	-1	0.5	0.6	10
Y	0	1	-1	0.75	0.6	10
Z	1	1	-1	1	0.6	10

3.3 Sistema experimental

A continuación se describe el sistema de oxidación empleado para las pruebas de oxidación de soluciones preparadas de fenol.

El sistema experimental para el proceso tipo Fenton asistido con luz UV está constituido por un foto-reactor batch construido en acero inoxidable al alto brillo, dentro del reactor se colocan los recipientes de polimetilpentano con la mezcla de reacción (solución de fenol+ peróxido de hidrógeno y escorias metalúrgicas). El sistema se homogeniza por medio de un dispositivo de agitación magnética de seis posiciones, el reactor tiene una lámpara de radiación UV de 15 watts de potencia y frecuencia de 254 nm; además, cuenta con controladores de encendido y apagado para la protección del usuario por apertura accidental del reactor.

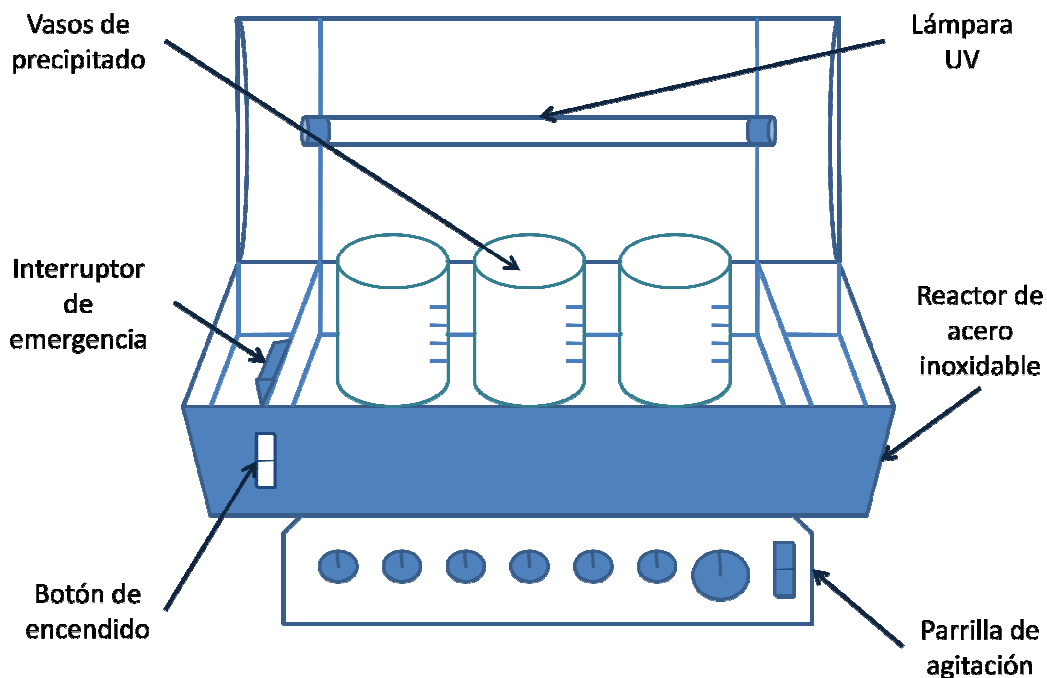


Figura 0.2 Foto-reactor utilizado en las pruebas de oxidación



3.4 Técnica experimental de las pruebas de oxidación

En este estudio se realizaron pruebas de oxidación de dos tipos: exploratorias y definitivas. Las primeras se efectuaron para determinar de una manera más precisa el intervalo de las variables a evaluar en el proceso de Fenton en fase heterogénea. Las variables evaluadas fueron: tiempo de contacto, dosis de escorias (0.5 y 1 g/L), con y sin luz UV, efecto de un pretratamiento de las escorias (lavado y secado). La dosis de peróxido de hidrógeno (278 mg/L) y el valor de pH inicial (6.5) se conservaron constantes en todas las pruebas. También se hicieron pruebas sin utilizar escorias solamente se aplicaron peróxido de hidrógeno o luz UV y la combinación de ambos.

El pretratamiento de las escorias se realizó para eliminar las partículas solubles en ella con el fin de aumentar la incidencia de la radiación uv sobre el sistema. Éste consistió en hacer un lavado con agua destilada a temperatura ambiente agregando 50mL de agua a 5g de escoria de cobre en un matraz Erlenmeyer agitado por 5min. Posteriormente, la mezcla fue decantada para separar y remover el agua, nuevamente se añadió la misma cantidad de agua y de igual manera se decantó; esto se realizó hasta que se eliminara la turbidez del agua posterior al lavado. Después la escoria húmeda fue colocada en un vidrio de reloj y calentada en una estufa durante 30min a 80 °C. La escoria ya seca fue almacenada en una caja petri dentro de un desecador para su posterior uso.

Las pruebas definitivas, como ya se mencionó anteriormente, se realizaron siguiendo un diseño de experimentos (inciso 3.2).

La técnica experimental para ambos tipos de pruebas de oxidación (exploratorias y definitivas) es la misma (con excepción de los valores de las variables), la cual se describe a continuación:

- 1) Se llenó el bidón de agua destilada con el fin de ajustar el pH de ésta a 6.5, para esto fue necesario utilizar un sistema de agitación neumática compuesto por un bomba de aire, tubería de plástico y dos tubos de vidrio roscados con tapa, llenos de agua destilada y usados como lastre; al agua en el bidón se agregaron (una a una) gotas de hidróxido de sodio [NaOH] 0.1N para alcalinizar la solución o ácido sulfúrico [H₂SO₄] 0.1M para aumentar su acidez, según fuera necesario para alcanzar el valor de pH definido.



- 2) De una solución stock de fenol preparada a 25 g/L en agua destilada se agregaron 1 mL a un volumen exacto de 500mL de agua destilada con pH ajustado a 6.5, y bajo agitación.
- 3) Se tomaron muestras (por duplicado) para la cuantificación inicial de fenol en cada sistema, con el medidor multi parámetros se midió el pH, ORP y conductividad a la solución dentro del reactor. Posteriormente, se agregó escoria de cobre y la solución de peróxido de hidrógeno (en la cantidad establecida para cada experimento según la cantidad fijada en las pruebas exploratorias o de acuerdo al diseño experimental) a cada uno de los vasos dentro del reactor. Se dejó homogenizar el sistema 5 min y con un medidor de multiparámetros se leyó el pH, potencial de óxido-reducción (ORP) y la conductividad eléctrica.
- 4) Después de esto, se cerró el foto-reactor y se encendió la lámpara de luz UV.
- 5) El foto-reactor se dejó funcionando durante cuatro horas, tomando muestras (por duplicado) a los 10, 20, 30, 60, 120 y 240 minutos.
- 6) Al término de cada lapso de tiempo, se extrajo a través de una tubería y con una jeringa de 50 mL una muestra de aproximadamente 10 mL, para poder determinar la concentración residual de peróxido de hidrógeno y otro volumen igual agregando 1mL de tiosulfato de sodio para detener la reacción y poder determinar la concentración residual de fenol. Simultáneamente se midió el pH a la solución dentro del reactor con un medidor multi parámetros.
- 7) Las muestras colectadas fueron filtradas por medio de un mini filtro o Swinnex (25 mm \emptyset) a través de una membrana de 8 μm \emptyset de poro.
- 8) Se realizaron los pasos 6 y 7 para cada uno de los tiempos de contacto listados en el inciso 5).

Nota: Para la última toma de muestra fue necesario tomar una alícuota adicional de 15 mL para además de medir fenol y peróxido también medir el hierro residual.



3.5 Técnicas analíticas en la pruebas de adsorción y oxidación

3.5.1 Titulación yodométrica y espectrofotometría: peróxido residual

Este método se basa en la formación del complejo H_2TiO_4 a partir de la reacción de Ti (IV) y H_2O_2 , detectado a $\lambda = 410$ nm. La concentración de la solución madre de H_2O_2 , fue cuantificada mediante la técnica de titulación yodométrica. El principio de esta técnica consiste en que el H_2O_2 oxida al iodo (I-) a triiodo (I₃-) en medio ácido. El triiodo en solución se titula con tiosulfato. Se utiliza almidón como indicador del punto de vire. [Eisemberg, 1943].

3.5.2 Espectrofotometría: Fe lixiviado

La cantidad final de Fe lixiviado fue determinado a través del Kit Merck (Spectroquant # 1.14761.0001) basado en la reducción de los iones hierro (III) a iones hierro (II). Este funciona bajo el principio de que el hierro (III) es detectado por la adición de tioglicolato de amonio que al reaccionar mineraliza complejos de hierro débiles y lo reduce a hierro (II), mostrando una coloración violeta. Para tal efecto se utiliza un espectrofotómetro Merck Spectroquant Nova 60. El intervalo de medida para el kit de hierro es de 0,05-5,00 mg/L de Fe.

3.5.3 Cromatografía de alta resolución (HPLC): fenol residual

El fenol se midió por Cromatografía Líquida de Alta Resolución, HPLC por sus siglas en inglés, con un equipo Agilent 1100 acoplado a un detector de arreglo de fotodiodos, $\lambda = 270$ nm, con una columna Zorbax C-18 Eclipse. La fase móvil para identificar fenol fue metanol: agua (70:30%, v/v) con elución isocrática. Utilizando un volumen de inyección de 40 μ L, un flujo de 1.0 ml/min



Capítulo 4 Resultados

4.1 Pruebas exploratorias de oxidación de fenol

Se realizaron pruebas exploratorias de oxidación avanzada de fenol, para determinar de manera más precisa los intervalos de las variables de los procesos evaluados. Las variables evaluadas fueron: tiempo de contacto, dosis de escorias (0.5 y 1 g/L), con y sin luz UV, efecto de un pretratamiento de las escorias (lavado y secado). La dosis de peróxido de hidrógeno (278 mg/L) y el valor de pH inicial (6.5) se conservaron constantes en todas las pruebas. También se hicieron pruebas sin utilizar escorias solamente peróxido de hidrógeno, luz UV y la combinación de ambos.

A estas pruebas les fueron asignadas claves para su identificación, la Tabla 4.1 presenta las condiciones de operación de cada una.

Tabla 0-1 Codificación de las pruebas exploratorias de oxidación de fenol en agua utilizando escorias de cobre, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV.

Clave	Condiciones de operación
a	0.5 g/L de escoria de cobre; 278 mg/L de H ₂ O ₂ ; en fase oscura
b	1 g/L de escoria de cobre; 278 mg/L de H ₂ O ₂ ; en fase oscura
c	0.5 g/L de escoria de cobre con lavado previo; 278 mg/L de H ₂ O ₂ ; en fase oscura
d	0.5 g/L de escoria de cobre con lavado previo; 278 mg/L de H ₂ O ₂ ; con luz UV
e	0.5 g/L de escoria de cobre; 278 mg/L de H ₂ O ₂ ; con luz UV
f	278 mg/L de H ₂ O ₂ ; con luz UV
g	278 mg/L de H ₂ O ₂ ; en fase oscura
h	luz UV 254 nm

La Figura 4.1 muestra las cinéticas de oxidación de fenol, en términos de concentración residual de este contaminante y en función del tiempo de contacto, de las pruebas exploratorias realizadas. Como se puede observar en las gráficas de la Figura 4.1, el efecto de la luz UV aumenta significativamente la eficiencia del proceso de oxidación de fenol con escorias y peróxido de hidrógeno, ya que en los minutos 120-240 se degradó completamente el fenol; mientras que sin luz UV la máxima degradación (50%) se alcanza

a los 480 min de tiempo de contacto. Por otra parte, se observa que el pre tratamiento o lavado de las escorias, sin luz UV, mejora la degradación (líneas A y C), por lo que se seleccionó dar un tratamiento previo a la escoria de cobre para las pruebas definitivas, y utilizar un tiempo de contacto de 4 horas.

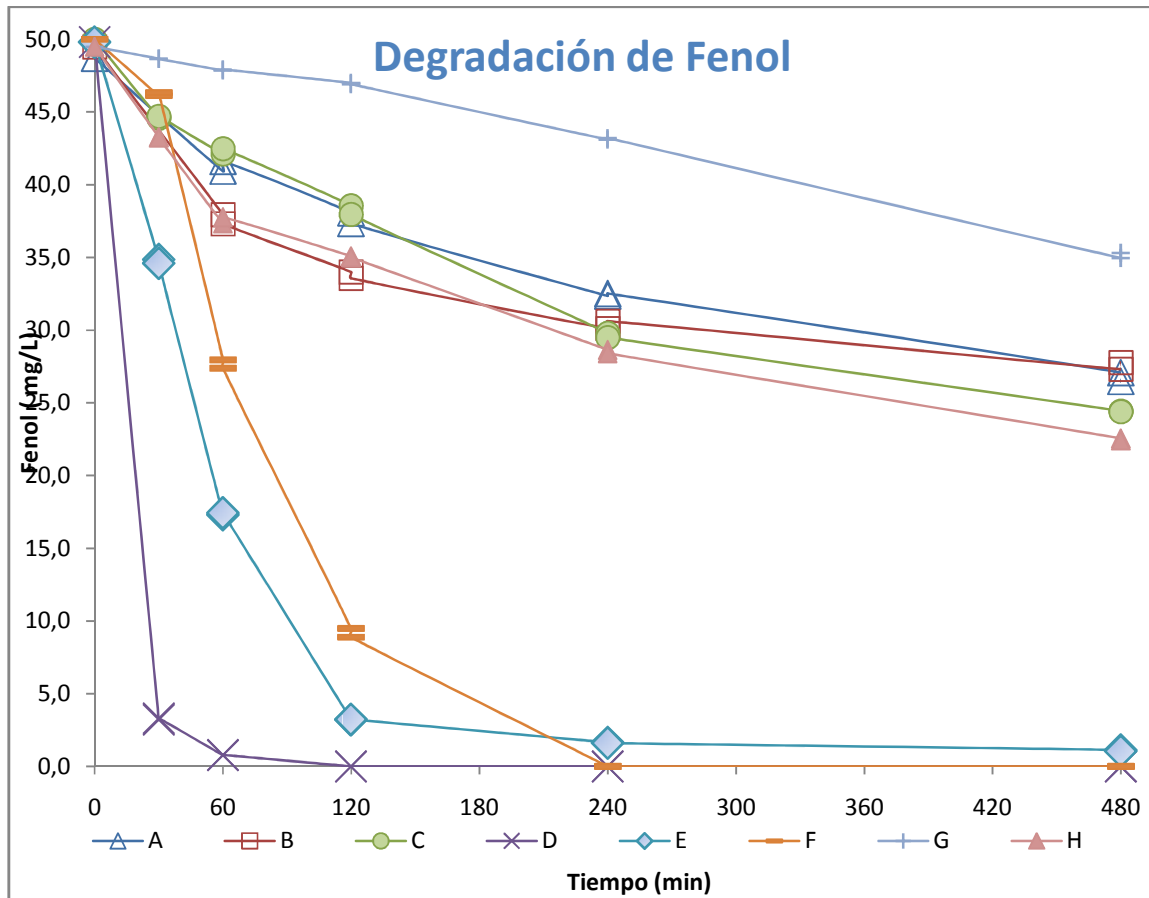


Figura 0.1 Cinéticas de degradación de fenol para las pruebas exploratorias de oxidación con escorias, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV.

Con el fin de determinar la influencia de las variables de estas pruebas, se procedió a calcular las constantes cinéticas del modelo que mejor se ajustara a los resultados experimentales. El modelo cinético de pseudo primer orden fue el que en general presentó mejores resultados, como se ilustra en las siguientes figuras:

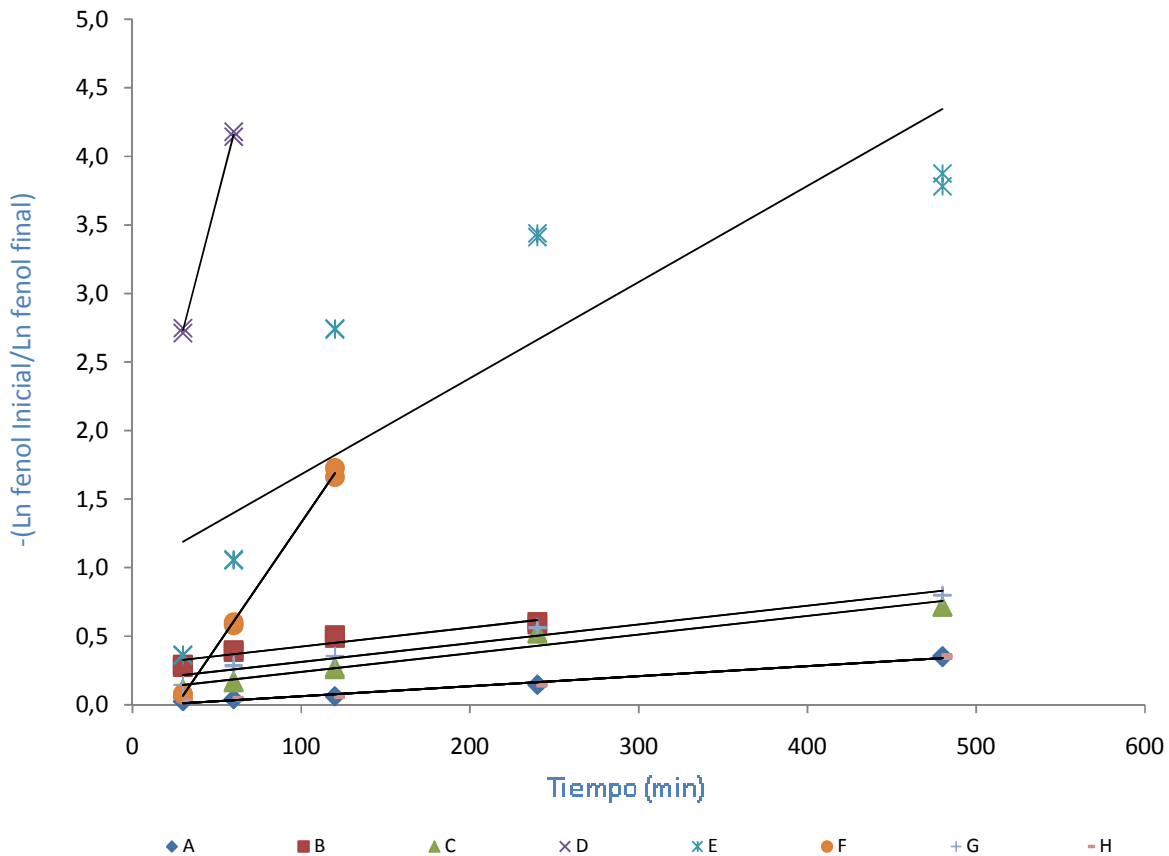


Figura 0.2 Linealización, aplicando un modelo de primer orden, de las cinéticas de degradación de fenol

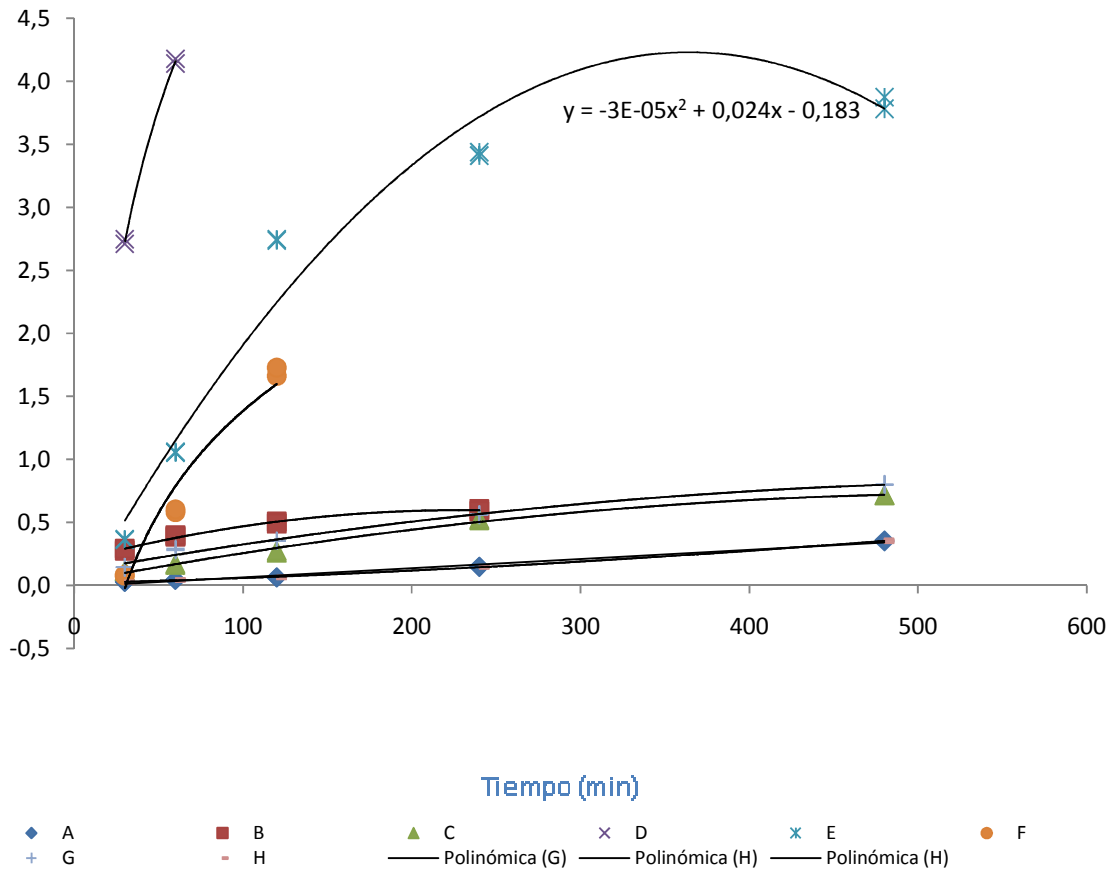


Figura 0.3 Aplicación de un modelo de segundo orden a las cinéticas de degradación de fenol



Para el modelo que mejor describiera los resultados, se calcularon las constantes cinéticas de oxidación de fenol para cada prueba exploratoria realizada, y se presentan sus valores, así como los coeficientes de regresión o correlación lineal en la Tabla 4.2.

En esta tabla se observa la aportación individual de cada uno de los factores evaluados. Los resultados completos de estas pruebas se muestran en el Anexo E1.

Tabla 0-2 Constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden y porcentajes máximos de degradación de fenol para las pruebas exploratorias de oxidación con escorias, peróxido de hidrógeno con y sin luz UV.

Clave	K [g min/mg]	R ²	% Degradación
A	0.0005	0.985	46
B	0.001	0.902	59
C	0.001	0.955	51
D	0.047	0.999	98
E	0.007	0.725	97
F	0.018	0.998	96
G	0.001	0.959	32
H	0.0006	0.985	52

En el Anexo E3.2 se muestran las curvas de degradación de fenol para la matriz de experimentos de las pruebas definitivas.



4.1.1 Análisis estadístico de resultados

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó mediante el paquete computacional Statgraphics, realizando un análisis de varianza [ANDEVA, o ANOVA por sus siglas en inglés] de los resultados de oxidación de fenol para determinar los factores que presentaron una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico sobre el proceso.

En las tablas siguientes se muestra el ANDEVA para la remoción de fenol.

Tabla 0-3a Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentración inicial de fenol 50mg/L

<i>Efecto</i>	<i>Estimación</i>	<i>Error Estandar</i>	<i>V.I.F.</i>
Promedio	89.8375	3.6725	
A:Dosis de escoria	22.8444	4.53344	1.0
B:Relacion molar	-1.5	4.53344	1.0
C:Tiempo	41.8667	4.53344	1.0
AA	-15.9083	7.34501	1.05
AB	11.4167	5.5523	1.0
AC	-21.5333	5.5523	1.0
BB	-11.9417	7.34501	1.05
BC	3.95	5.5523	1.0
CC	-16.9083	7.34501	1.05



Tabla 0-4b Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentracin inicial de fenol 100mg/L

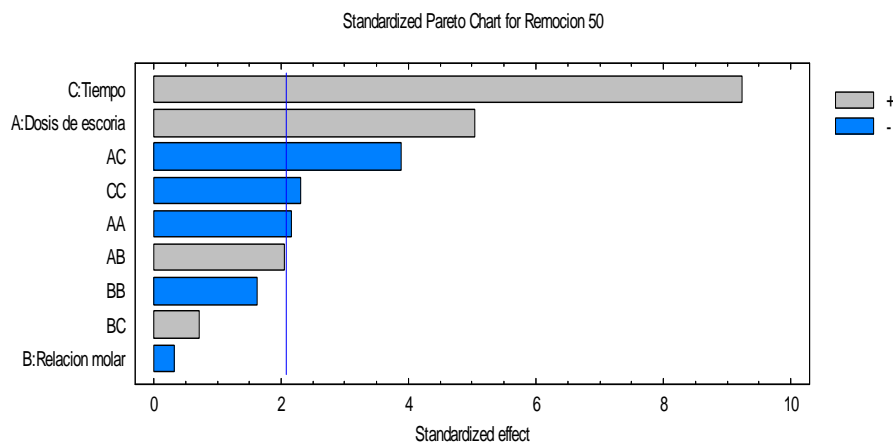
<i>Efecto</i>	<i>Estimación</i>	<i>Error Estandar</i>	<i>V.I.F.</i>
Promedio	79.3458	1.01456	
A:Dosis de escoria	14.0	1.2524	1.0
B:Relacion molar	-1.72222	1.2524	1.0
C:Tiempo	34.1778	1.2524	1.0
AA	0.408333	2.02912	1.05
AB	1.48333	1.53387	1.0
AC	-7.0	1.53387	1.0
BB	0.641667	2.02912	1.05
BC	-0.9	1.53387	1.0
CC	-14.6583	2.02912	1.05

Tabla 0-5c Análisis de varianza para la remoción de fenol utilizando el sistema peróxido de hidrógeno, escorias metalúrgicas y luz UV en reactor discontinuo o batch. Concentracin inicial de fenol 150mg/L

<i>Efecto</i>	<i>Estimación</i>	<i>Error Estandar</i>	<i>V.I.F.</i>
Promedio	79.1187	3.81721	
A:Dosis de escoria	14.4	4.71207	1.0
B:Relación molar	-14.7444	4.71207	1.0
C:Tiempo	41.3667	4.71207	1.0
AA	-11.4542	7.63442	1.05
AB	12.2833	5.77108	1.0
AC	2.95	5.77108	1.0
BB	-19.6208	7.63442	1.05
BC	2.45	5.77108	1.0
CC	-12.6875	7.63442	1.05

En los gráficos de Pareto (figura 4.2) se muestran los factores de influencia, en orden decreciente de significancia, para el proceso estudiado.

Figura 0.3 Gráfico de Pareto estandarizado para la remoción de fenol. Concentración inicial de fenol 50 mg/L



La línea en el gráfico indica el límite de valor del efecto estandarizado, a partir del cual, el factor o interacción se considera estadísticamente significativa. El signo (+, -) indica si el efecto en el cambio del factor es positivo o negativo. Un signo positivo es indicador de que si se aumenta una unidad al valor del factor, el efecto sería benéfico para el sistema. El signo negativo significa que el incremento en el valor de este factor tiene un impacto negativo en la eficiencia para el sistema. En general cada variable individual presenta una influencia significativa sobre la eficiencia del proceso, en el intervalo de valores estudiado. Por otra parte, en la mayoría de interacciones la dosis de escoria también es significativa, lo que podría implicar que este material funciona bien como catalizador de la reacción tipo Fenton en fase heterogénea.



Con base en el gráfico de Pareto, se determinó que el factor cuyo valor afecta negativamente al proceso es:

La relación molar $Fe_{\text{ESCORIA}}/H_2O_2$ [B] dado que al reducir la cantidad de H_2O_2 en el sistema (en comparación a la cantidad de Fe_{ESCORIA}), la eficiencia del proceso de oxidación de fenol es afectada negativamente.

Los factores que afectan positivamente al proceso de remoción de fenol son:

En mayor medida el tiempo de contacto con a luz UV [D]. La luz Ultra Violeta favorece la generación de radicales $\cdot OH$, acelerando la oxidación del fenol, además el fenol es foto reactivo.

La dosis de escoria [A]. Al aumentar la cantidad de Fe_{ESCORIA} en el sistema aumenta el metal catalizador favoreciendo la eficiencia del proceso de oxidación de fenol.

En resumen, la eficiencia del sistema depende de los tres factores evaluados en este estudio y, de las interacciones de los mismos, principalmente del tiempo de contacto con luz UV y de la dosis de escoria por lo que en estudios posteriores vale la pena hacer énfasis en el análisis de estos factores, además, el aumento de la concentración inicial de fenol afecta significativamente al proceso provocando la disminución drástica de la eficiencia del proceso. Es por esto que de manera contraria, la disminución de la concentración inicial de fenol mejora sustancialmente la eficiencia de degradación de fenol. Por lo tanto el proceso presenta una mejor eficiencia a bajas concentraciones iniciales de fenol, no impidiendo utilizarlo a concentraciones más altas.



4.2 Obtención del modelo matemático de degradación de fenol

Con ayuda del programa estadístico Statgraphics fue posible obtener el modelo matemático que describe el proceso de remoción de fenol

$$\% \text{ REMOCIÓN DE FENOL} = 89.8375 + 11.4222A - 0.75B + 20.9333C - 7.95417A^2 + 5.70833AB - 10.7667AC - 5.97083B^2 + 1.975BC - 8.45417C^2 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

A: Dosis de escoria [g/L]

B: Relación Molar [$\text{Fe}_{\text{ESCORIA}}/\text{H}_2\text{O}_2$]

C: Tiempo de contacto con luz UV [min]

4.3 Estimación de los valores teóricos óptimos

Se realizó una aproximación a la optimización múltiple de los factores de respuesta, maximizando la respuesta de remoción de fenol.

La siguiente figura muestra la superficie de respuesta aproximándose a la optimización del proceso de remoción de fenol con una concentración problema de 50mg/L.

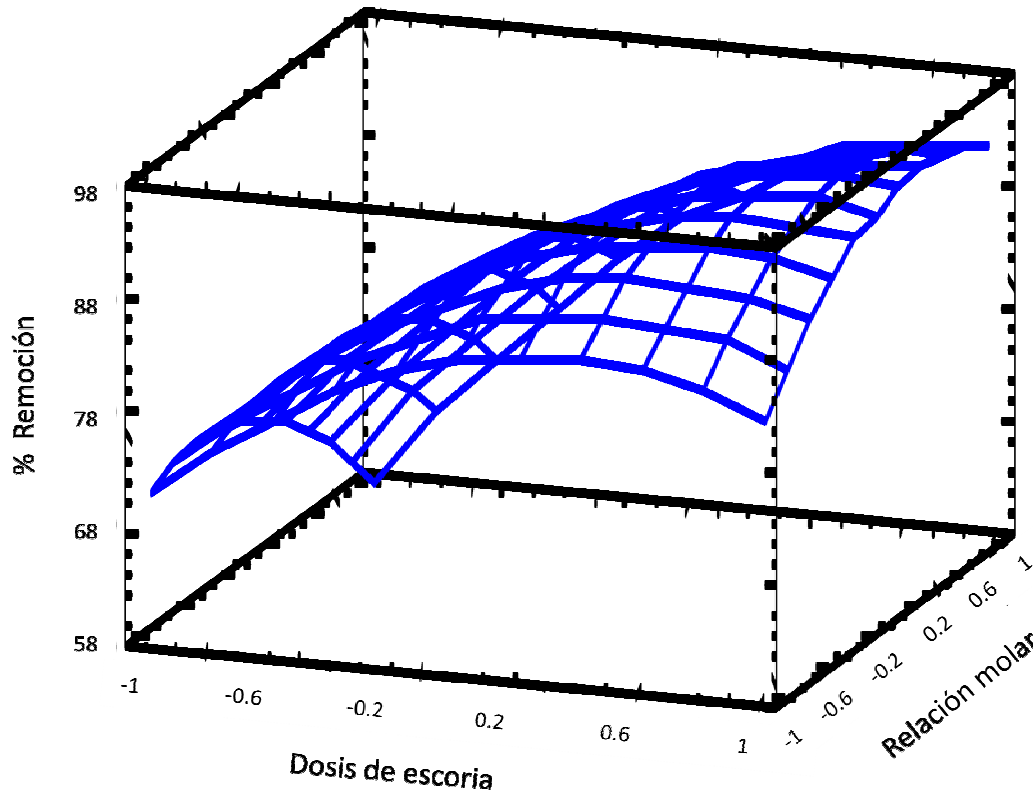


Figura 0.4 Gráfica de superficie de respuesta de la remoción de fenol en función de dosis de escoria y de tiempo de irradiación de luz UV-

En esta figura se puede observar que, cuando se conservan constantes la concentración de fenol y de la relación molar de reactivos (valores del punto central), se obtiene una completa remoción de fenol, para los valores más altos de dosis de escoria y tiempo de contacto, evaluados en este estudio. Utilizando el modelo de la ecuación 4.1 se optimizaron simultáneamente los valores de tres de las cuatro variables estudiadas, para maximizar el porcentaje de remoción de fenol para tres concentraciones iniciales diferentes de fenol.



En la siguiente tabla se pueden observar los valores codificados y reales para la respuesta optimizada o porcentaje de oxidación de fenol.

Tabla 0-6 Valores óptimos calculados de las variables para la obtención de la máxima remoción de fenol

Factor→	Tiempo [min]	Relación molar [Fe ESCORIA/H ₂ O ₂]	Dosis de escoria [g/L]
CO Fenol[g/L] ↓			
50	60	0.429	0.773
100	60	0.4056	0.85
150	60	0.3817	0.92

Como podemos ver en la tabla anterior los valores óptimos para la remoción de fenol se comportan de una manera lineal dentro del rango evaluado lo que hace más fácil la evaluación de alguna otra concentración que quisiera someterse al mismo proceso.



4.4 Pre Factibilidad Técnico-Económica: Matriz de decisión multicriterio

(MDM)

Una matriz multicriterio fue desarrollada con el fin de determinar la pre factibilidad técnico-económica del proceso de oxidación con el sistema escorias-peróxido de hidrógeno-luz UV. A continuación se muestran una serie de tablas con la información técnica y económica de este trabajo comparado con otros dos estudios, para una concentración inicial de fenol igual a 50 mg/L.

Tabla 0-5 Comparación de condiciones de operación del proceso de fenol

	Θ	pH	H ₂ O ₂	Dosis de Catalizador	RmMOLAR	Remoción
Estudio	(min)		(g/m ³)	(g/m ³)	(Fe/H ₂ O ₂)	%
Valdés, 2008	150	3.5	2.84	0.5	0.128	98,5%
Huanosta, 2009	224	4	2.24	1	0.325	95%
Este estudio	60	6.5	1.24	0.733	0.429	100%

Con base en estos datos se calcularon los costos de tratamiento para los tres sistemas a evaluar. A continuación en la Tabla 4-5b se presentan los cálculos realizados para cada caso y posteriormente el desglose de los mismos.

- Cantidad de reactivos [Peróxido de hidrógeno (mg/L), Escoria de cobre (g/L)]
- % de remoción de fenol:

Este valor se calculó restando de la concentración inicial la concentración residual entre la concentración inicial de fenol y multiplicando por cien. Estos valores fueron



obtenidos de las lecturas del equipo de cromatografía de líquidos y con ayuda de la curva de concentración de fenol

- Tiempo (min) 10, 20, 30 y 60

Tabla 0-5b Tabla de costos para el tratamiento de agua contaminada con fenol por oxidación

Estudio	Costo					Total
	Reactivos			Total reactivos	Energía UV	
	ajuste pH	Catalizador	H2O2			
	(\$/m ³)	(\$/m ³)	(\$/m ³)	(\$/m ³)	(\$/m ³)	(\$/m ³)
Valdés, 2008	\$2.18	0.002	\$0.14	\$2.32	-	2.322
Huanosta, 2009	\$1.45	0.004	\$0.11	\$1.57	-	1.568
Este estudio	\$ -	0.003	\$0.06	\$0.07	0.0317	0.0968



Para la obtención de los datos económicos reportados en las tablas anteriores fue necesario realizar diversos cálculos que a continuación se describen:

Costo total

Ecuación 4.2

Costo de reactivos

Ecuación 4.3

Costo de Oxidación

Ecuación 4.4

Costo de catalizador

= precio de catalizador * cantidad de catalizador utilizado para 1m³

Ecuación 4.5

Costo de H₂O₂

= precio de H₂O₂ * cantidad de H₂O₂ utilizado para 1m³

Ecuación 4.6

Costo para ajuste de pH



= cantidad de solución NaOH 2.5Molar utilizada para ajustar pH por 1m^3 de agua* precio de solución NaOH 2.5Molar

Ecuación 4.7

Cantidad de solución NaOH 2.5Molar

= agregar 0.01 mL/L de solución de NaOH 2.5Molar * grados de ajuste de pH *Ecuación 4.8*

Precio de solución NaOH 2.5Molar

Ecuación 4.9

Al realizar la alcalinización de manera experimental se observó que fue necesario agregar 0.4 mL/L de solución de NaOH 2.5Molar para aumentar en un grado el pH. Fue utilizada dicha concentración por ser la que usaron los estudios a comparar

Costo de energía

Ecuación 4.10



Tabla 0-6 Precios de reactivos grado industrial (en mayoreo) y energía

	Precios	
	Precio	Precio g
Escoria Cu	\$ 4,00 [kg]	\$ 0,004
H ₂ O ₂	\$ 6.212,00 [113,4 kg]	\$ 0,05
NaOH	\$ 3.625,23 [10 kg]	\$ 0,363
H ₂ SO ₄	\$ 2.420,25 [32,4kg]	\$ 0,07
Energía eléctrica	\$ 2,11 [kW/h]	NA

DISTRIBUIDORA DE PRODUCTOS QUIMICOS HIDALGO, S.A. DE C.V.; Tarifas CFE 2011.

Los criterios evaluados en esta matriz fueron: cantidad de reactivos (escoria de cobre, peróxido de hidrógeno), % de remoción y tiempo de exposición a la luz UV; se evaluaron por ser los que tienen influencia en la toma de decisión para el desarrollo del proyecto.

Para la evaluación de estos factores fueron definidas tres variables:

A: Es la calificación asignada para cada uno de los factores evaluados y debe ser homogénea, en este caso el valor de la variable A oscilará entre 1 y 5

B: Se refiere al producto entre el número de factores evaluados y la máxima calificación de los mismos

C: Representa el cociente del valor de la variable **A** entre el valor de la variable **B** multiplicado por el porcentaje de impacto del análisis (técnico o económico), para este caso se tomo en cuenta un valor igual de impacto para ambos análisis.



Al final se realizó la sumatoria de los valores de **C** en cada uno de los casos y se generó un subtotal para cada análisis, sumando los subtotales se obtuvo el total, el cual fue el punto de comparación, donde un valor más alto indicaba un mejor resultado

Fue realizado un análisis de las curvas de degradación evaluando los porcentajes de remoción, el tiempo de contacto con luz UV, la cantidad de reactivos (Anexo E3; Anexo E4); también fueron comparados con lo reportado en otros estudios con el objetivo de definir los intervalos de evaluación.



4.5.1 Matriz de decisión multicriterio (MDM)

Se definieron intervalos para la calificación de los parámetros a evaluar, a cada uno de ellos se les dio un valor de 0 a 5

Tabla 0-7a MDM parte Técnica

		Factibilidad Técnica					
n →		1	2	3	4		
		θ	Catalizador	H ₂ O ₂	Remoción del contaminante	50	
			(escoria)				
		(min)	(g/m ³)	(g/m ³)	(%)		
Estudio	B ↓	Criterios de calificación →	0: > 240	0: > 1.00	0: >2.70	0: < 90	Sub total
			1: 201 - 240	1:0.91-1.00	1:2.41-2.70	1: 90-91	
			2: 161 - 200	2: 0.81-0.90	2:2.11-2.40	2: 92-93	
			3: 121 - 160	3:0.71-0.80	3:1.81-2.10	3: 94-95	
			4: 81 - 120	4:0.61-0.70	4:1.51 -1.80	4: 96-97	
			5: 40 - 80	5:0.50-0.60	5:1.20-1.50	5: 98-100	
Valdés, 2008	20	A	3	5	0	5	13
		A/B	0.15	0.25	0.00	0.25	0.65
		C	7.50	12.50	0.00	12.50	32.50
Huanosta, 2009	20	A	1	1	2	4	8
		A/B	0.05	0.05	0.10	0.20	0.40
		C	2.50	2.50	5.00	10.00	20.00
Este estudio	20	A	5	3	5	5	18
		A/B	0.25	0.15	0.25	0.25	0.90



		C	12.50	7.50	12.50	12.50	45.00
--	--	---	-------	------	-------	-------	-------

Tabla 0-7b MDM parte Económica

		Factibilidad Económica				
		n →	1	2		
			Costo Reactivos	Costo Energía		
			\$/m ³	\$/m ³	50	
Estudio	B ↓	Criterios de calificación →	0: > 2.5	0: < 1,0	Sub total	Total
			1: 2.01-2.5	1: 0,81-1,0		
			2: 1.71-2.0	2: 0,61 -0,8		
			3: 1.31-1.7	3: 0,41 -0,6		
			4: 0.91-1.3	4: 0,21 -0,4		
			5: 0.5-0.9	5 : 0 - 0,21		
Valdés, 2008	10	A	1	5	6.0000	
		A/B	0.10	0.50	0.60	
		C	5.00	25.00	30.00	62.50
Huanosta, 2009	10	A	3	5	8	
		A/B	0.30	0.50	0.80	
		C	15.00	25.00	40.00	60.00
Este estudio	10	A	5	4	9	
		A/B	0.50	0.40	0.90	
		C	25.00	20.00	45.00	90.00



Capítulo 5 Conclusiones

De manera general en este trabajo se determinó que el sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV, es efectivo para la remoción de fenol en agua, obteniendo 100% de oxidación de este contaminante bajo las condiciones óptimas de operación del proceso y sin generar lodos.

De manera particular se pudo concluir lo siguiente:

- Con base en los resultados de las pruebas del diseño experimental y en su análisis estadístico se estableció que el tiempo de irradiación de luz UV y la dosis de escoria, y su interacción influyen significativamente y de manera positiva la remoción de fenol.
- Se estimaron los valores óptimos teóricos de las variables evaluadas por medio de la paquetería estadística Stat Graphics: dosis de escorias [0.773 g/L], relación molar Fe/H₂O₂ [0.429], tiempo de exposición a la luz UV [60 min] para una concentración inicial de fenol [50 mg/L] para la máxima remoción de fenol [100%].
- Se evaluó este trabajo, por medio de una matriz de decisión multicriterio (MDM), la pre factibilidad técnico económica del sistema tipo Fenton (escorias de un complejo metalúrgico de cobre/peróxido de hidrógeno) asistido con luz UV para la remoción de fenol en agua. En comparación con otros estudios [Huanosta, 2009; Valdés, 2008], presentó una mayor prefactibilidad y se observa que se reduce drásticamente el tiempo de contacto, respecto a las dosis de reactivos, la dosis de catalizador no presenta una diferencia significativa, sin embargo se reduce al 50% el consumo de H₂O₂, y al ser un sistema heterogéneo no produce lodos, con un costo de 0.0968 \$/m³, siendo entre 2-3 veces más económico al de los dos estudios.



Referencias:

- Anderson D., Sweeney D., Williams T. Métodos Cuantitativos para los negocios. Mc Graw Hill. 1998.
- Arias Vladimir, Lovera Dávila D., Coronado Falcón Rosa. La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, Perú. 2004.
<http://www.scielo.org.pe/pdf/iigeo/v7n13/a04v7n13.pdf>
- Arias-Moreno A. Desarrollo y aplicación de foto catalizadores soportados en carbón activado de óxido de hierro para remover atrazina presente en agua. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México D.F. México. 2008.
- Ballester A., Sancho J., Verdeja L. F. Metalurgia extractiva: Procesos de obtención. vol II. Editorial Síntesis. España. 2003.
- Bishop W.G., Stern G., Fleischmann M., Marshall L. S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters. Warsaw Technical University, Department of Chemistry. 1968. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/026974919390140J>.
- Boyano A., Lázaro M.J., Cristiani C., Maldonado-Hodar F.J., Forzatti P., Moliner R. A comparative study of V_2O_5/AC and V_2O_5/Al_2O_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 . Instituto de Carboquímica. Zaragoza, España. 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708006967>
- Anuario estadístico de la industria siderúrgica mexicana 1999-2004. CANACERO. 2006. http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/Siderurgica/2008/ISM-2008.pdf
- Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero en México. CANACERO. 2008. <http://www.canacero.org.mx/>
- CANACERO.SEMARNAT.2006. <http://www.cmic.org/mnsectores/Agua/Semarnat/canacero/ESCORIAS2006.pdf>
- Cervantes Sandoval Armando, Márquez Dos santos María José. Diseño de experimentos curso práctico. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. México. 2007.



- Cha W., Kim J., Choi H. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. Arizona State University. 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405007487>
- Chamarro E., Marco A., Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Universitat de Barcelona, Spain. 2001. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11235870>
- Chan-Li H., Yao-Hui H., Cheng-Chien W., Chuh-Yung C. Photoassisted fenton degradation on nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University. 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116905006953>
- Chi-Jen Chung, Chung-Chien Chiang, Chang-Hsiung Chen, Ching-Hung Hsiao, Hsin-I Lin, Ping-Yen Hsieh, Ju-Liang He. Photocatalytic TiO₂ on copper alloy for antimicrobial purposes. Department of Materials Science and Engineering, Feng Chia University. 2008. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308002531>
- Chou S., Huang C. Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor. Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University. 2006. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1963108>
- Chun He, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University. 2002. <http://www.chemistrymag.org/cji/2002/04b056pe.htm>
- Convenio de concertación SEMARNAT-CANACERO CVSC-ITN 02-2003; Manejo de escorias. <http://www.canacero.org.mx/boletin/informa6/ecologi.asp>
- D.R. Gaskell. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. Mc-Graw Hill, Tokio, 1973.
- Entezari y Petrier C. A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-biodegradation of phenol. Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad. 2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304003376>



- Esplugas S., Jiménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. . 2002.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401003013>
- www.euskalit.net/pdf/folleto4.pdf. 2010.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano M. O. Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid: Combined effects of temperature and iron concentration. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química . 2009.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000091>
- Feng J., Hu X., Yue P. L., Zhu H. Y., Lu G. Q. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of orange II. Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology . 2003.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090200595X>
- García Leyton Luis Alberto. Aplicación de análisis multicriterio en la evaluación de impactos ambientales. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Projectes d'Enginyeria. 2004.
<http://tdx.cat/handle/10803/6830>
- Gilchrist J. D. Extraction Metallurgy. Tercera Edición. Editorial Pergamon. United Kingdom. 1985.
- Goldstein, S., Meyerstein, D., Czapski, G. The Fenton Reagents. Department of Physical Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem. 1993.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/089158499390043T>
- Gorai, Premchand J. R. K. Characteristics and utilization of copper slag—a review. 2003.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344902001714>
- Gumy D., Fernández-Ibáñez P., Malato S., Pulgarin C., Enea O., Kiw J. Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. 2005.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610500074X>
- Habashi F. Principles of extractive metallurgy: pirometalurgy. Editorial Gordon and Breach Science Publisher.vol 3. Coudad Inglaterra. 1989.



- Huanosta Gutiérrez Thalía. Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol. Tesis para título de Maestría en Ingeniería Ambiental. Instituto de Ingeniería, UNAM. México. 2009.
- <http://www.cfe.gob.mx/negocio/conocetarifa/Paginas/Tarifas.aspx>
- Forschung Institut für Baustoff. Research association for Iron and Steel Slag. 2000. http://www.zkg.de/en/artikel/zkg_2009-11_Slags_from_iron_and_steel_plants_and_their_use_in_the_building_materials_340343.html
- Izquierdo J. F., Izquierdo Torres J. F. Cinética de las reacciones químicas. Universidad de Barcelona. Editorial Illustrated. Publicado por Ediciones Universidad Barcelona. Barcelona, España. 2004.
- Jain A. K., Gupta V. K., Bhatnagar A., Suhas. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee. 2003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389403001468>
- Kambham K., Sangameswaran S., Datar S.R., Kura B. Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting. University of New Orleans. 2007. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652605002350>
- Kim J.K., Metcalf I.S. Investigation of the degradation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts. 2007. <http://www.mendeley.com/research/investigation-generation-hydroxyl-radicals-oxidative-role-presence-heterogeneous-copper-catalysts/>
- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, part I. 1916.
- Lee S., Oh J., Park Y. Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide. Korean Chemical Society, Seoul, COREE. 2006. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17787337>
- Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania. 2009.



- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408007930>
- Lipczynska-Kochani E., Sprah G., Harms S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. University of Waterloo. 1995.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565359400371Z>
 - Martínez de la Cuesta P. J. y Martínez E. R. Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Editorial Pearson Prentice Hall. España. 2004.
 - Martínez E.C. y López G.D. Tratamiento Químico de contaminantes orgánicos el proceso Fenton. INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional, ciudad Santa Fe, Argentina. 2000.
http://www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton_paper.pdf
 - Montgomery D. C., Diseño y análisis de experimentos. Editorial Limusa Wiley. México. 2004.
 - Morral F.R., Jimeno E., Molera P. Metalurgia General. Editorial Reverté. Ciudad España. Capítulo 2. 1982.
 - Norma Oficial Mexicana. NOM-001-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México. 1996.
 - Norma Oficial Mexicana. NOM-052-SEMARNAT-2005. Características de los residuos peligrosos, límites de un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México. 2005.
 - Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A. M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. Universität Karlsruhe. (1999).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270197000111>
 - Ortiz N., Pires M., Bressiani J. Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. Nuclear Energy Research Institute. 2001.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X00001239>
 - Parra S., Guasaquillo I., Enea O., Mielczarski E., Mielczarki J. Albers P., Kiwi-Minsker L., Kiwi J. Abatement of an azo dye on structure C- Nafion/Fe- iron surfaces by Photo-Fenton reaction leading to carboxylate intermediates with a remarkable biodegradability increase of the treated solution. (2003).



- http://infoscience.epfl.ch/record/84737/files/03_Parra_JPhysChemB.pdf
- Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. Université Paris. (2008).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308000660>
 - Prato-Garcia D., Vásquez-Medrano R., Hernández-Esparza M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. Universidad Iberoamericana. 2009.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X08002065>
 - Redondo Camacho Vanessa Esmeralda. Inactivación de huevos de *Áscaris suum* presentes en agua utilizando escoria de cobre como catalizador en la reacción Fenton. Instituto de Ingeniería, UNAM. 2010.
 - Sancho J., Verdeja L. F., Ballester A. Metalurgia extractiva: Procesos de obtención. Vol II. Editorial Síntesis. España. 2003.
 - Solís López Myriam. Inactivación de huevos de *Áscaris suum* presentes en el agua mediante el proceso Fenton con luz UV. Instituto de Ingeniería. UNAM. 2009.
 - The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. John Wiley & Sons; 13 Edición. Ciudad N.J. 2001.
 - Valdés Curiel A. Aplicación de escorias de hierro y cobre para remover compuestos fenólicos presentes en agua. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM. México, D.F. 2008.
 - Xiao-yan L., Yu-hong C., Yu-jie F., Zhao-Ming X., Ji-Dong G. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. The University of Hong Kong. 2005.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405001120>
 - Yuan-Shen L.. The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. National I-Lan Institute of Technology. 1999
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X99002391>



Anexo A Escorias metalúrgicas de cobre

Aproximadamente el 90% del cobre primario mundial se extrae de minerales sulfurados. Estos minerales son difícilmente explotables por métodos hidrometalúrgicos, como lo son los óxidos, por ello son extraídos por medio de técnicas pirometalúrgicas [Sánchez e Imris, 2002]. Los minerales de los cuales se extrae el cobre (cuprita, azurita, malaquita etc.) raramente contienen más del 15% de Cu. La clasificación de los minerales se divide en dos grupos principalmente, los magmáticos y los sedimentarios. Una vez extraído de la mina, el mineral de cobre, puede ser refinado de dos maneras diferentes: por vía húmeda (lixiviación en pilas) o vía seca (pirometalurgia). El proceso más importante para el enriquecimiento de los minerales sulfurados es la flotación. Si el contenido de cobre es superior al 3% se realiza por vía seca y si el contenido de cobre está comprendido entre un 0.3 y 3%, se realiza por vía húmeda. La mayor impureza de la mata, para la extracción de cobre, es el hierro. Dentro del proceso de extracción por vía seca (pirometalúrgica) se distinguen seis etapas [Morral *et al.*, 1982; Habashi, 1989]:

- a) Concentrado de mena (flotación)
 - b) Tostación previa del mineral
 - c) Fusión para la obtención de una mata con 35% de cobre
 - d) Conversión de la fase sulfurada
 - e) Refinado del cobre bruto
 - f) Electrorrefinado para cobre con 99% de pureza
-
- a) Concentración de mena: Consiste en una operación concentradora para incrementar el contenido de metal, mediante el procedimiento de la flotación. Consiste en la adición de productos químicos como el isopropil, el cianuro de sodio y cal, que hacen flotar los sulfuros de cobre y deja los sulfuros de hierro en el fondo.
 - b) Tostado previo del mineral: Se utiliza para oxidar los concentrados de sulfuro y para alcanzar así las condiciones que permitan su tratamiento en operaciones piro o hidrometalúrgicas.
 - c) Fusión para la obtención de una mata: Consiste en la fusión del producto de tostado en presencia de sílice (fundente) en un convertidor o en un horno Flash de donde se extrae el



producto con un 30% a 35% de pureza, a este producto se le denomina mata. La temperatura de fusión es aproximadamente de 1 200 °C. Para lograr esta temperatura se usan quemadores a petróleo y se inyecta aire durante el proceso. Durante el proceso se hace uso del horno del reverbero o bien del horno eléctrico, dependiendo de la disponibilidad del combustible. Enseguida se muestra un diagrama del proceso de producción de cobre [Morral *et al.*, 1982; Gilchrist, 1985].

Existen dos etapas en las cuales se generan las escorias: en la etapa de fusión y en la de refinación. La primera etapa consiste en la mezcla de la ganga o producto de la tostación con un fundente en presencia de sílice SiO_2 . Los productos de esta etapa son la mata (sulfuros de cobre y hierro) y la escoria.

La escoria resulta estar compuesta de la ganga, el fundente, y el óxido de hierro que ha pasado al silicato.

- d) Conversión de la mata en cobre bruto: La fase de la conversión de la mata en cobre bruto consiste en que la mata fundida se introduce en un convertidor y se adiciona sílice. A este proceso se le denomina reducción y tiene como objetivo formar la escoria.

En esta etapa la escoria tiene una composición específica como $2n$ (SiO , FeO), posteriormente esta es colada y extraída [Morral, 1982; Gilchrist, 1985].

Las escorias tienen un rol fundamental durante la piro refinación, en la disolución de impurezas de la fase metálica, seis son las características más importantes que deben poseer las escorias de extracción de cobre para asegurar la máxima eficiencia durante la operación piro metalúrgica:

- La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal o de la mata.



- La escoria debe ser fácilmente manejable durante el proceso; esto es, debe existir un compromiso entre baja viscosidad.
- La escoria que va a descarte debe contener mínimas cantidades del metal, disuelto o en suspensión.
- El intervalo de operación de la escoria debe ser tal, que admita variaciones tanto en la composición de la escoria misma como en la alimentación al reactor sin producir trastornos de funcionamiento.
- La escoria debe asegurar una buena eliminación de los elementos menores no deseados.
- Las escorias, como en cualquier sistema metalúrgico, suelen representarse por diagramas de equilibrio, conocidos también como diagramas de fases.

Las escorias de cobre por lo general, son silicatos de hierro SiO_2 , aunque existen otros elementos en su composición que no superan el 20% por lo que no se toman en cuenta. Esto es posible gracias a los estados multivalentes del hierro, que le permiten estar presente en la escoria con varios grados de oxidación. Aunque no es deseable extraer el cobre en la escoria, el contenido de cobre que se pierde, puede deberse a que éste es atrapado mecánicamente en la escoria durante el proceso de fusión [Morral *et al.*, 1982; Sánchez e Imris 2002; Gilchrist, 1985].



Anexo B Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada representan una alternativa en los tratamientos de agua potable y de aguas residuales. Estos procesos permiten la degradación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. A diferencia de los tratamientos convencionales, los POA permiten alcanzar una alta eficiencia de degradación. Entre las diferentes ventajas de los POA están las siguientes:

- Sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración.
- Permiten la destrucción completa del contaminante mediante su oxidación.
- Son muy útiles como pre tratamiento para los procesos biológicos.

Los POA son procesos fisicoquímicos que pueden producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Se basan en la generación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual tiene un gran poder de oxidación. El $\cdot\text{OH}$ puede reaccionar de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que los oxidantes alternativos como el Ozono (O_3). El $\cdot\text{OH}$ es después del flúor el oxidante más poderoso. Para ser eficientes, los POA deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilos.

Las variables importantes en las reacciones de los contaminantes con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son: pH y temperatura del agua a tratar, carbono orgánico total (TOC) y concentraciones de bicarbonato y carbonato. En aguas de alta alcalinidad, el radical hidroxilo reaccionará con el bicarbonato y el carbonato, entrando en competición con las reacciones de los contaminantes.

A diferencia del ozono, el radical $\cdot\text{OH}$, es no selectivo ya que las constantes de reacción de los diferentes solutos con respecto a éste radical son muy parecidas.

La siguiente tabla muestra un listado de los POA clasificándolos como procesos foto químicos y procesos no foto químicos.



Procesos no foto químicos	Procesos foto químicos
Ozonización en medio alcalino ($O_3/^{\bullet}OH$)	UV con peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/ H_2O_2)	UV con ozono (UV/ O_3)
Proceso electro Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2 /energía eléctrica)	Foto catálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	Foto Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2 /UV)
Proceso Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)	

Procesos no foto químicos de oxidación avanzada

Estos procesos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Se pueden enumerar algunos procesos de esta categoría:

Ozonización en medio alcalino

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, o de una reacción radical favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva).

El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. El ozono se transforma sólo en O_2 y H_2O . El ozono puede producirse fácilmente in situ por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni gustos residuales. En contraposición con los beneficios anteriores el uso de ozono involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Por ello, el proceso requiere eficiente agitación,



haciendo necesario el uso de difusores, mezcladores en línea, venturis y torres de contacto. Para la destrucción completa de un compuesto se necesita, además, una relación molar bastante alta de O_3 a contaminante (mayor que 5:1), con el consiguiente aumento de costos. Como las aguas tratadas no deben contener ozono residual, deben introducirse desgasadores finales en el circuito, aumentando más aún el costo del proceso.

Ozono/ H_2O_2

La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada. El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable.

Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO^\bullet con los compuestos orgánicos. El H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones. La reacción genera HO^\bullet consumiendo H_2O_2 y O_3 , a través de un mecanismo en cadena.

El proceso es costoso pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima O_3/ H_2O_2 es $\cong 2:1$. El proceso se acelera a pH alcalino. El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados, por lo tanto, es excelente para el pos tratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. Con elevadas dosis de ozono, se logra la remoción de varios compuestos presentes en el influente; sin embargo, no puede eliminarse totalmente la carga orgánica, y se forman numerosos subproductos hidroxilados residuales (Orland *et al.*, 1997).



Descarga electrohidráulica - Ultrasonido

Esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia, aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 barios en el centro de las burbujas colapsadas) (Dong *et al.*, 1993). La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de H₂O súper crítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica en presencia de oxígeno.

La técnica es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos breves (minutos a horas) (Destailats *et al.*, 2000). El método es muy bueno para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes.

Proceso de Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos (Fenton, 1894). Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba el radical HO•. A pH < 3, la reacción es auto catalítica, ya que el Fe (III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena. El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO•.

Más adelante se describirá detalladamente este proceso.



Procesos foto químicos

La discusión de los procesos no foto químicos debe haber dejado en claro que los mismos proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. A continuación se enumeran algunos de estos procesos:

Luz UV con peróxido de hidrógeno (UV/ H₂O₂)

El uso de UV/peróxido de hidrógeno ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. El peróxido es una fuente efectiva de HO•, produciendo 2 HO• por cada H₂O₂. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja eficiencia de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante.

El método UV/ H₂O₂ es uno de los POA más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo órgano clorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas.



Luz UV con ozono (UV/ O₃)

La irradiación del ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales HO•, y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales. Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de generar H₂O₂ y luego HO•. En realidad, se trata de una combinación de UV/ H₂O₂ y O₃/ H₂O₂, pero la ventaja es que el ozono puede usarse, para tratar aguas con alto grado de absorción de luz UV. La eficiencia es superior a la de O₃ o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm). El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel, en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados). Es el mejor método para el tratamiento de PCBs. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O₃, que produce una cantidad adicional de HO• y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia

El uso de ozono, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O₃ en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de VOCs causado por el burbujeo del reactivo. También puede utilizarse la combinación UV/ H₂O₂ / O₃, que acelera el proceso térmico. La adición de luz al proceso H₂O₂ / O₃ produce un aumento neto de la eficiencia, y los estudios de aplicación se encuentran ya a escala de planta piloto. Las técnicas UV/ O₃ y UV/ H₂O₂ están comercialmente Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes disponibles. Los tres procesos UV/ H₂O₂, UV/ O₃ y UV/ H₂O₂ / O₃ han mostrado ser muy efectivos para la descontaminación de aguas subterráneas.



Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el foto catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones foto sensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, W O_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre, lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los foto catalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). La eficiencia de la reacción foto catalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas foto generadas. Por otra parte, como no hay una separación



física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .

Foto-Fenton

Los procesos de Fenton no conducen generalmente a la mineralización de los compuestos orgánicos, por lo que debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante (Bauer *et al.*, 1993)

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitro aromáticos, fenoles poli clorados, herbicidas y plaguicidas. Este tema se abordará más adelante.



Catalizador: hierro

La dosis del catalizador depende de la concentración del sustrato y de las eficiencias de remoción que se quieran alcanzar. Se consideran los siguientes aspectos [Boyano *et al.*, 2009; Izquierdo, 2004]:

- Una dosis constante de Fe^{2+} : Sustrato superior al valor mínimo (típicamente una parte de Fe por 10-50 partes de sustrato), es necesaria para obtener eficiencias adecuadas.
- Una dosis de Fe superior a la estequiométrica satura las propiedades quelantes de las aguas residuales, debido a que es necesario tener el hierro sin formar complejos para poder catalizar la formación de radicales hidroxilo.
- La dosis de hierro puede ser expresada como una relación con respecto a la dosis de peróxido de hidrógeno y el intervalo típico es de una parte de hierro por 5-25 partes de peróxido de hidrógeno en peso [González, 2001].

Oxidante: peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), es un líquido altamente polar, incoloro con sabor amargo, ligeramente más viscoso que el agua, es inestable y se descompone rápidamente en agua con liberación de calor. Es un oxidante fuerte, su potencial estándar es de 1.80 y 0.87 a PH de 0 y 4 respectivamente [Chamarro *et al.*, 2001]. Aunque no es inflamable, puede causar combustión espontánea cuando se pone en contacto con materia orgánica o algunos metales como cobre o plata. Debido a que es un agente oxidante seguro, eficaz, de gran alcance y versátil su campo de aplicación es muy amplio. Se han realizado estudios de remoción de contaminantes en aguas residuales, tales como sulfitos, hipo cloruros, nitratos, cianuros y cloruros. También es útil en el tratamiento de óxido de sulfuro y óxido de nitrógeno gaseosos. Se emplea en el blanqueo de pulpa de papel y la síntesis orgánica. Sin embargo, por sí sola la oxidación con H_2O_2 no es efectiva para altas concentraciones de contaminantes refractarios como compuestos aromáticos clorados y compuestos inorgánicos [Neyers y Bayens, 2003].



Especie intermediaria radical $\cdot\text{OH}$

El radical hidroxilo contiene un electrón no apareado lo que da origen a su inestabilidad y rápida reactividad, posee un poder de oxidación de 2.06 con respecto al del Cl_2 y con respecto al NHE es de 2.8 V por esto es considerado como una de las especies más oxidantes, su poder oxidante es solo superado por el del flúor (2.23). [Goldstein *et al.*, 1993].

Fenton intensificado

Este término se refiere al remplazo de equipos de gran tamaño por otros que son más pequeños y más eficientes, reducción de costos y consumo de energía. En el proceso de Fenton intensificado se utiliza H_2O_2 y nano partículas de hierro (1-10nm), El proceso de Fenton intensificado ofrece ciertas ventajas que pueden garantizar su eficiencia y eficacia en aplicaciones industriales [Martínez *et al.*, 2000; Solís, 2009]:

- Permite operar a cualquier temperatura entre 25 y 130 °C, estableciendo tiempos de residencia muy cortos (segundos)
- No requiere ajuste de PH
- Control avanzado de la dosificación de catalizadores y reactivos
- Incorpora la integración energética para aprovechar la energía exotérmica de la reacción
- Tiene elevada eficiencia térmica y de mezclado
- Utiliza instalaciones compactas

Estas características permiten ampliar el espectro de aplicación del proceso de Fenton

Proceso Fenton modificado con complejos

En el proceso modificado con complejos se utilizan ligantes, para inmovilizar el hierro y que no precipite a pH altos o para que la reacción sea continua y se utilice menos peróxido al haber una producción continua de radicales $\cdot\text{OH}$. La quelatación hace más amplio el



intervalo de PH sobre el cual el hierro es soluble por que los ligandos quelantes compiten favorablemente con los iones hidróxidos por la coordinación y los complejos quelados que forman son típicamente solubles. La quelatación puede acelerar el proceso de Fenton y en casos retardar la reacción tipo Fenton [Wells y Salam, 1986; Gallard *et al.*, 1999]

En 1992 Sun y Pignatello, encontraron muchos ligandos poli dentados (orgánicos e inorgánicos) que pueden ser eficaces para catalizar el Fe^{3+} en el proceso de oxidación por el proceso de Fenton del 2,4-D a pH 6. Entre los agentes quelantes activos que hallaron se puede mencionar: los aminopolicarboxilatos policarboxilatos, carboxilatos heterocíclicos y polihidroxiaromaticos el quelato NTA es efectivo para la degradación del tetracloroetileno en agua (Howsawkung *et al.*, 2001). Los compuestos polihidroxiaromaticos tienen como ventaja su habilidad de reducir el Fe^{3+} (Rodríguez *et al.*, 1999).

Electro-Fenton

La electro generación de peróxido de hidrógeno, de Fe (II) o de ambos simultáneamente es una manera de aumentar la velocidad de oxidación del proceso de Fenton. En presencia del ion hierro y un medio acuoso ácido, aumenta el poder de oxidación por la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este proceso de electro-Fenton puede generar $\cdot\text{OH}$ por la oxidación simultanea de O_2 por medios electroquímicos, en presencia de cantidades catalíticas de iones de hierro [Otura, 2000; Wang *et al.*, 2008; Solís, 2009]. La generación de los reactivos depende principalmente del potencial de celda, de las condiciones de solución y de la naturaleza de los electrodos.

En principio, el proceso electro-Fenton más prometedor es en donde el ion férrico es reducido a ferroso en el cátodo. Sin embargo la regeneración de Fe^{2+} es lenta aún en la densidad corriente optima, y tanto la densidad corriente como la eficacia corriente se apagan precipitadamente por encima de pH 2.5.

Las técnicas electroquímicas son más amigables para el ambiente que los métodos químicos de tratamiento de aguas contaminadas. Un inconveniente significativo importante son las reacciones “parásitas”, por ejemplo, la electrólisis del agua, que a



menudo compite con la reducción de O_2 , la electrólisis de los contaminantes y disminuye la eficiencia de energía [Rodgers y Bounce, 2001]. Además, en la mayor parte las condiciones, las impurezas contaminantes están presentes en concentraciones tan bajas que los procesos electroquímicos son controlados por el fenómeno de difusión (Conway *et al.*, 2001). Las reacciones resultantes en la difusión limitada pueden mejorarse aumentando el área de los poros de los electrodos los cuales pueden pasar de 2 dimensiones electroquímicas a casi 3 dimensiones cambiando la distribución del área (Conway *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2008).



Anexo C Fenol

Recibe el nombre de fenol, el alcohol monohidroxílico derivado del benceno; dándosele, además, a todos los compuestos que tengan un radical oxidrilo unido al anillo bencénico. El fenol fue obtenido por Ruge en 1834; separó del asfalto lo que llamó ácido carbólico, nombre con el que se conoció hasta principios de este siglo. Es utilizado en este estudio como molécula modelo.

Características físicas y químicas

El fenol en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH , y tiene un punto de fusión de $43\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $182\text{ }^\circ\text{C}$. El fenol no es un alcohol, debido a que el grupo funcional de los alcoholes es $R-OH$, y en el caso del fenol es $Ph-OH$. El fenol es conocido también como ácido fénico o ácido carbólico, cuya K_a es de $1,3 \cdot 10^{-10}$. Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno. Tiene un olor repugnantemente dulce y alquitranado. Se puede detectar el sabor y el olor del fenol a niveles más bajos que los asociados con efectos nocivos. El fenol se evapora más lentamente que el agua y una pequeña cantidad puede formar una solución con agua. El fenol se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con la llama.

Químicamente, el fenol, se caracteriza por la influencia mutua entre el grupo hidroxilo u oxidrilo ($HO:$) y el anillo aromático. El grupo fenilo ó fenil negativo, es la causa de una leve acidez del grupo oxidrílico (pK en solución acuosa a $25\text{ }^\circ\text{C}$ es $1,3 \times 10^{-10}$). En fenol reacciona con las bases fuertes para formar sales llamadas fenóxidos.



Usos y producción

El fenol es una sustancia manufacturada. Industrialmente se obtiene mediante oxidación de cumeno (isopropil benceno) a hidroperóxido de cumeno, que posteriormente, en presencia de un ácido, se disocia en fenol y acetona, que se separan por destilación.

El fenol se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. El fenol es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante, también para producir agroquímicos, policarbonatos, en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta

Aguas residuales con presencia de fenol

Desafortunadamente, el fenol es uno de los principales desechos de industrias carboníferas y petroquímicas industria del petróleo, industrias de manufactura de nylon, resinas de epóxido y policarbonatos; que presentan concentraciones de hasta 200 ppm; como consecuencia el fenol entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano, y forma compuestos fenilclorados, muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar membranas celulares.

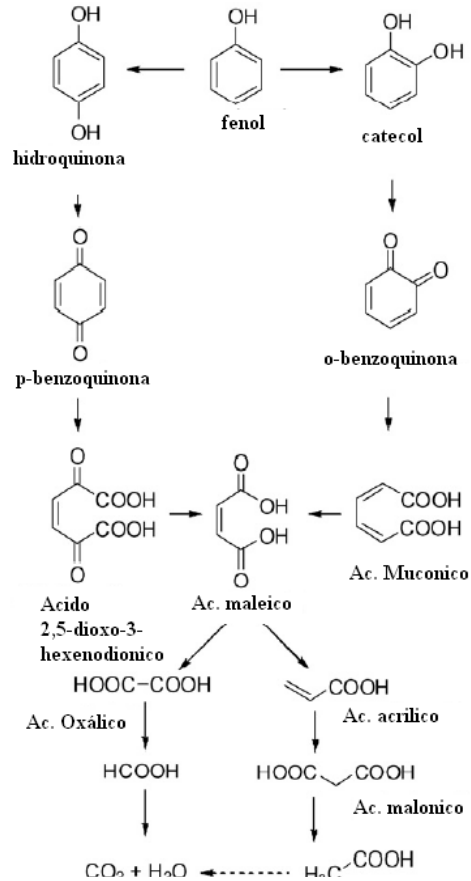


Legislación

La EPA ha establecido un aviso de salud de por vida para adultos de 4 miligramos de fenol por litro de agua potable (4 mg/L). La EPA también recomienda que el nivel de fenol en aguas superficiales (lagos, arroyos) no exceda 3.5 mg/L para evitar consumir agua o peces contaminados. La NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, señala que para agua potable la concentración de fenol no debe exceder de 0.001mg/l

Procesos de remoción de fenol

Dentro de los procesos de remoción de fenol se encuentran las lagunas de estabilización [Avelar *et al.*, 1994], la ozonización [Ramírez, 2002], la adsorción [Curiel, 2008], y los procesos tipo Fenton tanto homogéneo como heterogéneo [Huanosta, 2009; Massa *et al.*, 2009]



Mecanismo de degradación de fenol simplificado [Liotta, *et al.*, 2009]



Anexo D. Técnicas analíticas

Anexo D1 Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno

Método iodométrico (concentración > 10⁻³ m) (34 mg/L)

Las soluciones madres de peróxido de hidrógeno pueden cuantificarse por este método. En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

Para conocer la concentración de una solución madre de peróxido con una concentración teórica de aproximadamente 300g/L hay que hacer una dilución 1:500 y determinar mediante este método.

Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- a) 0.162 g de KI
- b) 2 mL de una solución de H₂SO₄ 1N,
- c) 50 mL de la solución a cuantificar,
- d) 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de Tiosulfato de sodio 0.1N, una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de Tiosulfato de sodio hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay 1 mL del indicador de almidón; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el color azul desaparezca.



La concentración de peróxido se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * 34) / (VE * 2)$$

Donde:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Volumen de solución titulante (L)

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H_2O_2

VE = Volumen total de muestra (L)

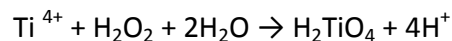
Preparación de solución de almidón como indicador (Estándar Métodos)

Para 5g de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante. Conservar con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g de propionato de sodio y 2g de azida de sodio por litro de solución de almidón.



Anexo D2 Método colorimétrico; curva de calibración del peróxido

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti (V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943).



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro.

Para determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar se realiza una curva de calibración de la siguiente manera:

Preparar muestras de H_2O_2 de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L.

En un matraz aforado de 10 mL, agregar 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar hasta la marca del aforo con la solución de peróxido de hidrógeno.

Preparar un matraz con 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar con agua destilada a fin de usarlo como blanco.

Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima ($\lambda=410$ nm) para las distintas concentraciones.

Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H_2O_2 de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de H_2O_2 normalizada con



permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis).

Se recomienda que las soluciones de peróxido de hidrógeno a adicionar en el experimento se preparen el mismo día para evitar su degradación.

Anexo D3 Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.

Una vez confirmada la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno, el siguiente procedimiento se utiliza para determinar la concentración de soluciones de peróxido que se adicionan al inicio del experimento, así como la concentración residual al final del mismo

Como primer paso se preparó un tubo hach con 9.5mL de agua destilada y 0.5mL de sulfato de Titanio (para usarla como muestra patrón) y una serie de 5 tubos Hach por prueba de oxidación realizada depositando en cada uno de ellos 9.3mL de agua destilada al pH de la reacción dada y 0.5mL de Sulfato de Titanio y etiquetando cada uno de los tubos con el nombre de la prueba y el tiempo en que se tomo la muestra a la que se desea medir el peróxido residual. De cada una de las muestras se tomó una alícuota de 0.2mL y se adicionó al tubo hach etiquetado con el nombre y tiempo de la muestra a medir. Se cerraron los tubos y se agitaron manualmente para homogenizar la muestra. En el espectrofotómetro se ajustó el nivel de absorbancia con el tubo de la muestra patrón a cero, luego se leyeron los valores de absorbancia para cada una de las pruebas. Se interpolaron los valores obtenidos en la curva de determinación del peróxido realizada con anterioridad (Anexo D2). El valor obtenido de la curva es preliminar, para obtener la concentración de peróxido residual a cada lapso de tiempo, fue necesario multiplicar este valor obtenido por 20 que es la proporción que existe entre las muestras tomadas para realizar la curva y las muestras tomadas en las pruebas de oxidación.



Anexo D4 Determinación de la concentración de hierro en solución

Para determinar la concentración de residual al final de las pruebas de oxidación, se utilizó un método colorimétrico Ferrospectral® de Merck en donde el hierro reacciona sólo en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado. Al mismo tiempo sirve como tampón de pH. La reacción de color no muestra prácticamente ninguna influencia de la temperatura. Intervalo de medida: 0.010 – 5.0 mg/L en cubeta de cuarzo de 10 mm. El procedimiento es el siguiente:

Se toman 5 mL de la muestra a analizar. Se adicionan 3 gotas de Fe:AN y mezclar. Se espera a que reaccione durante 3 minutos. Se mide frente a la muestra en blanco a 565 nm. Se prepara la muestra primero en tubos de ensayo, comprobando que el volumen de muestra es suficiente para cubrir el camino de los rayos del fotómetro a través de la celda. La medición se hace en el espectrofotómetro Nova-60 introduciendo el tubo auto selector con la marca de frente al operador. La lectura se da directamente en mg/L de Fe.

Estabilidad con el tiempo: Si el hierro está presente en forma ionógena, el complejo de color prácticamente se desarrolla inmediatamente después de la adición de reactivos, y al cabo de 10 horas, disminuye solamente en un 1%, ya que el ácido tioglicólico solo disgrega lentamente el hierro hidrolizado. En la práctica se utilizan tiempos estándar de 3 a 30 minutos. Un aumento del color creciente indica siempre hierro en esta forma.



Anexo D5 Curva de calibración del Fenol

Para determinar la concentración de fenol se realiza una curva de calibración de la siguiente manera:

Se preparan muestras de fenol de concentraciones conocidas: 5, 10, 20, 40, 60 mg/L de fenol en agua destilada.

Se toman alícuotas de las muestras antes preparadas. Dichas alícuotas son filtradas en un swinnex de 10mm \varnothing a través de una membrana con un \varnothing de poro de 0.45 μ m llenando hasta tres cuartas partes 2 viales de 2mL debidamente etiquetados por cada muestra. Los viales son colocados en el equipo de cromatografía de líquidos (HPLC), donde se lee el área para cada una de las pruebas.

Se construye una curva de calibración área vs Concentración.

Anexo D6 Determinación de la concentración residual de fenol

Se tomaron alícuotas de las muestras de las pruebas de oxidación. Dichas alícuotas fueron filtradas en un swinnex de 10mm \varnothing a través de una membrana con un \varnothing de poro de 0.45 μ m llenando hasta tres cuartas partes 2 viales de 2mL debidamente etiquetados por cada muestra. Los viales fueron colocados en el equipo de cromatografía de líquidos (HPLC), donde se lee el área para cada una de las pruebas. Se interpolaron los valores obtenidos en la curva de determinación de fenol realizada con anterioridad.



Anexo E. Resultados experimentales

Anexo E1 Pruebas preliminares de oxidación

		H ₂ O ₂ +UV+ ESCORIAPLUS			
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
LU1	1	324,8	2,3		
	2	425,9	2,6		
	3	39,6	3,3		
	4	112,9	2,8	3,2	
LU1*	1	529,5	2,28		
	2	491,2	2,61		
	3	134,8	3,2		
	4	117,1	4,08	3,3	
LU2	1	2,52	2,1		
	2	2,53	2,5		
LU2*	1	174	2,22		
	2	266	2,53		
LU3	1	597,5	2,25		
	2	193,6	2,36		
	3	268,9	2,56		
LU3*	1	926,1	2,28		
	2	262,1	2,59		
LU4	1	152,6	2,23		
LU4*	1	94,3	2,23		
LU5	1	60,6	2,21		
50	1	1762	4,13		



UV FENOL					
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
F1	1	106,02	2,3		
	30	22,06	3,3		
	3	1790,32	4,2	48,7	
F1*	1	107,89	2,3		
	30	23,74	3,3		
	3	1789,45	4,2	48,7	
F2	1	150,11	2,3		
	60	47,45	3,3		
	3	1760,5	4,2	47,9	
F2*	1	154,54	2,3		
	60	54,41	3,3		
	3	1762,8	4,2	47,9	
F3	1	303,03	2,3		
	120	118,031	3,3		
	3	1728,3	4,2	47,0	
F3*	1	311,2	2,3		
	120	118,71	3,3		
	3	1725,4	4,2	46,9	
F4	1	410,7,	2,3		
	240	182,82	3,3		
	3	1585,14	4,2	43,1	
F4*	1	424,01	2,3		
	240	196,79	3,3		
	3	1588,92	4,2	43,2	



F5 480	1	450,6	2,3	
	2	58,18	2,59	
	3	217,51	3,3	
	4	1285,71	4,15	35,0
F5* 480	1	477,36	2,3	
	2	42,38	2,6	
	3	251,74	3,29	
	4	1298,77	4,14	35,3

PEROXIDO + UV FENOL					
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
P1 30	1	1696,43	4,14	46,1	
	P1*	1	1703,94	4,15	46,3
P2 60	1	575,47	2,29		
	2	398,27	2,6		
	3	116,67	2,86		
	4	347,85	3,3		
	5	1028,51	4,14	28,0	
P2* 60	1	593,53	2,28		
	2	434,65	2,6		
	3	138,02	2,86		
	4	364,4	3,29		
	5	1006,91	4,13	27,4	
P3 120	1	989,12	2,3		
	2	455,54	2,61		
	3	150,6	2,87		
	4	374,11	3,3		
	5	349,11	4,13	9,5	



P3*	1	1048,29	2,29	
	120	2	470,28	2,61
	3	152,82	2,87	
	4	381,73	3,28	
	5	326,75	4,12	8,9
P4	1	1080,55	2,28	
	240	2	430,44	2,6
	3	75,03	3,28	0,0
P4*	1	1079,36	2,28	
	240	2	423,06	2,61
	3	72,17	3,29	0,0
P5	1	1708,89	2,31	
	480	2	119,09	2,62
P5*	1	1410,02	2,3	
	480	2	129,1	2,61

PEROXIDO + ESCORIA Fo FENOL					
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
Po+	1	877,7	2,3		
	2	260,1	2,5		
	3	12,1	3,2		
	4	1851,2	4	50,3	
Po+*	1	847,6	2,3		
	2	267,5	2,6		
	3	12,1	3,2		
	4	1821,2	4,1	49,5	
P1+	1	742,4	2,3		
	2	316,3	2,6		
	3	10,8	3,2		



		4	1504,3	4,1	40,9
P1+*	1	723,9	2,3		
	2	26,4	2,5		
	3	313,5	2,6		
	4	10,4	3,2		
	5	1500,6	4	40,8	
P2+	1	162,6	2,2		
	2	441,6	2,6		
	3	112,1	3,2		
	4	5,4	3,4		
	5	1354	4	36,8	
P2+*	1	127,1	2,2		
	2	477	2,6		
	3	146,4	3,2		
	4	8,7	3,4		
	5	1273,3	4	34,6	
P3+	1	174,1	2,3		
	2	413,4	2,6		
	3	96,3	2,8		
	4	357,3	3,2		
	5	25,1	3,4		
	6	601,3	4	16,4	
P3+*	1	189	2,3		
	2	411,5	2,6		
	3	96,5	2,8		
	4	377,7	3,2		
	5	31,2	3,4		
	6	553,6	4	15,1	
P4+	1	271,5	2,2		
	2	396	2,4		



		3	51,5	2,6	
		4	227,2	3,2	
		5	16,9	3,4	
		6	80,5	4	2,2
	P4+*	1	344,5	2,2	
		2	156	2,4	
		3	512,9	2,6	
		4	210,5	3,2	
		5	15,3	3,4	
		6	69,6	4	1,9

PEROXIDO + ESCORIA +UV FENOL					
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
U1	1	887,2	2,2		
	2	473,4	2,5		
	3	63	3,2		
	4	1281,6	4	34,8	
U1*	1	861,1	2,2		
	2	487,2	2,5		
	3	65,9	3,2		
	4	1272,6	4	34,6	
U2	1	1656,9	2,3		
	2	351,3	2,6		
	3	636,4	4	17,3	
U2*	1	1670,4	2,3		
	2	293,4	2,5		
	3	641,6	4	17,4	
U3	1	104,8	2,1		



		2	292,9	2,3	
		3	305,4	2,6	
		4	48,2	3,2	
		5	118	4	3,2
	U3*	1	132,8	2,2	
		2	216,7	2,3	
		3	323	2,5	
		4	42,7	3,2	
		5	119	4	3,2
	U4	1	55,8	2,5	
		2	25,2	3,2	
		3	14,5	3,4	
		4	60,7	4	1,7
	U4*	1	79,5	2,6	
		2	10,1	3,2	
		3	13,2	3,4	
		4	59,1	4	1,6
	U5	1	9,9	3,2	
		2	9	3,4	
		3	41,9	4	1,1
	U5*	1	8,7	3,2	
		2	7,7	3,4	
		3	38,2	4	1,0

PEROXIDO FENOL					
MUESTRA	PICO	AREA	min	FENOL	
Po	1	721,4	2,2		
	2	313,4	2,6		
	3	35,5	3,2		
	4	1591,7	4		43,3



	Po*	1	686,7	2,2	
		2	281,7	2,5	
		3	28,4	3,2	
		4	1590,2	4	43,2
	P1	1	670,7	2,2	
		2	333,4	2,5	
		3	19,6	3,2	
		4	1373,1	4	37,3
	P1*	1	655,3	2,2	
		2	317,6	2,5	
		3	21,9	3,2	
		4	1388,9	4	37,8
	P2	1	366	2,6	
		2	62,4	3,2	
		3	1290,5	4	35,1
	P2*	1	394,1	2,5	
		2	65,6	3,2	
		3	1287,3	4	35,0
	P3	1	37,4	2,2	
		2	365,6	2,6	
		3	44,9	2,8	
		4	21,3	3,2	
		5	15,3	3,4	
		6	1053,2	4	28,6
	P3*	1	27,3	2,2	
		2	42,8	2,4	
		3	354	2,6	
		4	162,5	3,2	



		5	10,4	3,4	
		6	1044,9	4	28,4
	P4	1	75	2,2	
		2	365,7	2,5	
		3	61,1	2,8	
		4	287,6	3,2	
		5	25,8	3,4	
		6	829,3	4	22,6
	P4*	1	94,2	2,2	
		2	360,8	2,5	
		3	60,9	2,8	
		4	271,2	3,2	
		5	30,4	3,4	
		6	824,5	4	22,4

**Anexo E2 Matriz de experimentos aleatorizada**

MATRIZ DE EXPERIMENTOS ALEATORIZADA						
Código	Valores codificados			Valores reales		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ = Escoria (g/L)	X ₂ = R _{mMOLAR} (Fe/H ₂ O ₂)	C= Tiempo de exposición a luz UV (min)
A	-1	-1	1	0,5	0,2	60
L	1	-1	0	1	0,2	30
E	0	0	1	0,75	0,4	60
Z	1	1	-1	1	0,6	10
Ñ	1	0	0	1	0,4	30
N1	0	0	0	0,75	0,4	30
O	-1	1	0	0,5	0,6	30
N3	0	0	0	0,75	0,4	30
Q	1	1	0	1	0,6	30
I	1	1	1	1	0,6	60
Y	0	1	-1	0,75	0,6	10
V	0	0	-1	0,75	0,4	10
U	-1	0	-1	0,5	0,4	10
F	1	0	1	1	0,4	60
S	0	-1	-1	0,75	0,2	10
B	0	-1	1	0,75	0,2	60
P	0	1	0	0,75	0,6	30
N	0	0	0	0,75	0,4	30
X	-1	1	-1	0,5	0,6	10
N2	0	0	0	0,75	0,4	30
G	-1	1	1	0,5	0,6	60
D	-1	0	1	0,5	0,4	60
K	0	-1	0	0,75	0,2	30
H	0	1	1	0,75	0,6	60



T	1	-1	-1	1	0,2	10
J	-1	-1	0	0,5	0,2	30
R	-1	-1	-1	0,5	0,2	10
W	1	0	-1	1	0,4	10
M	-1	0	0	0,5	0,4	30
C	1	-1	1	1	0,2	60



Anexo E3 Pruebas de oxidación

Anexo E3.1 Valores obtenidos experimentalmente para la remoción de fenol (concentraciones dadas en [mg/L]).

A			R			C			T			W		
	área	Conc fenol 150		área	Conc fenol 50		área	Conc fenol 150		área	Conc fenol 50		área	Conc fenol 50
1	254	82,0	1	878	28,3	1	230	74,5	1	471	15,2	1	390	12,6
1*	261	84,4	1*	863	27,9	1*	230	74,2	1*	465	15,0	1*	401	12,9
2	189	61,3	2	429	13,9	2	105	34,1	2	106	3,4	2	278	9,0
2*	193	62,4	2*	415	13,4	2*	109	35,4	2*	87	2,8	2*	273	8,8
3	149	48,2	3	296	9,6	3	852	27,5	3	56	1,8	3	147	4,8
3*	152	49,1	3*	283	9,1	3*	859	27,7	3*	39	1,3	3*	151	4,9
4	968	31,2	4	185	6,0	4	558	18,0	4	0	0,0	4	46	1,5
4*	973	31,4	4*	175	5,7	4*	568	18,3	4*	0	0,0	4*	50	1,6
5	274	8,9	5	0	0,0	5	60	1,9	5	0	0,0	5	0	0,0
5*	298	9,6	5*	0	0,0	5*	56	1,8	5*	0	0,0	5*	0	0,0
6	107,	3,5	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
6*	107	3,5	6*	0	0,0	6*	0	0,0	6*	0	0,0	6*	0	0,0
		79,1%			88,4%			87,9%			100,0%			96,9%



G			X			U			E			S		
	área	Conc fenol 150		área	Conc fenol 50		área	Conc fenol 50		área	Conc fenol 150		área	Conc fenol 50
1	434	138,1	1	165	46,5	1	153	43,1	1	1557	49,5	1	1287	36,2
1	438	139,6	1	162	45,8	1	152	42,8	1	1557	49,5	1	1268	35,7
	345	109,8		122	34,3		689	19,4		1343	42,7		437	12,3
2	346	110,1	2	121	34,1	2	664	18,7	2	1347	42,8	2	422	11,9
	311	99,2		813	22,9		430	12,1		1112	35,4		218	6,1
3	310	98,7	3	796	22,4	3	447	12,6	3	1104	35,1	3	209	5,9
	204	65,1		169	4,8		221	6,2		658	20,9		151	4,2
4	205	65,2	4	146	4,1	4	223	6,3	4	631	20,1	4	133	3,7
	101	32,2		0	0,0		83	2,3		221	7,0		81	2,3
5	990	31,5	5	0	0,0	5	90	2,5	5	211	6,7	5	90	2,5
	440	14,0		0	0,0		0	0,0		0	0,0		0	0,0
6	465	14,8	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
		56,6%			91,1%			87,5%			86,3%			92,0%



B			H			N			V			Y		
	área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol
		150			150			100			50			50
1	368 5	93,2	1	367 9	93,1	1	157 9	40,4	1	799	20,1	1	765	19,2
1*	374 5	94,7	1*	370 9	93,8	1*	163 6	41,9	1*	714	17,9	1*	751	18,9
2	258 3	65,3	2	301 1	76,2	2	120 7	30,9	2	498	12,5	2	516	13,0
2*	263 5	66,7	2*	297 0	75,1	2*	118 5	30,3	2*	471	11,8	2*	508	12,8
3	211 8	53,6	3	230 7	58,4	3	665	17,0	3	97	2,4	3	284	7,1
3*	211 8	53,6	3*	216 3	54,7	3*	694	17,8	3*	103	2,6	3*	279	7,0
4	894	22,6	4	812	20,5	4	268	6,9	4	21	0,5	4	147	3,7
4*	928	23,5	4*	780	19,7	4*	291	7,4	4*	22	0,6	4*	138	3,5
5	424	10,7	5	533	13,5	5	89	2,3	5	0	0,0	5	67	1,7
5*	453	11,5	5*	442	11,2	5*	95	2,4	5*	0	0,0	5*	71	1,8
6	247	6,2	6	307	7,8	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
6*	203	5,1	6*	181	4,6	6*	0	0,0	6*	0	0,0	6*	0	0,0
		84,6%			86,6%			92,8%			98,9%			92,8%



F			I			L			Q			Z		
	área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol
		150			150			100			100			50
1	240	70,0	1	257	74,9	1	123	36,7	1	1073	31,9	1	484	15,5
1*	240	70,0	1*	255	74,4	1*	993	29,5	1*	1096	32,6	1*	466	14,9
2	199	58,1	2	224	65,4	2	731	21,7	2	811	24,1	2	330	10,5
2*	201	58,6	2*	228	66,3	2*	724	21,5	2*	795	23,6	2*	335	10,7
3	164	47,7	3	184	53,5	3	531	15,8	3	587	17,5	3	249	8,0
3*	166	48,4	3*	188	54,7	3*	476	14,2	3*	592	17,6	3*	258	8,2
4	577	16,8	4	685	19,9	4	131	3,9	4	185	5,5	4	114	3,6
4*	590	17,2	4*	736	21,4	4*	110	3,3	4*	187	5,6	4*	106	3,4
5	206	6,0	5	279	8,1	5	65	1,9	5	46	1,4	5	0	0,0
5*	216	6,3	5*	291	8,5	5*	54	1,6	5*	52	1,5	5*	0	0,0
6	112	3,3	6	99	2,9	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
6*	113	3,3	6*	101	2,9	6*	0	0,0	6*	0	0,0	6*	0	0,0
		88,7%			86,2%			96,4%			94,5%			93,0%



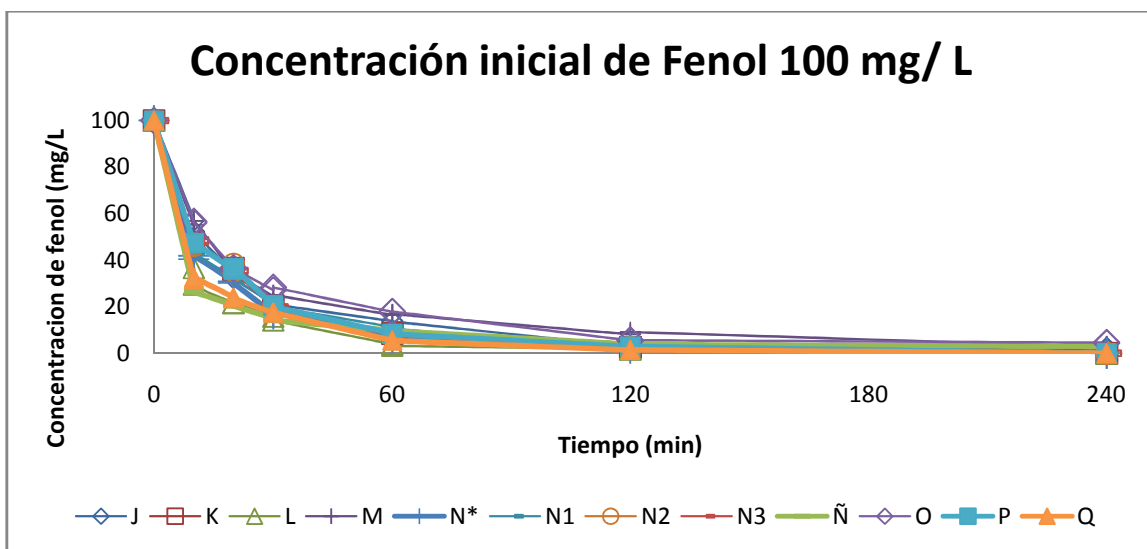
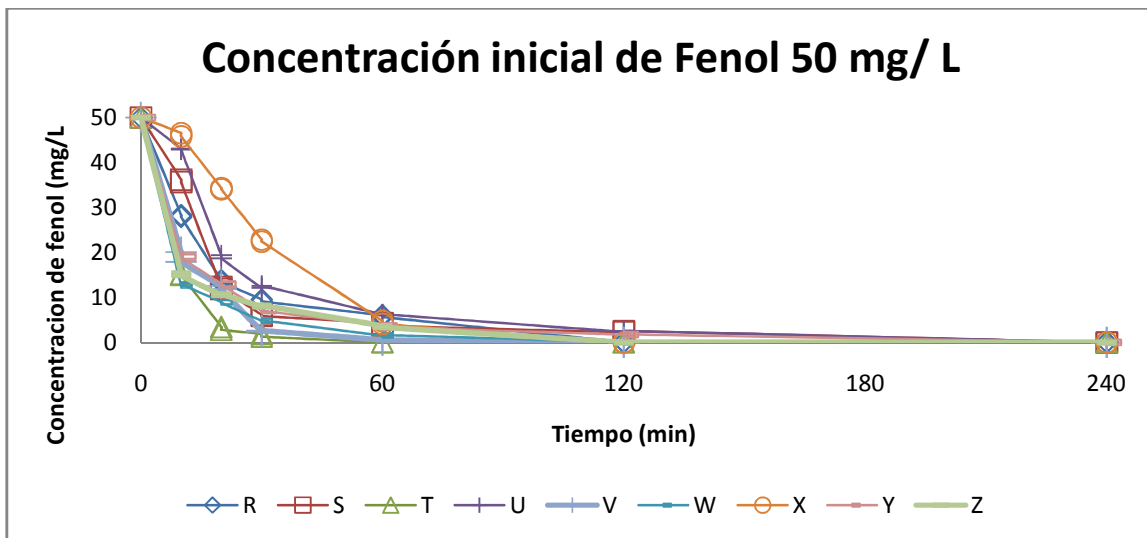
D			K			P			N2			N3		
	área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol		área	Conc fenol
		150			100			100			100			100
1	243	70,5	1	160	47,8	1	159	47,4	1	1556	46,3	1	1608	47,8
1	244	71,0	1	159	47,5	1	159	47,5	1	1587	47,2	1	1640	48,8
*	7		*	8		*	9		*	1587		*	1640	
2	201	58,5	2	120	35,9	2	120	35,9	2	1195	35,5	2	1197	35,6
2	199	57,9	2	123	36,7	2	123	36,7	2	1293	38,4	2	1185	35,2
*	8		*	5		*	6		*	1293		*	1185	
3	165	47,9	3	687	20,4	3	692	20,6	3	685	20,4	3	668	19,9
3	164	47,6	3	692	20,6	3	678	20,2	3	678	20,2	3	673	20,0
*	2		*	692		*	678		*	678		*	673	
4	587	17,0	4	283	8,4	4	283	8,4	4	273	8,1	4	256	7,6
4	590	17,1	4	287	8,5	4	280	8,3	4	280	8,3	4	287	8,5
*	590		*	287		*	280		*	280		*	287	
5	208	6,0	5	85	2,5	5	96	2,9	5	90	2,7	5	93	2,8
5	216	6,3	5	92	2,7	5	98	2,9	5	93	2,8	5	87	2,6
*	216		*	92		*	98		*	93		*	87	
6	110	3,2	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
6	108	3,1	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0	6	0	0,0
*	108		*	0		*	0		*	0		*	0	
		88,6%			91,5%			91,6%			91,8%			91,9%



J			M			Ñ			O			N1		
	área	Conc fenol 100		área	Conc fenol 100		área	Conc fenol 100		área	Conc fenol 100		área	Conc fenol 100
1	188 6	57,2	1	182 1	55,2	1	883	26,8	1	1868	56,6	1	1517	46,0
1	172 *	52,3	1	187 *	56,9	1	872 *	26,4	1	1854 *	56,2	1	1426 *	43,2
2	114 7	34,8	2	114 2	34,6	2	685	20,8	2	1205	36,5	2	1072	32,5
2	107 *	32,5	2	113 *	34,5	2	673 *	20,4	2	1204 *	36,5	2	1056 *	32,0
3	705	21,4	3	810	24,5	3	495	15,0	3	899	27,2	3	698	21,2
3	692 *	21,0	3	826 *	25,0	3	468 *	14,2	3	931 *	28,2	3	661 *	20,0
4	456	13,8	4	543	16,5	4	323	9,8	4	587	17,8	4	372	11,3
4	450 *	13,6	4	559 *	16,9	4	319 *	9,7	4	592 *	17,9	4	348 *	10,5
5	95	2,9	5	269	8,2	5	129	3,9	5	180	5,5	5	66	2,0
5	84 *	2,5	5	301 *	9,1	5	126 *	3,8	5	186 *	5,6	5	56 *	1,7
6	68	2,1	6	90	2,7	6	97	2,9	6	150	4,5	6	0	0,0
6	75 *	2,3	6	103 *	3,1	6	89 *	2,7	6	146 *	4,4	6	0 *	0,0
		86,3%			83,3%			90,3 %			82,1 %			89,1 %

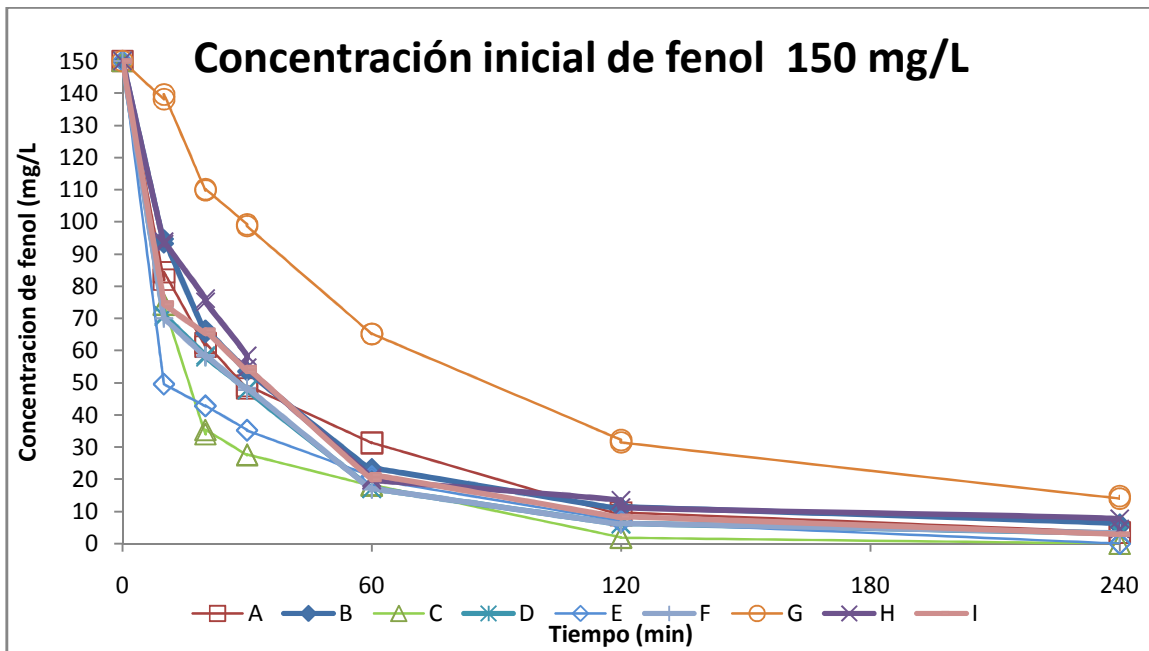


Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitorias

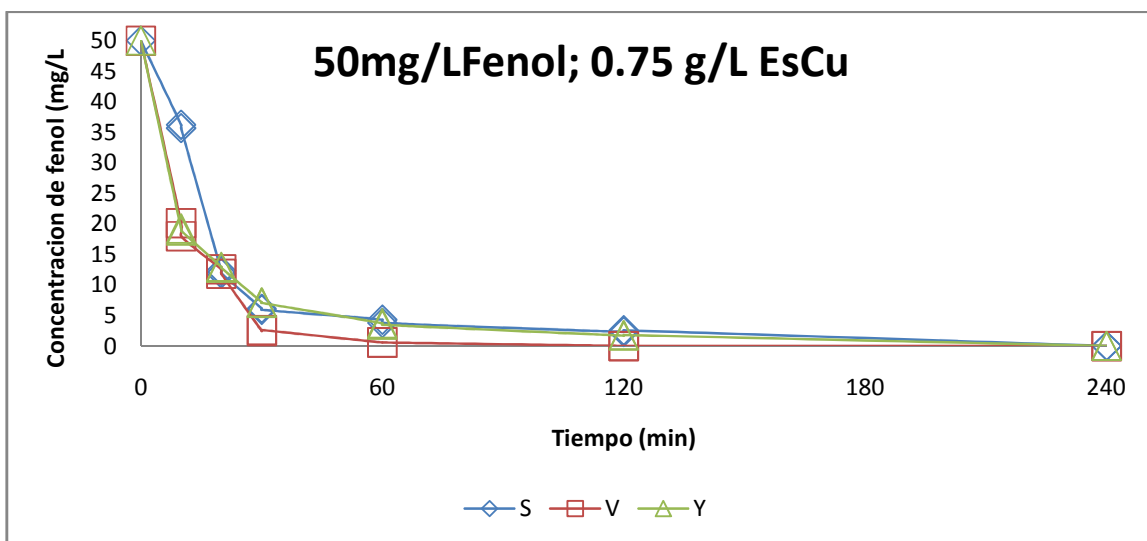
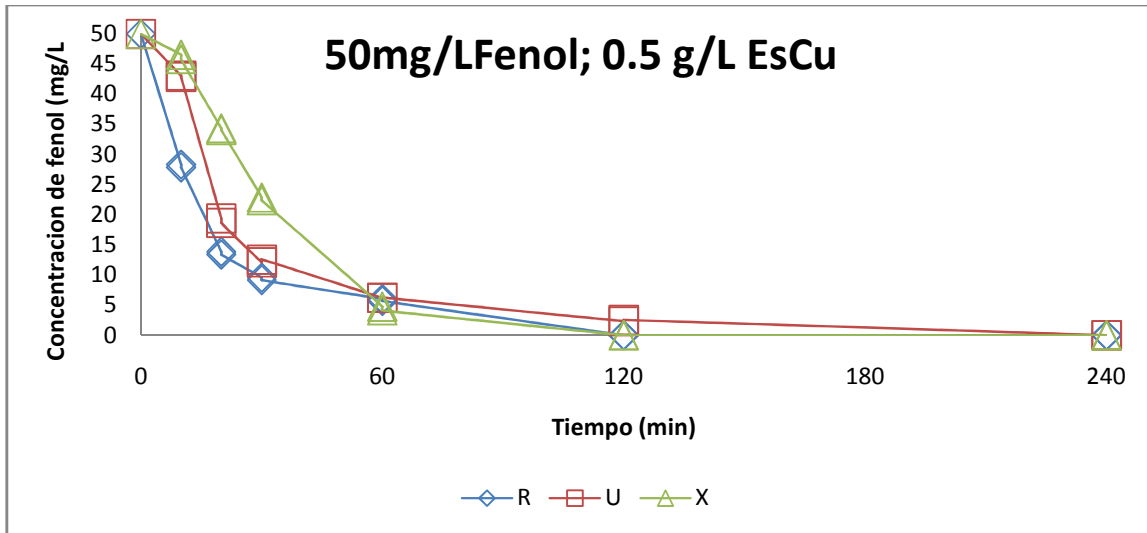




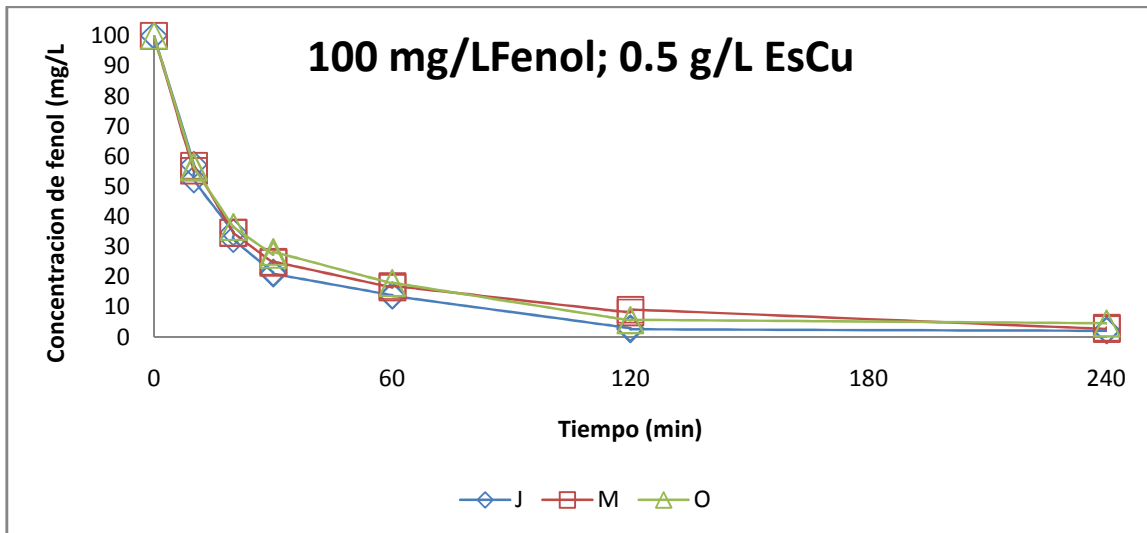
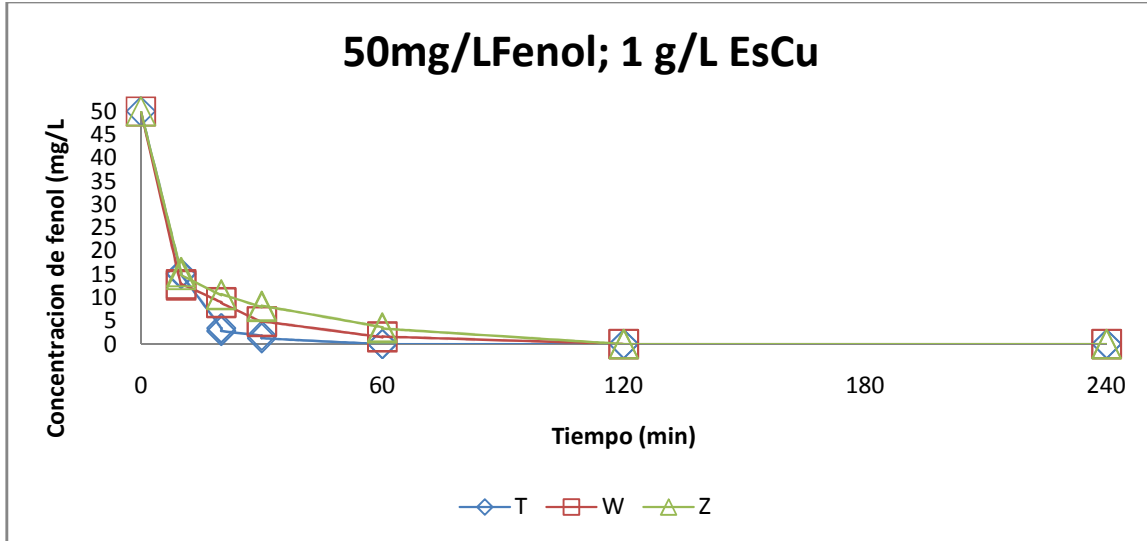
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitorias cont.



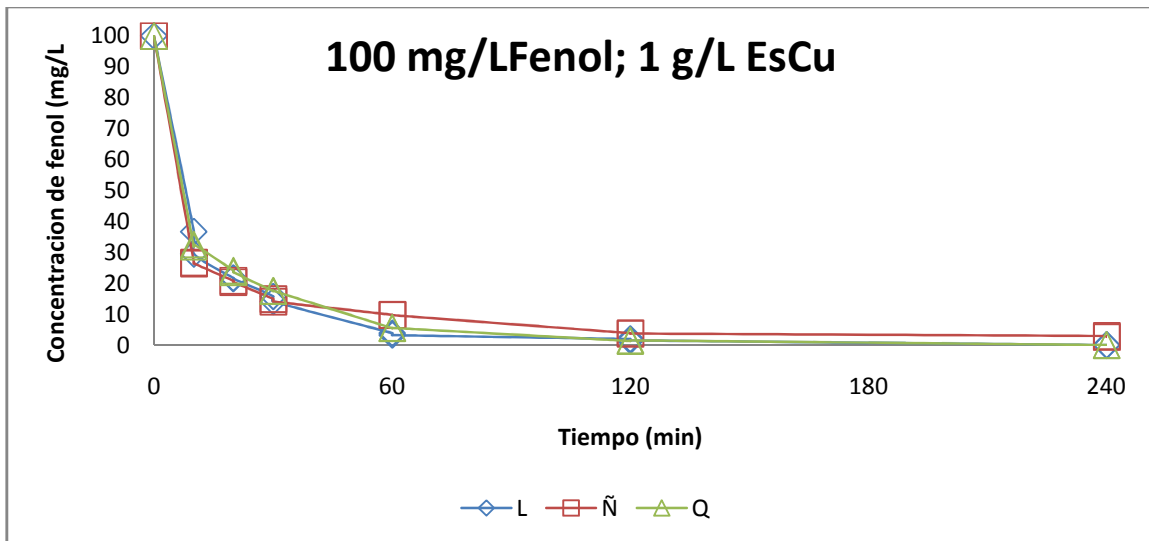
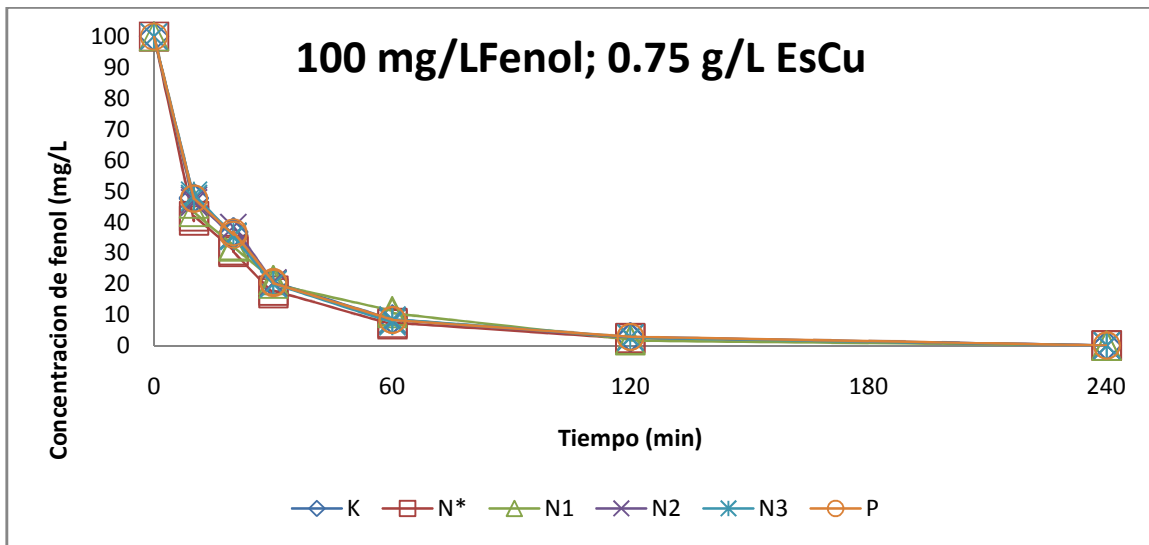
Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.



Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.

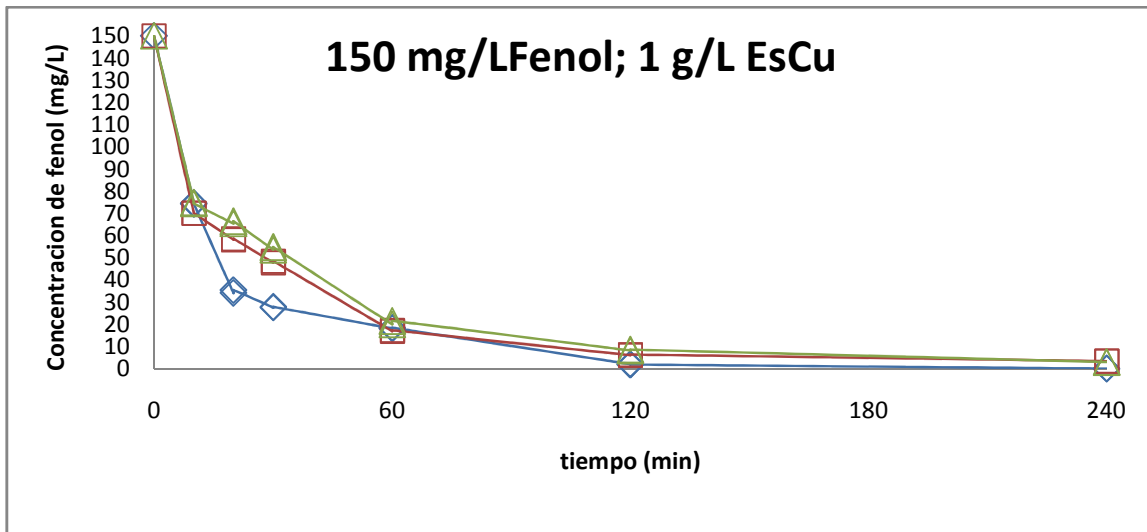
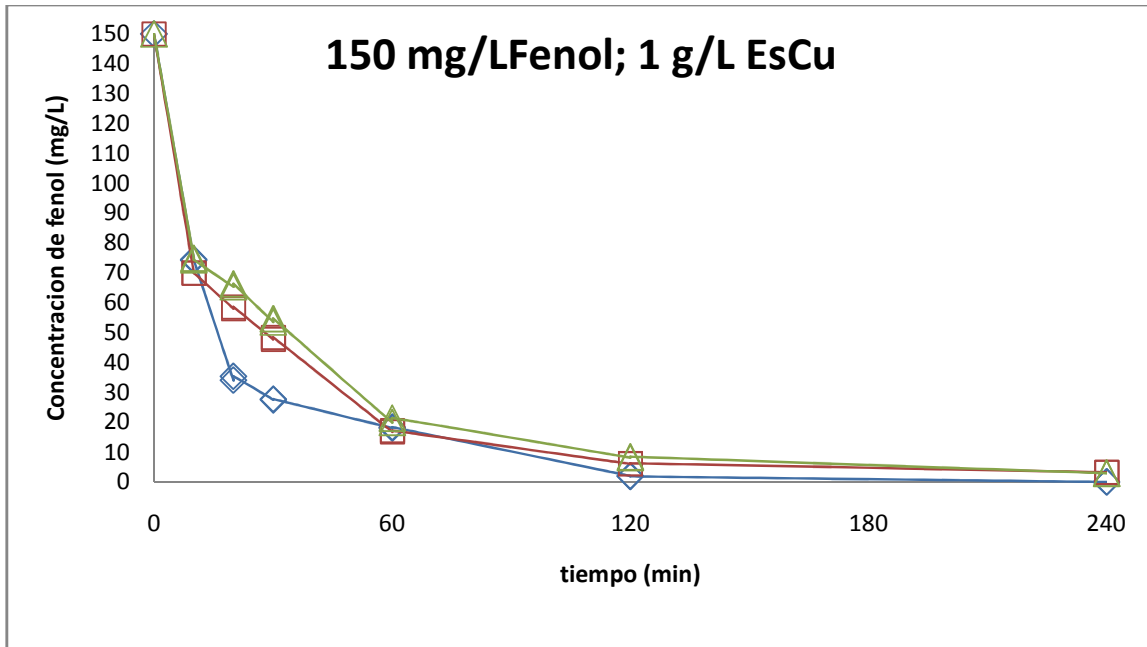


Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitivas cont.



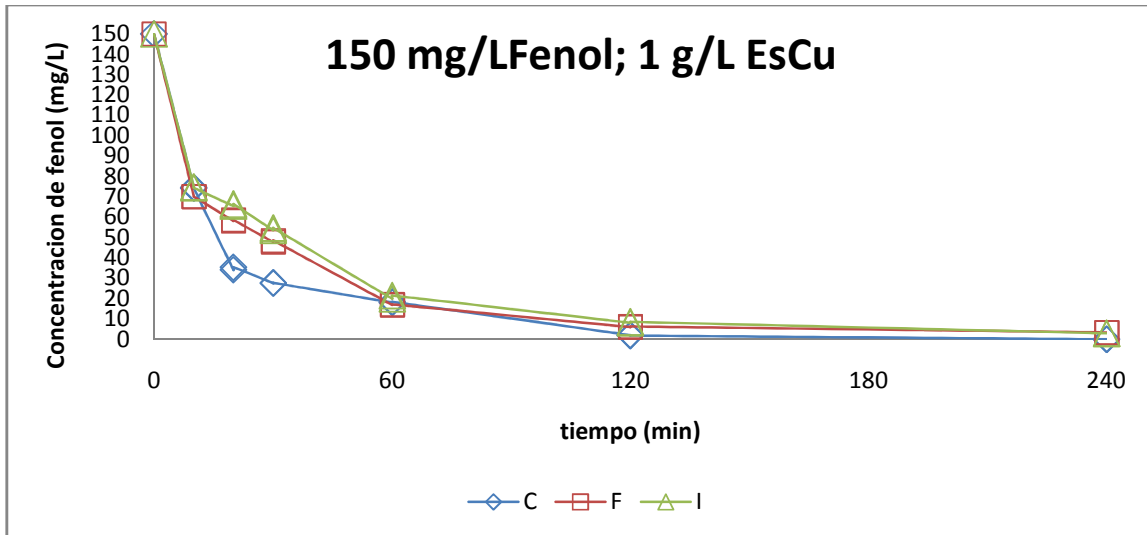


Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitorias cont.





Anexo E3.2 Gráficas de remoción de fenol para pruebas de oxidación definitorias cont.





Anexo E3.3 Valores de hierro residual

Fe Inicial			Prueba	Fe Residual (mg/L)
(g/L)	(Fe/ H ₂ O ₂)	(mg/L)		
0,5	0,2	548,20	A	0,29
0,75	0,2	822,30	B	0,34
1	0,2	1096,40	C	0,51
0,5	0,4	274,10	D	0,37
0,75	0,4	411,15	E	0,41
1	0,4	548,20	F	0,69
0,5	0,6	182,73	G	0,4
0,75	0,6	274,10	H	0,45
1	0,6	365,47	I	0,73
0,5	0,2	548,20	J	0,3
0,75	0,2	822,30	K	0,32
1	0,2	1096,40	L	0,52
0,5	0,4	274,10	M	0,38
0,75	0,4	411,15	N	0,42
1	0,4	548,20	Ñ	0,69
0,5	0,6	182,73	O	0,4
0,75	0,6	274,10	P	0,44
1	0,6	365,47	Q	0,74
0,5	0,2	548,20	R	0,3
0,75	0,2	822,30	S	0,34
1	0,2	1096,40	T	0,51
0,5	0,4	274,10	U	0,38
0,75	0,4	411,15	V	0,41
1	0,4	548,20	W	0,69
0,5	0,6	182,73	X	0,4
0,75	0,6	274,10	Y	0,43
1	0,6	365,47	Z	0,74
0,75	0,4	411,15	N1	0,41
0,75	0,4	411,15	N2	0,42
0,75	0,4	411,15	N3	0,41



Anexo E4 Remoción de Fenol (%)

A	B	C	A= Escoria	B= R _m MOLAR	C _{FENOL}	H ₂ O ₂	Remoción
			(g/L)	(Fe/H ₂ O ₂)	(mg/L)	(mL/L)	(%)
-1	-1	10	0.5	0.2	150	0.6	44.5
		20					58.8
		30					67.6
		60					79.1
1	-1	10	1	0.2	100	1.2	66.9
		20					78.4
		30					85.0
		60					96.4
0	0	10	0.75	0.4	150	0.5	67.0
		20					71.5
		30					76.5
		60					86.3
1	1	10	1	0.6	50	0.4	73.4
		20					79.4
		30					85.4
		60					93.0
1	0	10	1	0.4	100	0.6	69.7
		20					78.8
		30					83.8
		60					90.3
0	0	10	0.75	0.4	100	0.5	55.4
		20					67.8
		30					79.4
		60					89.1
-1	1	10	0.5	0.6	100	0.2	43.6
		20					63.5
		30					72.3



		60					82.1
0	0	10	0.75	0.4	100	0.5	51.7
		20					64.6
		30					80.1
		60					91.3
1	1	10	1	0.6	100	0.4	67.8
		20					76.1
		30					82.5
		60					94.5
1	1	10	1	0.6	150	0.4	50.3
		20					56.1
		30					63.9
		60					86.2
0	1	10	0.75	0.6	50	0.3	61.9
		20					74.3
		30					85.9
		60					92.8
0	0	10	0.75	0.4	50	0.5	62.0
		20					75.7
		30					95.0
		60					98.9
-1	0	10	0.5	0.4	50	0.3	14.1
		20					62.0
		30					75.3
		60					87.5
1	0	10	1	0.4	150	0.9	28.1
		20					75.8
		30					88.0
		60					92.0
0	-1	10	0.75	0.2	50	0.6	53.3
		20					61.1
		30					68.0
		60					88.7
0	-1	10	0.75	0.2	150	0.9	37.4
		20					56.0



		30					64.3
		60					84.6
0	1	10	0.75	0.6	100	0.3	52.5
		20					63.7
		30					79.6
		60					91.6
0	0	10	0.75	0.4	100	0.5	58.9
		20					69.4
		30					82.6
		60					92.8
-1	1	10	0.5	0.6	50	0.2	7.7
		20					31.6
		30					58.4
		60					91.1
0	0	10	0.75	0.4	100	0.5	53.3
		20					63.0
		30					79.7
		60					91.8
-1	1	10	0.5	0.6	150	0.2	7.4
		20					26.7
		30					34.0
		60					56.6
-1	0	10	0.5	0.4	150	0.3	52.8
		20					61.2
		30					68.2
		60					88.6
0	-1	10	0.75	0.2	100	0.9	52.3
		20					63.7
		30					79.5
		60					91.5
0	1	10	0.75	0.6	150	0.3	37.7
		20					49.6
		30					62.3
		60					86.6
1	-1	10	1	0.2	50	1.2	69.8



		20					93.7
		30					96.9
		60					100.0
-1	-1	10	0.5	0.2	100	0.6	45.3
		20					66.4
		30					78.8
		60					86.3
-1	-1	10	0.5	0.2	50	0.6	43.8
		20					72.7
		30					81.3
		60					88.4
1	0	10	1	0.4	50	0.6	74.5
		20					82.2
		30					90.4
		60					96.9
-1	0	10	0.5	0.4	100	0.3	44.0
		20					65.5
		30					75.2
		60					83.3
1	-1	10	1	0.2	150	1.2	50.4
		20					76.9
		30					81.6
		60					87.9



Anexo E4.1 Valores reportados para la remoción de fenol

	tiempo	H2O2	RmMOLAR X2	CFENOL X3	Remoción
Estudio	(min)	(mg/L)	(Fe/H2O2)	(mg/L)	(%)
<i>Liao et al., 2009</i>	200	100		100	68%
<i>Mohammad et al., 2009</i>	240	100		100	75%
<i>Huanosta 2009</i>	224	224	0.325	50	95%
<i>Valdés 2008</i>	150	280	0.128	50	98.5%
<i>Hanna et al., 2009</i>		1020	0,054		
<i>Mater et al., 2007</i>	360		0,1		
<i>Beltrán et al., 2001</i>	600	98,6			75%
<i>Dantas et al, 2006</i>		500	0,2	100	
<i>Irascu et al., 2009</i>		3400		94	95%



Anexo E5 Cálculo de costos para este estudio

Costo de Oxidación

$$= 0.0029 \text{ \$/m}^3 + 0.062 \text{ \$/m}^3 = 0.649 \text{ \$/m}^3$$

Costo de catalizador

$$= \text{precio de catalizador} * \text{cantidad de catalizador utilizado para } 1\text{m}^3$$

$$= 0.004\text{\$/g}_{\text{escoria}} * 0.733 \text{ g}_{\text{escoria}} / \text{m}^3 = 0.0029 \text{ \$/m}^3$$

Costo de H_2O_2

$$= \text{precio de } \text{H}_2\text{O}_2 * \text{cantidad de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ utilizado para } 1\text{m}^3$$

$$= 0.050 \text{ \$/g}_{\text{H}_2\text{O}_2} * 1.24 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2} / \text{m}^3 = 0.062 \text{ \$/m}^3$$

Costo para ajuste de pH

En este caso el costo por ajuste de pH no aplica por lo que el costo de oxidación y el costo de reactivos es el mismo



Costo de energía

$$= 0.0316 \text{ \$/m}^3$$

Costo total

$$= 0.0649 \text{ \$/m}^3 + 0.0316 \text{ \$/m}^3$$

$$= 0.0968 \text{ \$/m}^3$$