



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

APROVECHAMIENTO DE ESCORIAS COMO
ADSORBENTES Y CATALIZADORES PARA
REMOVER FENOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
CAMPO DE CONOCIMIENTO- AGUA

P R E S E N T A

Q. THALÍA HUANOSTA GUTIÉRREZ

ASESORA:
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



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	M en I. MA. TERESA LEAL ASCENCIO
SECRETARIO	DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA
VOCAL	DR. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
1er. SUPLENTE	DR. PANDIYAN S. THANGARASU
2do. SUPLENTE	DR. RAFAEL SCHOUWENAARS

Lugar donde se realizó la tesis

Instituto de Ingeniería, Edificio 5, Laboratorio
de Bio-procesos e Ingeniería Ambiental

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Q. Thalía Huanosta Gutiérrez

DEDICADO

A MI FAMILIA

A ESTA FRASE

Si nadie, al pasar, ha importunado al ciruelo, ¿Cómo puede saberse si es



amargo o dulce?

Murasaki Shikibu

AGRADEZCO...

Y reconozco abiertamente lo importante y significativas que han sido todas estas personas y circunstancias durante la elaboración de la tesis, que inevitablemente se reflejan en mí y en este documento.

A mi padre, hombre de ternura infinita, quien me enseñó a caminar siempre hacia adelante.

A mi madre, mujer de razón, amor y cordura, mi muralla y fortaleza, te admiro.

A mi hermana quien cumplió sus propios sueños dejando atrás la necesidad de cumplir los de otros.

A mis amigos, ecos de esperanza, su presencia es un regalo. Gracias

A la UNAM, que es una gran casa de estudio, lugar de mentes brillantes y trampolín a la vida profesional.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, quien tiene una gran fortaleza y convicción en lograr las metas que se propone. Agradezco sus correcciones y guía a lo largo de la tesis.

A los sinodales: M. en I. Ma. Teresa Leal Ascencio, Dra. María Teresa Orta Ledesma, Dr. Pandiyan S. Thangarasu y al Dr. Rafael Schouwenaars, les agradezco sus correcciones, su tiempo y sus valiosas aportaciones a la tesis.

Al CONACyT por la beca otorgada durante el periodo de estudio.

A Isarain, gracias por todo: tus postales, detalles, llamadas, por ser muy especial, por el amor a tu país que me contagias y porque estuviste en mi mente y en mi corazón.

A todas aquellas personas que estuvieron en el día a día. A **Pablo** por tu amistad, tus certeros consejos y por seguirme siempre en las locuras que se me ocurrían. A **Miriam** “mimosa” por tu espacio y extraordinaria capacidad de percepción. A **Kitzia** “kity miau” por ser tan picarona y por tu inagotable buen humor. A **Oswaldo** “pachos” por ser un chico diverso y tener siempre un buen consejo, eres el hombre más resignado que conozco gracias por tu amistad. A Vanesa “vane” por tu ternura. A Lety por tu ayuda, compañía, consejos y relatos. A Augusto y tu filosofía. A Juan “juanillo” y su visión del mundo. A Alberto Delfino Huerta “betito” por las comidas y pláticas en el lab inorgánica 1. A mis maestros de buceo y a Jack Barón por ayudarme a enfrentar mis miedos. A Oscar y las chicas de flamenco. A Mirza “chubis”, Martha, Ceci, Marco “marcopolo”, Lorena “maruchan”, Paulo “payo”, Paulette, Lio y Diana “la flaca” por los buenos ratos. A Praha y Jürit Ruth por devolverme la esperanza perdida con su música y belleza. A Jesica Arcangeli “Yeya” por los buenos recuerdos de la prepa 5. A Alex Orozco por sus consejos.

A los chicos del cubo: Alfonso “churro”, Esperanza “hope”, Bernardo, Alex Valdés, Alex Ortiz, Paty y Alejandro, Sergio, Diana, Ricardo, Daniel, Ariadna, Iván “el terrible”, Olga, Fabricio que es ejemplo de dedicación, Ivonne, Ana, Joel, Jorge, Xóchitl, Raymundo, “los hermanos” Marcelino y Jorge, Sandra Leticia.

A El Dr. Santiago Esplugas por darme la oportunidad de realizar una estancia en su laboratorio y a los chicos del lab de Barcelona: Renato Falcao, Oscar, Marc, Samanta, Ywann, Fabiola, Anna, Sergi Astalts, Angel, Bruno “Brasil”, Bruno “Francia”, Martha, Ruge, María del Mar, Beatriz “bea” y sus consejos de viajes. Gracias a todos.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA	12
GLOSARIO	14
RESUMEN.....	15
ABSTRACT	17
CAPITULO I	19
INTRODUCCIÓN.....	19
I.1 Hipótesis.....	21
I.2 Objetivo Particular	21
I.3 Objetivos Generales	21
CAPITULO II.....	22
MARCO TEÓRICO.....	22
II.1. Generalidades de las escorias.....	22
II.1.1. Definición, función y clasificación.....	22
II.1.2. La escoria como subproducto en los procesos de producción de metales.....	25
II.1.2.1. Escorias de hierro fundido y acero	25
II.1.2.2. Escoria de cobre	29
II.1.3. Cifras de producción de escorias	31
II.1.3.1. Escorias de hierro fundido y acero	31
II.1.4. Propiedades físicas y químicas.....	33
II.1.4.1. Escorias de hierro fundido y acero	33
II.1.4.1.1. Composición	33
II.1.4.1.2. Estructura interna	33
II.1.4.1.3. Índices de acidez y basicidad	35
II.1.4.1.4. Carácter oxidante y reductor	37
II.1.4.1.5. Capacidad de adsorción	38
II.1.4.1.6. Capacidad alcalina en soluciones acuosas.....	39
II.1.4.1.8. Características físicas.....	40
II.1.4.2 Escorias de cobre	41
II.1.4.2.1. Composición	41
II.1.4.2.2. Índices de acidez y basicidad	42
II.1.4.2.3. Características físicas.....	43
II.1.5. Opciones de reciclaje, valoración y aprovechamiento.....	43
II.1.5.1. Escorias de hierro fundido y acero	43
II.1.5.2. Escorias de cobre.....	44
II.1.6. Legislación aplicable en México.....	45
II.1.6.1. Escorias de hierro fundido y acero	45
II.1.6.2. Escorias de cobre.....	45
II.2 Generalidades del proceso de adsorción.....	46
II.2.1 Definición y tipos.....	46

II.2.2 Mecanismo de adsorción	46
II.2.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción	47
II.2.4 Modelos de adsorción.....	48
II.2.4.1. Cinéticas de adsorción.....	48
II.2.4.1.1. Modelo de pseudo-primero orden	48
II.2.4.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	49
II.2.4.2. Isotermas de adsorción	49
II.2.4.2.1. Modelo de isoterma de Freundlich.....	50
II.2.4.2.2. Modelo de isoterma de Langmuir	51
II.2.5. Remoción de fenol por medio del proceso de adsorción.....	51
II.3. Generalidades de la reacción de Fenton	52
II.3.1. Tipos de procesos de Fenton	54
II.3.1.1. Fase homogénea	55
II.3.1.2. Fase heterogénea.....	55
II.3.2. Degradación de Fenol por medio de la reacción de Fenton	56
CAPITULO III	58
METODOLOGÍA.....	58
III.1. Sustancias y reactivos	59
III.1.1. Reactivos químicos	59
III.1.2. Escorias	60
III.2. Técnicas de caracterización de escorias de cobre, hierro y acero	61
III.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX): contenido de óxidos	62
III.2.2. Difracción de rayos-X (DRX): fases mineralógicas	62
III.2.3. Adsorción Física de Nitrógeno (BET): área superficial.....	62
III.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX): morfología y análisis químico.....	62
III.2.5. Absorción Atómica: contenido de Fe y Cu	63
III.3.1. Pruebas de adsorción.....	63
III.3.2. Pruebas de oxidación	64
III.3.2.1. Prueba de oxidación preliminar con seis escorias	65
III.3.2.2. Prueba de oxidación definitiva con la escoria más eficiente obtenida en las pruebas preliminares	66
III.3.2.3. Diseño experimental para la escoria más eficiente.....	67
III.4. Técnicas analíticas en la pruebas de adsorción y oxidación	69
III.4.1. Cromatografía de alta resolución (HPLC): fenol residual	69
III.4.2. Titulación yodométrica y espectrofotometría: peróxido residual	69
III.4.3. Espectrofotometría: Cu y Fe lixiviado	69
CAPITULO IV.....	71
RESULTADOS	71
IV.1. Resultados de la caracterización de las escorias	71
IV.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX): contenido de óxidos	71

IV.1.2. Difracción de Rayos X (DRX): fases mineralógicas.....	73
IV.1.3. Adsorción Física de Nitrógeno (BET): área superficial.....	77
IV.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB –EDX): morfología y análisis químico.....	79
IV.1.5. Absorción Atómica (AA): contenido de Cu y Fe.....	83
IV.2. Resultados de las pruebas de adsorción	84
IV.2.1. Cinéticas de adsorción	84
IV.2.2. Isotermas de adsorción	86
IV.3. Resultados de las pruebas de oxidación	88
IV.3.1. Cinéticas de oxidación: prueba preliminar con seis escorias.....	88
IV.3.2. Cinéticas de oxidación: escoria más eficiente.....	93
IV.3.2.1. Cinéticas de oxidación y actividad catalítica	93
IV.3.2.2. Lixiviación de Fe y Cu, variación del pH, conductividad y pOR.....	97
IV.3.2.3. Subproductos de oxidación de fenol	101
IV.3.3. Diseño experimental: escoria más eficiente.....	105
IV.3.3.1 Análisis de varianza (ANOVA).....	105
IV.3.3.2. Aproximación a la optimización de la eficiencia del proceso.....	111
CAPITULO V	114
CONCLUSIONES.....	114
REFERENCIAS	118
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	123
ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN.....	124
ANEXOS	126
ANEXO A.I-Cálculo de la basicidad de escorias	126
ANEXO A.II-Cálculo de la cantidad de escoria a adicionar de acuerdo a la relación másica Escoria/H ₂ O ₂ y al contenido de hierro	127
ANEXO A.III-Matriz experimental.....	128
ANEXO A.IV. Resultados de las pruebas de oxidación de fenol con H ₂ O ₂ /Escoria de cobre	129
ANEXO A.V. Curvas de calibración de fenol, catecol, p-bezoquinona, e hidroquinona en HPLC.	131
ANEXO A.VI. Isotermas de BET para la adsorción de nitrógeno en escorias.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Fig.II.1.	<i>Escoria como suproducto de la fundición de metales y su disposición final</i>	22
Fig.II.2.	<i>Diagrama de la fabricación de hierro y acero (Morrall et al., 1982)</i>	27
Fig.II.3.	<i>Diagrama general de refinación de cobre (Morrall et al., 1982, Habashi, 1989)</i>	31
Fig.II.4.	<i>Distribución porcentual de escorias de la industria de hierro y acero (CANACERO, 2006)</i>	32
Fig.II.5.	<i>Localización de empresas siderúrgicas mexicanas (CANACERO-SEMARNAT, 2006)</i>	32
Fig.II.6.	<i>Clasificación de los óxidos metálicos, de acuerdo al carácter ácido-base (Ballester et al., 2003)</i>	36
Fig.II.7.	<i>Mecanismo de degradación de fenol simplificado (Liotta et al., 2009)</i>	57
Fig.III.1.	<i>Diagrama general de las etapas y técnicas experimentales utilizadas en el estudio</i>	59
Fig.III.2.	<i>Esquema general para la caracterización de escorias</i>	61
Fig. III.3.	<i>Imagen del sistema experimental para las pruebas de oxidación de fenol</i>	65
Fig.IV.1.	<i>Espectro de difracción de rayos-X para la escoria de cobre CU</i>	75
Fig.IV.2.	<i>MEB de escoria AH(Hierro-AH) 2.5KX, 20KV, BSE</i>	79
Fig.IV.3.	<i>MEB de escoria MIT(Hierro-HAE) 2.5KX, 20KV, BSE</i>	79
Fig.IV.4.	<i>MEB escoria ACER(Acero-HBO) 2.5 KX, 20KV, BSE</i>	79
Fig.IV.5.	<i>MEB de escoria CR (Acero-HAE)2.5KX, 20KV, BSE</i>	79
Fig.IV.6.	<i>MEB de escoria ND(Acero-HEI) 2.5KX, 20KV,BSE</i>	80
Fig.IV.7.	<i>MEB escoria de CU(Cobre-AH) 2.5KX, 20KV, BSE</i>	80
Fig.IV.8.	<i>Espectro de elementos pesados de la superficie de un grano de escoria de cobre de alto horno CU (método ZAF, resolución 74 eV, detector SiLi)</i>	81
Fig.IV.9.	<i>MEB de escoria ND (Acero-HEI), BSE, 2.5 KX, 20KV</i>	83
Fig.IV.10.	<i>Cinética de adsorción de fenol con varias escorias (10g/L)</i>	85
Fig.IV.11.	<i>Concentración residual en soluciones sintéticas de fenol tratadas con escoria y peróxido de hidrógeno a pH = 5, [224 mg/L] de H₂O₂, Fe:H₂O₂ 1:20 (peso:peso)</i>	89
Fig.IV.12.	<i>Gráfico de la eficiencia de consumo de peróxido en función del hierro lixiviado</i>	90
Fig.IV.13.	<i>Cinéticas de oxidación de fenol con escoria de cobre/H₂O₂, pH₀=4, a las condiciones de relación másica Fe_{ESCORIA}:H₂O₂ 4 a 1, 224 minutos, V₀=250 ml y [fenol]_{inicial}= 50mg/L</i>	93
Fig.IV.14.	<i>Linealización, aplicando un modelo de primer-pseudo orden, de las cinéticas de oxidación de fenol con escoria de cobre/H₂O₂, pH₀=4, a las condiciones de relación másica Fe_{ESCORIA}:H₂O₂ 4 a 1, 224 minutos, V₀=250 ml y [fenol]_{inicial}= 50mg/L</i>	95
Fig.IV.15.	<i>Eficiencia en la remoción de fenol (%) y monitoreo de la concentración de cobre y hierro lixiviado a lo largo de la reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria /l</i>	98
Fig.IV.16.	<i>Monitoreo del pH y la conductividad a lo largo de la reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria /l</i>	99
Fig.IV.17.	<i>Monitoreo del potencial de óxido-reducción pOR a lo largo de la</i>	100

	reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria /L	
Fig.IV.18.	<i>Cromatogramas en HPLC de soluciones tratadas de fenol (detectado a 270 nm), con escoria y peróxido de hidrógeno a diferentes tiempos de reacción (pH= 4, [H₂O₂]=224 mg/Lmg/L, Rel 4 mg Fe a 1 mg H₂O₂, [fenol]= 50 mg/Lmg/L)</i>	102
Fig.IV.19.	<i>Cinética de degradación de fenol utilizando escoria de cobre/H₂O₂ y cinética de producción de catecol como producto primario de la oxidación de fenol (pH= 4, [H₂O₂]=224 mg/L, Rel 4 mg Fe a 1 mg H₂O₂, [fenol]= 50 mg/L)</i>	103
Fig.IV.20.	<i>Mecanismo propuesto de la degradación de fenol utilizando H₂O₂/Escoria de cobre</i>	104
Fig.IV.21.	<i>Factores de influencia significativa para la remoción de fenol por la reacción de Fenton con H₂O₂/Escoria de cobre</i>	108
Fig.IV.22.	<i>Superficie de respuesta de los dos factores estadísticamente más significativos (pH y Relación másica de Fe : escoria) y manteniendo el valor medio de dosis de peróxido de hidrógeno y tiempo de reacción</i>	111
Fig.IV.23.	<i>Superficie de respuesta de los dos factores estadísticamente más significativos (H₂O₂ y Relación másica de Fe : escoria) y manteniendo el valor medio de pH de hidrógeno y tiempo de reacción</i>	112
Fig.A.V.1.	<i>Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar fenol a las condiciones cromatográficas MeOH:H₂O₂ 30:70</i>	131
Fig.A.V.2.	<i>Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar fenol a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)</i>	131
Fig.A.V.3.	<i>Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar catecol a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)</i>	132
Fig.A.V.4.	<i>Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar p-benzoquinona a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)</i>	132
Fig.A.V.5.	<i>Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar hidroquinona a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)</i>	132
Fig.A.VI.1.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria ACER</i>	133
Fig.A.VI.2.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria AH</i>	133
Fig.A.VI.3.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria CU</i>	134
Fig.A.VI.4.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria CR</i>	134
Fig.A.VI.5.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria MIT</i>	135
Fig.A.VI.6.	<i>Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria ND</i>	135

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla II.1.	Productos primarios de partida para la extracción de un metal en los hornos convencionales	23
Tabla II.2.	Clasificación de las escorias según el proceso, procedencia y naturaleza (Higgins 1967, Ballester <i>et al.</i> , 2003, Sancho <i>et al.</i> , 2003)	24
Tabla II.3.	Clasificación de las escorias de acuerdo al carácter oxidante o reductor, el metal en producción y el contenido en óxido de hierro (Ballester <i>et al.</i> , 2003)	25
Tabla II.4.	Composición química de escorias de hierro y acero en términos de óxidos metálicos cuantificados por la técnica de fluorescencia con Rayos X	33
Tabla II.5.	Estructura de la escoria partiendo de la ruptura de enlaces Si-O-Si del SiO ₂ por incorporación de óxidos básicos para formar nuevas estructuras (Modificada de Ballester <i>et al.</i> , 2003)	34
Tabla II.6.	Capacidad de adsorción de las escorias para distintas sustancias	39
Tabla II.7.	Recopilación de datos sobre la capacidad de oxidación de las escorias en diversas condiciones	40
Tabla II.8.	Composición química de escoria de cobre de alto horno en industria mexicana (datos proporcionados por la empresa que proporcionó la escoria de CU, escoria de cobre de alto horno, 2007)	42
Tabla II.9.	Composición química de escorias de cobre en Chile (Demetrio, 2000)	42
Tabla II.10.	Estudios de adsorción de fenol con diferentes adsorbentes	52
Tabla II.11.	Catalizadores sintetizados para la reacción de Fenton	56
Tabla III.1.	Reactivos utilizados durante la experimentación	59
Tabla III.2.	Datos de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre	60
Tabla.III.3.	Técnicas más comúnmente utilizadas en la caracterización de escorias	61
Tabla III.4.	Cantidades teóricas de Fe y H ₂ O ₂ a adicionar pruebas de oxidación de fenol	66
Tabla.III.5.	Valores naturales y codificados de los factores a aplicar en las pruebas de oxidación de fenol (50 mg/L) con H ₂ O ₂ /Escoria de cobre	68
Tabla IV.1.	Contenido de óxidos de las escorias de cobre, hierro y acero determinado por fluorescencia de rayos X	71
Tabla IV.2.	Carácter ácido y básico de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre	72
Tabla IV.3.	Fases mineralógicas identificadas de los picos en escorias de cobre, hierro y acero	74
Tabla IV.4.	Caracterización de las escorias a partir de adsorción física de nitrógeno (BET)	77
Tabla IV.5.	Materiales adsorbentes sus áreas superficiales, volumen de poro y diámetro medio de poro	78
Tabla IV.6.	Composición porcentual de metales catalíticos presentes en la superficie de granos de seis escorias, mediante el método MEB-	82

	EDX	
Tabla IV.7.	Contenidos de Fe y Cu de escorias de cobre y acero (AA)	85
Tabla IV.8.	Valores de parámetros cinéticos para el modelo de pseudo-segundo orden	87
Tabla IV.9.	Constantes y coeficientes de regresión de la isoterma de Langmuir Tipo I y Freundlich para la adsorción de fenol con seis escorias	88
Tabla IV.10.	Resultados experimentales de eficiencia en las pruebas de oxidación de fenol con seis escorias a pH = 5, [224 mg/L] de H ₂ O ₂ , Fe:H ₂ O ₂ 1:20 (peso:peso)	90
Tabla IV.11.	Constantes aparentes calculadas de pseudo primer orden, para pruebas de mayor eficiencia del sistema H ₂ O ₂ /Escoria	96
Tabla IV.12.	Estudios sobre constantes aparentes de pseudo primer orden para la oxidación de fenol reportadas en la literatura	96
Tabla IV.13.	Relación másica que presentan los metales lixiviados con el H ₂ O ₂ adicionado <i>versus</i> la eficiencia para un tiempo de reacción de 224 minutos y pH=4	98
Tabla IV.14.	Expresiones para la tabla de análisis de varianza (suma de cuadrados, grados de libertad, media cuadrada y F ₀) (Box <i>et al.</i> , 2002)	106
Tabla IV.15.	Análisis de varianza (ANOVA) para los datos de remoción de fenol para el sistema escoria de cobre/H ₂ O ₂	107
Tabla IV.16.	Efectos estimados para la remoción de fenol	108
Tabla IV.17.	Valores naturales óptimos calculados de las variables relacionadas con el valor residual de cuatro factores de respuesta del proceso de oxidación de fenol con escoria de cobre y peróxido de hidrógeno	112
Tabla A.1.	Cálculo del carácter básico de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre	127
Tabla A.III.	Matriz de experimentos para la degradación de fenol mediante la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por escorias	121
Tabla A.IV.	Resultados de las pruebas de oxidación de fenol con H ₂ O ₂ /Escoria de cobre	130

LISTA DE ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

ACER	Clave utilizada para la escoria de acero proveniente de horno básico al oxígeno
AH	Clave utilizada para la escoria de hierro proveniente de alto horno
AH	Alto Horno
B	Concentración máxima de la monocapa de adsorbato
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BOF	Siglas en inglés para Basic Oxygen Furnace
CANACERO	Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero
CR	Clave utilizada para la escoria de proceso de reciclaje de chatarra para producción de acero proveniente de horno de arco eléctrico
CU	Clave utilizada para la escoria de cobre proveniente de proceso de alto horno.
Cu	Cobre
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EDX	Análisis Químico de Rayos X por Dispersión de Energía
Fe	Hierro
HAE	Horno de Arco Eléctrico
HBO	Horno Básico al Oxígeno
HEI	Horno Eléctrico de Inducción
HPLC	Siglas en inglés que significan High Performance Liquid Chromatography
k₁	Constante cinética de pseudo-primer orden (min ⁻¹)
k₂	Constante cinética de pseudo-segundo orden (g/mg.min)
k_i	Constante de difusión intrapartícula (mg/.g·min ^{0.5})
kf	Constante empírica de la isoterma de Freundlich
kV	Kilovolts
kX	Imagen 1000 veces mayor del tamaño natural
LD	Inferior al límite detección
MDT	Millones de toneladas anuales
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MIT	Clave utilizada para la escoria de hierro proveniente de horno de arco eléctrico
mg/L	Partes por millón o bien miligramos por litro
N	Grado de no linealidad
NRD	Clave utilizada para la escoria de reciclaje de chatarra para producción de acero reciclado proveniente de horno

	eléctrico de inducción
NIST	National Institute of Standards and Technology Gaithersburg
nm	Nanómetro
pH	Potencial de Hidrógeno
q_e	Cantidad de fenol adsorbido en el adsorbente (mg/g) en el equilibrio
q_t	Cantidad de metal adsorbido en el adsorbente (mg/g) en el tiempo t
r²	Coefficiente de determinación
t/d	toneladas /día
V_{ads}	Velocidad de Adsorción
V_{max}	Capacidad máxima de adsorción
XRD	Difracción de Rayos X
μm	1 X 10 ⁻⁶ metros

GLOSARIO

Adsorción: Fenómeno de adhesión de los átomos o moléculas de una sustancia (adsorbato) a otra (adsorbente). Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe solo a la fuerza de Van del Waals, se trata de adsorción física, pero si las moléculas químicas reaccionan químicamente con la superficie, entonces es una adsorción química.

Arrabio de proceso siderúrgico: Se refiere al hierro de primera fusión, consiste en una mezcla compleja de hierro, 10% de otros elementos como carbono, silicio, magnesio fósforo y azufre, se obtiene como lingotes.

Escoria: Es el producto en fusión que se separa como producto del proceso de fundición en la industria de refinado de metales. Consiste en una combinación de la ganga, el fundente y revestimiento del horno.

Escorificante: Sustancia utilizada en la fundición de metales, que van en el horno, junto con el fundente y tiene como finalidad remover azufre y fosforo de la carga, sirviendo como medio para disolverlos.

Eutéctico: Vocablo que deriva del griego y que quiere decir fácilmente fusible .Se refiere al punto donde las tres fases de un sistema de dos componentes, que forma solución sólida, están en equilibrio. El punto eutéctico está caracterizado por un equilibrio invariante, es decir mientras tanto las tres fases están en equilibrio, no cambiará la composición del líquido, ni de los sólidos ni la temperatura.

Fundente: Flujo o fundente es un material que recoge o arrastra la ganga y las impurezas, facilita la fusión de la escoria. Se emplean en la metalurgia extractiva eliminando o evitando la incorporación de impurezas.

Gangas: Materiales estériles conformados de impurezas en los minerales de extracción.

Mata: Mezcla de sulfuros de metales pesados fundida (Fe, Cu, Ni) que contiene disuelta algunas cantidades de óxido.

Mata en proceso pirometalúrgico: Es un mineral de cobre enriquecido con 35% de cobre y otro minerales preciosos anterior a la fase de tostado en el proceso pirometalúrgico en la obtención de cobre

Mena: Materia prima de la operación metalúrgica que contienen a los metales útiles mezclados o combinados con materiales estériles, denominados ganga

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar, desde un punto de vista técnico, la aplicación de las escorias de hierro, acero y cobre como adsorbentes y catalizadores en procesos de remoción de fenol en una solución sintética (molécula modelo). La hipótesis que se plantea es que las escorias de hierro, acero y cobre debido a su estructura, características fisicoquímicas, y contenido de óxidos de Cu y Fe, presentan propiedades adsorbentes y catalíticas para respectivamente remover y degradar de manera eficiente fenol en una solución sintética.

El trabajo experimental se dividió en tres etapas principalmente. En la primera etapa se determinaron las principales características fisicoquímicas, que están asociadas a propiedades adsorbentes y catalíticas, de una escoria de cobre y de otras cinco de hierro y de acero. En la segunda etapa se realizaron cinéticas e isothermas de adsorción de fenol (molécula modelo) para determinar respectivamente el tiempo para alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción y la capacidad de adsorción de las escorias evaluadas. En la tercera etapa, con el objetivo de evaluar las propiedades catalíticas de las seis escorias utilizadas en este trabajo, se realizó una prueba preliminar de cinéticas de oxidación, aplicando la escoria y peróxido de hidrógeno. Al final de la reacción se cuantificaron los contenidos iniciales y finales de fenol, de Fe lixiviado y de H_2O_2 .

Para la escoria con la mejor eficiencia mostrada en esta prueba preliminar de oxidación de fenol, se aplicó un diseño de experimentos de tipo factorial 2^K con dos repeticiones en el punto central. Tuvo como objetivo específico evaluar el efecto simultáneo de cuatro variables o factores de influencia (pH, dosis de H_2O_2 , Tiempo de reacción y relación másica $Fe_{ESCORIA}: H_2O_2$) y sus interacciones sobre el proceso de oxidación con escorias y peróxido de hidrógeno. Además se buscó aproximarse a los valores óptimos de eficiencia del sistema. Finalmente se estudió la presencia de los productos primarios de la oxidación de fenol.

Como principales resultados se determinó que las fases mineralógicas identificadas que se reportan como involucradas en la adsorción son los aluminosilicatos (por ejemplo la $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ gehlenita). Las fases mineralógicas identificadas que se reportan que están involucradas en la reacción de Fenton (heterogénea) son aquellas que contienen hierro, cobre, y titanio (por ejemplo la Fe_2O_3 hematita y FeO wuestita). El área superficial de la escoria se encontró como poco favorable para el proceso de adsorción, ya que los valores se encuentran dentro del rango $[0.34 \text{ m}^2/\text{g} - 14.94 \text{ m}^2/\text{g}]$. Las isotermas de adsorción se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Freundlich. La escoria ACER (de acero, Horno de Arco Eléctrico) presentó la mayor capacidad de adsorción con un valor de $5.77 \text{ E-}12 \text{ mg/g}$, lo que en el equilibrio representa una eficiencia de remoción de 20.44 %, para una solución de $[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 50 \text{ mg/L}$. En la etapa de pruebas preliminares de oxidación, la escoria de clave CU (proveniente de cobre de Alto horno) presentó la mejor capacidad para catalizar la reacción de descomposición de H_2O_2 para la oxidación de fenol ya que la eficiencia fue de 98.53%. Para la escoria de cobre aplicando un modelo matemático, desarrollado con base en los resultados de una matriz de experimentos, se calcularon los valores próximos de tiempo de reacción (224 minutos), de pH (valor de 4), relación másica $\text{Fe}_{\text{ESCORIA}} : \text{H}_2\text{O}_2$ (de 4 a 1) y dosis de H_2O_2 (224 mg/L). Dentro de los productos primarios de la oxidación de fenol se identificó y cuantificó al catecol.

Como conclusión final se determinó, por una parte, que todas las escorias evaluadas en este estudio presentaron una baja factibilidad para ser aplicadas como adsorbentes de la molécula de fenol. Por otra parte, la escoria de cobre (CU) presentó una alta factibilidad técnica para ser aplicada como catalizador para la degradación del fenol en solución sintética.

Palabras Clave: Adsorción, Oxidación, Reacción de Fenton, Escorias de cobre, Escorias de hierro, Escorias de acero.

ABSTRACT

The aim of this work is to propose from a technical point of view the use of iron slag, steel slag and copper slag as adsorbents and catalysts at the elimination of phenol in a synthetic solution (model molecule). The hypothesis propound is that iron slag, steel slag and copper slag due to its structure, physicochemical characteristics and copper and iron oxide content, will prove to have adsorbent and catalytic properties to enable the brake down of hydrogen peroxide molecule and as an effect, in that order, will remove and diminish phenol in a synthetic solution.

The experimental work was divided in three main stages. In the first stage the main physicochemical characteristics of one copper slag and four steel slag samples where verify. These characteristics are associated to adsorption and catalysis properties of the slag sample. In the second stage, adsorption kinetics and isotherms using phenol (model molecule) were carried out to estimate in that order adsorption capacity and equilibrium reaction time. In the third stage the purpose was to assess the catalytic properties of slag samples by doing preliminary oxidation kinetics using slag samples and hydrogen peroxide. At the beginning and end of the reaction the remaining phenol, leached iron and residual hydrogen peroxide were quantified. The slag that confirms the best oxidation yield at the preliminary oxidation trails was used to perform a series of experiments following a full factorial experimental design 2^k having two repetitions in the central point. By this means it was possible to evaluate the simultaneous effect of four influence factors (pH, $[H_2O_2]$, reaction time and mass relation $Fe_{SLAG}: H_2O_2$) and their interactions. Also, an approach to optimum conditions for the accomplishment of the maximum yield was studied. Finally the sub-products of phenol oxidation were studied as follows: catechol, p-benzoquinone, and hidroquinone.

The main results are that the main mineralogical phases identified in slag samples, which are reported to be involved with adsorption mechanisms are those containing aluminosilicates (as an example $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ gehlenite). The main mineralogical phases identified in slag samples, which are reported to be involved with Fenton's heterogeneous reaction, were those containing copper, iron and titanium (as an example Fe_2O_3 hematite and FeO wuestite). Superficial area was found to be insufficient for adsorption due to a small superficial area having values between $[0.34 \text{ m}^2/\text{g}$ and $14.94 \text{ m}^2/\text{g}]$. Adsorption isotherms adjusted properly to Freundlich model and adsorption kinetics model. Best adsorption capacity was for ACER (iron, Electric Arc Furnace) slag which reported a 5.77 E-12 mg/g , which at equilibrium represents an efficiency removal of 20.44 %, using a 50 mg/L phenol solution. At the preliminary oxidation trails, the best oxidation phenol capacity was reported for the CU slag (copper, High Furnace) having 98.53% of phenol removal. By means of the analysis of a full factorial experimental design, an approximation to time reaction (224 minutes), pH (4 value), mass relation $\text{Fe}_{\text{SLAG}} : \text{H}_2\text{O}_2$ (4 to 1) and H_2O_2 doses were calculated. Among the phenol oxidation sub-products, only catechol was identified and quantify.

As final conclusions it can be stated that slag samples coming from iron, steel and copper industry do not show acceptable efficiency for phenol adsorption process. And copper slag samples show high feasibility from a technical point of view for catalyzing phenol diminishes in a synthetic solution.

Key words: Adsorption, Oxidation, Fenton reaction, Copper slag, Iron slag, Steel slag

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo responde a la creciente necesidad que hay en México, de realizar trabajos de investigación que permitan evaluar el uso de los subproductos de la industria minera, para paliar el problema de la generación, manejo y confinamiento a gran escala de estos materiales. Las escorias son un subproducto de menor valor generado en los procesos metalúrgicos de obtención y purificación de metales. Son extraídas de los hornos de fundición (Horno de Arco Eléctrico, Alto Horno, Horno Básico al Oxígeno así como Horno de Arco Eléctrico), se componen de una combinación de óxidos de Ca, Si, Al entre otros y son generadas en miles de toneladas cada año (CANACERO, 2008).

En México en el año 2004, se generaron 194 421 toneladas de escorias de la industria acerera, de las cuales los tres principales destinos finales fueron: 1) su descarga en tiraderos o rellenos, 2) su reciclaje y 3) su aprovechamiento y valoración (NIST, 2004). Aunque no existen cifras para estimar el porcentaje en México de cada opción, se estima que la mayor parte se concentra en tiraderos o rellenos. En el campo de la ingeniería ambiental, las escorias han sido valoradas y aprovechadas para acondicionamiento de suelos (recuperación de suelos sulfato-ácidos), lecho filtrante en tratamientos de agua y muy recientemente su uso para adsorber compuestos orgánicos e inorgánicos. Este es el caso del estudio de adsorción de plomo y fosfatos, (Dimitrova 2002; Kostura *et al.*, 2005). Sin embargo, el estudio de la capacidad de la escoria para remover compuestos orgánicos se encuentra poco explorado. A la fecha no se ha reportado la remoción de fenol por adsorción con escorias.

Adicionalmente estudios recientes sobre el aprovechamiento de las escorias en el campo de la Ingeniería Ambiental sugieren que las escorias de cobre, hierro y acero se pueden considerar como una opción viable para catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo y remover contaminantes del agua. Trabajos anteriores han reportado el uso de escoria de acero (Horno Básico al Oxígeno) en la degradación del 4-clorofenol, colorante (RB5), y 2-naftalensulfonato en presencia de H₂O₂. Se presume que el mecanismo que se sigue para la degradación de contaminantes

utilizando a las escorias, es similar al de la reacción de Fenton (Yuan-Shen, 1999; Chyou-San *et al.*, 2006; Chyow-San 2007).

La reacción de Fenton es un Proceso de Oxidación Avanzada ampliamente utilizada 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 ($\cdot\text{OH}$) y radicales orgánicos ($\text{RO}\cdot$) producidos por la interacción de un agente oxidante (H_2O_2) y un catalizador (metales de transición como el Fe, Mn, Mg, Cu). Esta reacción es favorecida en medios ácidos de pH 2.8 a 5 (Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995). La reacción de Fenton puede llevarse a cabo en fase homogénea utilizando soluciones de Fe (II) o heterogénea como catalizadores soportados en C-Nafion, zeolitas HY, resinas según Feng *et al.* (2003), Gumy *et al.* (2005), y Parra *et al.* (2003). Aunque la catálisis en fase heterogénea presenta ventajas con relación a la catálisis homogénea, los catalizadores utilizados para la reacción de Fenton en fase heterogénea y su síntesis suelen ser costosa. 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 un abatimiento en los costos. Esta característica la cumplen las escorias de la industria de hierro, acero y cobre, por lo que se pueden considerar como una alternativa viable. La reacción de Fenton ha sido probada con éxito para el tratamiento de aguas residuales conteniendo contaminantes recalcitrantes como rojo HE-3B, anaranjado II, 4-clorofenol y fenol entre otros (Bishop *et al.*, 1968; Feng *et al.*, 2003, Gumy *et al.*, 2005, Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995, Esplugas *et al.*, 2002).

El fenol ha servido como molécula modelo en la reacción de Fenton por Esplugas *et al.*, (2002); Xiao-Yan *et al.*, (2005); Chung-Ping y Yao-Hui, (2008) y Liotta *et al.*, (2009). El fenol se caracteriza por ser una sustancia 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). Con base en la información presentada en la introducción, en este trabajo de tesis de maestría en Ingeniería Ambiental se plantea la siguiente hipótesis, objetivo general y objetivos particulares.

1.1 Hipótesis

Las escorias de hierro, acero y cobre debido a su estructura, características fisicoquímicas, y contenido de óxidos de Cu y Fe, presentan propiedades adsorbentes y catalíticas, que permitirán respectivamente remover y degradar de manera eficiente fenol en una solución sintética.

1.2 Objetivo Particular

Determinar la factibilidad técnica del aprovechamiento de las escorias de hierro, acero y cobre como adsorbentes y catalizadores en el procesos de remoción de fenol (molécula modelo)

1.3 Objetivos Generales

- Estimación del potencial teórico de aprovechamiento de cinco escorias provenientes de plantas de producción de hierro y acero, así como de una proveniente de la industria del cobre, con base en las características físicas y químicas siguientes: área superficial, distribución de tamaño de poro (BET), composición total y superficial (DRX-polvos, FRX, AA), morfología y distribución de fases mineralógicas (MEB-EDX).
- Determinación de la rapidez y capacidad máxima de adsorción de fenol por parte de las seis escorias evaluadas para remover fenol en una solución sintética.
- Determinación de la rapidez y capacidad de fungir como catalizadores de las seis escorias evaluadas, para degradar fenol en una solución sintética.
- Estudio de la actividad catalítica de la escoria más eficiente, comparándola con la actividad catalítica de otros Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).
- Identificación y cuantificación de los intermediarios primarios de la oxidación de fenol (p-benzoquinona, hidroquinona y catecol).
- Estudio del efecto individual de los cuatro factores: pH, [H₂O₂], tiempo de contacto y relación Fe_{ESCORIA}/ H₂O₂ y sus interacciones en el proceso de degradación de fenol.
- Aproximación a los valores óptimos de operatividad del sistema apoyándose en un diseño de experimentos.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

II.1. Generalidades de las escorias

II.1.1. Definición, función y clasificación

Una escoria es producto líquido fundido, 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. Normalmente una escoria se produce como consecuencia de un proceso primario de recuperación de un metal, aunque también es producida en el proceso de refinación del mismo (Ballester *et al.*, 2003). En el horno de fundición, las escorias se forman 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 (CANACERO, 2008). Esta reacción se lleva a cabo a (1200°C - 1650), dependiendo del proceso utilizado, donde se funden completamente los materiales de partida. Los componentes en el proceso de fundición del mineral se muestran en la **tabla II.1.** (mena, fundente, escorificante, coque y aire). Aquí se obtienen dos o más productos líquidos que se separan en capas. La capa superior que flota en el baño de fundición, (escoria y espuma) acumula la casi totalidad de las sustancias de menor valor y no deseables dejando la mayoría del metal útil concentrado en forma de mata. Una vez fría, las escorias tienen la apariencia de un agregado rugoso de origen mineral (Higgins, 1967, Habashi 1982). La **figura II.1** muestra la disposición final de la escoria.



Fig.II.1 Escoria como subproducto de la fundición de metales y su disposición final

Tabla II.1. Productos primarios de partida para la extracción de un metal en los hornos convencionales

Mineral	Mineral enriquecido
Fundente	Se trata de espato de flúor calidad siderúrgica
Escorificantes	Mineral extraído de la mina compuesto por óxidos de calcio y óxidos de magnesio principalmente.
Coque	Carbón mineral o vegetal.
Aire	Necesario para la ignición

Funciones

La escoria cumple diversas funciones, en el proceso de refinado de metales, que se enlistan enseguida:

- a) Se emplean eficientemente como un medio para regular la composición de la masa metálica subyacente, aprovechando la capacidad de disolución de los óxidos por parte de las escorias.
- b) Se aprovecha para regular la temperatura de fusión en el horno pues varía con la composición de la carga.
- c) Se aprovechan las características de fusibilidad, actividad química, poder disolvente y baja densidad de las escorias, para proporcionar los medios por los que se separa el metal y se pueden eliminar del horno varias impurezas presentes en la carga que no son deseables en el producto metálico.
- d) En el alto horno la escoria proporciona el único medio posible para eliminar el azufre.

Las escorias deben cumplir con ciertos requerimientos para que su uso resulte técnica y económicamente factible, como debe ser: a) barata, b) tener una temperatura de baja formación, c) tener un punto de fusión bajo; d) debe ser fluida a la temperatura de la operación y tener poca densidad para que flote sobre el baño (Higgins, 1967).

Clasificación

Los diferentes tipos de escorias pueden ser clasificadas de acuerdo a sus características del proceso de metalurgia del que son extraídas, de acuerdo al horno de procedencia o

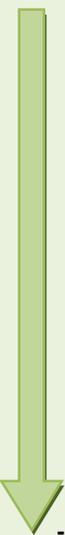
bien sus características químicas como la naturaleza ácida o básica de la escoria. La **tabla II.2.** muestra la clasificación de las escorias.

Tabla II.2. Clasificación de las escorias según el proceso, procedencia y naturaleza (Higgins 1967, Ballester *et al.*, 2003, Sancho *et al.*, 2003)

a) Según el proceso de metalurgia extractiva		
Siderúrgica		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 que se obtienen al producir acero.
Metalúrgica no férrea		Se refiere a la extracción y refinado de metales como <u>cobre</u> y sus aleaciones, aluminio, zinc, plomo, cadmio, níquel, cobalto, oro, plata, platino.
b) Según el horno de procedencia		
Procesos primario de obtención	Alto Horno o Horno de cuba Horno de reverbero Proceso Noranda y Teniente Horno <i>flash</i>	Proceso utilizado en la producción de hierro, cobre, plomo, níquel y cobalto.
Procesos de refinación de metal	Horno de Arco Eléctrico Horno Básico al Oxígeno Horno de Olla Horno de arco sumergido	Proceso derivado de la producción de acero y cobre de pureza media (95%), que generalmente genera escoria básica. Proceso derivado de la producción de ferroaleaciones.
c) Según la naturaleza acida o básica de la escoria		
Naturaleza ácida		El carácter ácido se refiere al contenido de óxidos metálicos de carácter ácido, generalmente una escoria ácida es rica en SiO ₂ .
Naturaleza Básica		El carácter básico se refiere al contenido de óxidos metálicos de carácter básico, generalmente una escoria es básica cuando es rica en CaO.

También las escorias, con base en los principales procesos de producción (Alto Horno, Horno de reverbero, Horno de Arco Eléctrico), pueden clasificarse en reductoras u oxidantes dependiendo del tipo de operación de fusión y el metal en producción, donde dependiendo del carácter es la composición porcentual de FeO, la **tabla II.3** muestra esta clasificación. (Ballester *et al.*, 2003).

Tabla II.3. Clasificación de las escorias de acuerdo al carácter oxidante o reductor, el metal en producción y el contenido en óxido de hierro (Ballester *et al.*, 2003)

Capacidad oxidante	Naturaleza de la escoria	Metal en producción	Composición de la escoria (%FeO) ^a
	Oxidante	Fusiones piríticas y semipiríticas de sulfuro de cobre	40 (Fe ₃ O ₄)
	Neutra	Mata de cobre o mata de cobre-níquel	30 - 40 (Fe ₃ O ₄)
	Ligeramente reductora	Plomo	30 - 40
	Medianamente reductora	Níquel, ferroníquel y cobalto	6 - 20
	Medianamente reductora	Estaño	6 - 20
	Medianamente reductora	Volatilización del zinc	6 - 20
	Muy reductora	Arrabio	1 - 2
	Ultrareductora	Ferroaleaciones y carburo de calcio.	Trazas

^a Determinado mediante el análisis elemental por la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF)

II.1.2. La escoria como subproducto en los procesos de producción de metales

II.1.2.1. Escorias de hierro fundido y acero

Más del 90% de la producción total de productos metalúrgicos son siderúrgicos de ahí radica la importancia en la cantidad de producción de escorias de hierro. La materia prima de donde se extrae el hierro es llamada mena. Según la ganga (mineral sobrante) que está asociada con la mena (mineral de hierro), se clasifica en menas silíceas, calcáreas, aluminosas, arcillosas y bituminosas. Cada mena metálica es única, debido a que las condiciones geoquímicas que han existido en la formación de un yacimiento

varían unas respecto de otras. La materia prima para la obtención de hierro (minerales) y acero (chatarra y arrabio) se muestra a continuación (Morral *et al.*, 1982).

- a) **Menas de hierro:** La menas ricas en hierro contienen un 55-65% de hierro, la menas de mediano contenido un 40-55% y las pobres, un 25-40%. Se componen de minerales como la Magnetita Fe_3O_4 , Hematita Fe_2O_3 , Limonita $2 Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, Siderita $FeCO_3$.
- b) **Chatarra:** Se refiere a los bienes de naturaleza metálica en desuso. Se pueden clasificar en: procedentes de las industrias fundamentales (recortes de laminado, despuntes y mazarotas) y de transformación (piezas defectuosas, virutas y rebaba de forjas).
- c) **Hierro fundido o arrabio:** Se refiere al hierro de primera fusión, consiste en una mezcla compleja de hierro, 10% de otros elementos como carbono, silicio, magnesio fósforo y azufre, se obtiene como lingotes y se dice que hierro de baja calidad.

En el proceso de producción de hierro, se requiere además de la mena (mineral de hierro), un combustible que generalmente es coque y un fundente que es un material de piedra caliza que recoge o arrastra la ganga y las impurezas. Éste se emplea en la metalurgia extractiva removiendo o evitando la incorporación de impurezas. El proceso de producción de hierro fundido comienza cuando, una vez extraído de la mina, el mineral es triturado en partículas finas, las impurezas son removidas utilizando varios métodos como la separación magnética o flotación y el mineral se forma en pellets o bolas, utilizando aglutinantes y agua. El mineral empleado se mezcla con carbón, coque y un fundente, en un alto horno en el cual, por combustión incompleta del carbón, se forma del gas reductor llamado monóxido de carbono (CO) o simplemente óxido de carbono, que reduce al mineral y deja en libertad al hierro. La mezcla fundida se recoge en el pozo del horno, o crisol de donde se retira la escoria, por una abertura superior, y la masa líquida de hierro bruto, dejando que se derrame en moldes de arena, o en moldes enfriados, donde solidifica (Morral *et al.*, 1982).

La fabricación del hierro es a través del alto horno, mientras que la fabricación del acero puede realizarse por los siguientes procedimientos: de cementación; al crisol; de Bessemer; de hogar abierto, o de Siemens-Martin, y eléctricos. El metal fundido del alto

horno se transporta a uno de tres tipos de hornos: de hogar abierto, eléctrico, o de oxígeno básico. También se deben considerar métodos más antiguos como la cementación, al crisol o el convertidor de Bessemer. El proceso para la obtención de hierro y posteriormente de acero se muestra en la siguiente **figura II.2**, que es el diagrama de flujo del proceso.

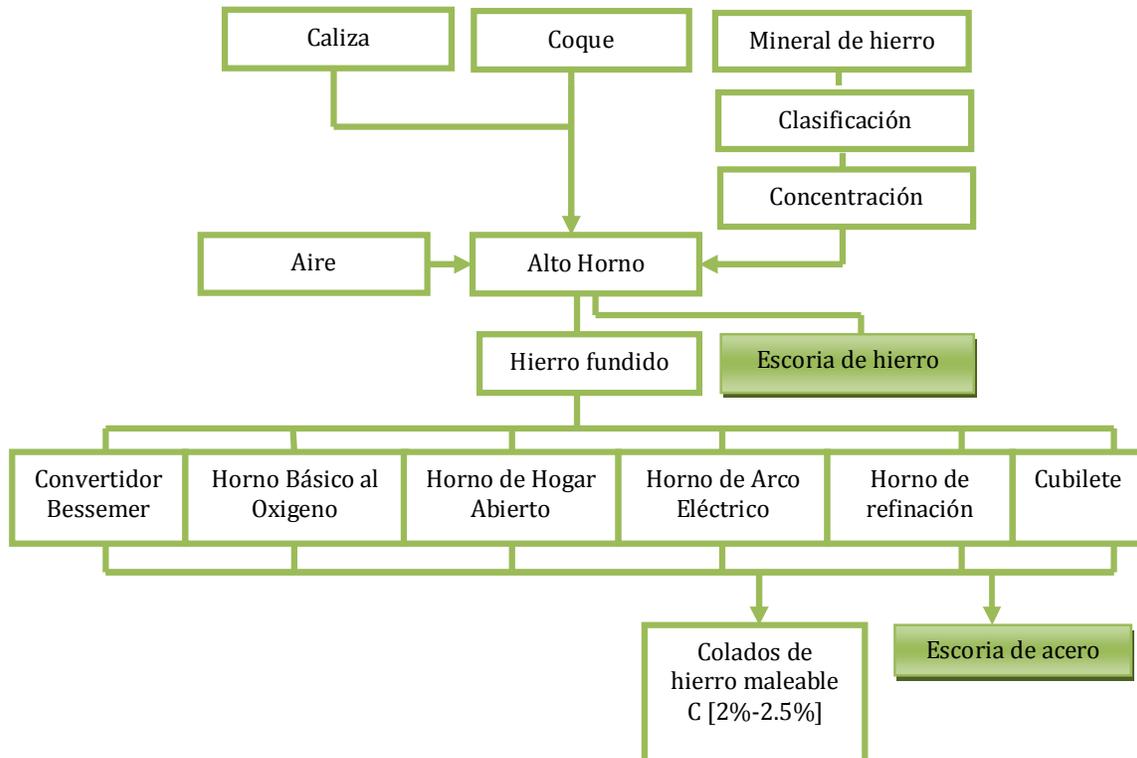
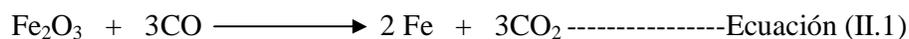


Fig.II.2. Diagrama de la fabricación de hierro y acero (Morrall et al., 1982)

A continuación se da una breve explicación sobre la producción de escoria en los diferentes tipos de hornos para la producción de hierro y acero.

a) Alto Horno

En el Alto Horno, aunque ocurre un cierto número de reacciones, la reacción básica es la del oxígeno con el carbono, para producir monóxido de carbono, que a su vez reacciona con el óxido de hierro y lo reduce a hierro (Higgins, 1967).



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.

b) Horno de Arco Eléctrico:

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. A mayores índices de basicidad en la escorias, menor es la cantidad de óxido de cromo que puede disolver (Morrall *et al.*, 1982).

c) Horno Eléctrico de Inducción:

Se trata de un horno eléctrico que trabaja bajo el mismo principio que el horno de arco eléctrico, pero es utilizado para cantidades de producción menores a 60 toneladas por día de acero. La naturaleza de la escoria en el horno eléctrico de inducción puede ser oxidante o reductora al igual que sucede con el horno eléctrico de inducción. La escoria oxidante tiene el objetivo de remover el silicio, manganeso y fósforo y la escoria reductora tiene como objetivo remover el azufre.

d) Horno Básico al Oxígeno

A través de una tolva de alimentación se agregan productos fundentes, como la cal, que más tarde formarán la escoria. La vigorosa agitación del oxígeno refina el metal fundido mediante un proceso de oxidación, en el cual se produce óxido de hierro. El óxido entonces reacciona con el carbono en el metal fundido, produciendo monóxido y dióxido de carbono. La escoria es eliminada inclinando el horno en dirección opuesta. 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.

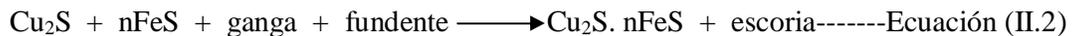
II.1.2.2. Escoria de cobre

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. Los nombres que se les ha asignado a los minerales de cobre son: Calcosina (Cu_2S), Covellina (CuS), Calcopirita (CuFeS_2) y Cuprita (Cu_2O), y a los que acompañan la Pirita, la Galena y otros sulfuros de arsénico, antimonio o bismuto. La clasificación de los minerales distingue a 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 cuatro etapas (Morrall *et al.*, 1982; Sánchez e Imris, 2002; 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) Electrorefinado 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.

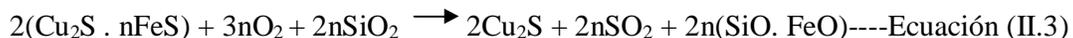
- c) Fusión para la obtención de una mata: Consiste en la fusión del producto de tostado en presencia de sílice (fundente) en un convertidor o en un horno Flash de donde se extrae el producto con un 30% a 35% de pureza, a este producto se le denomina mata. La temperatura de fusión es aproximadamente 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).

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 SiO₂. Los productos de esta etapa son la mata (sulfuros de cobre y hierro) y la escoria. Se puede representar la fusión por la siguiente ecuación:



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, como lo representa la siguiente ecuación:



En esta etapa la escoria tiene una composición específica como 2n(SiO · FeO), posteriormente esta es colada y extraída (Morral, 1982, Sánchez e Imris, 2002).

A continuación el diagrama de la **figura II.3.** muestra el proceso general de refinación de cobre así como los procesos que producen escorias.

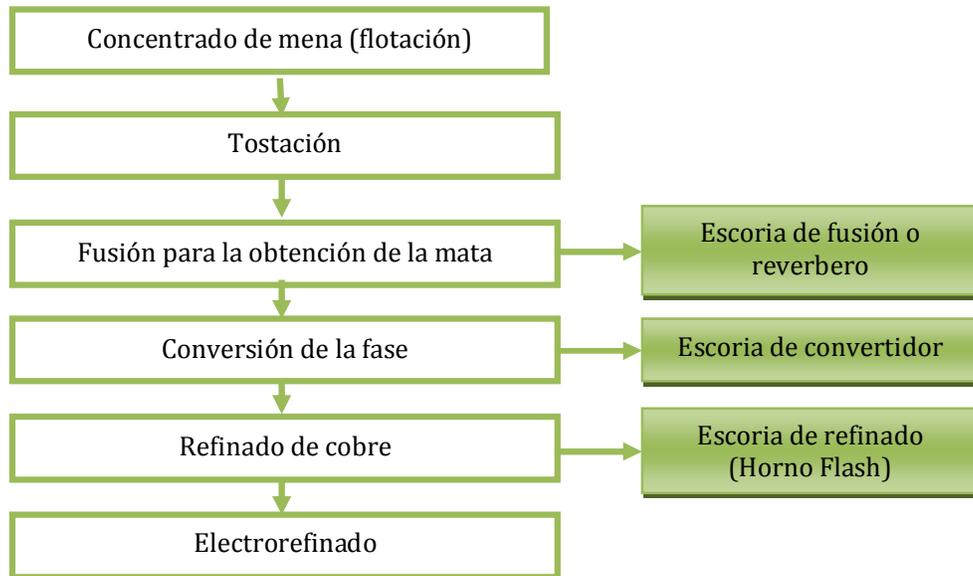


Fig.II.3. Diagrama general de refinación de cobre (Morral et al., 1982, Habashi, 1989)

II.1.3. Cifras de producción de escorias

II.1.3.1. Escorias de hierro fundido y acero

En el país, en términos generales, el volumen estimado de generación de escorias de acero, en el 2004 fue de 16.7 millones de toneladas, de las cuales de 250-300 mil corresponde a Altos Hornos, 150-250 mil corresponden a Horno Básico al Oxígeno y 100-250 mil corresponden a el Horno de Arco Eléctrico (CANACERO, 2006). En el siguiente gráfico de pastel (**figura II.4.**) se observa la distribución en porcentaje de la producción de escorias de acuerdo al proceso del que provengan. Dicha gráfica permite reconocer los procesos (hornos de fundición) en los cuales la producción de escoria es mayor. La figura II.5, permite reconocer la ubicación de las empresas mexicanas productoras de hierro y acero. En estos sitios la escorias se encuentra disponible como un subproducto de la producción del metal.

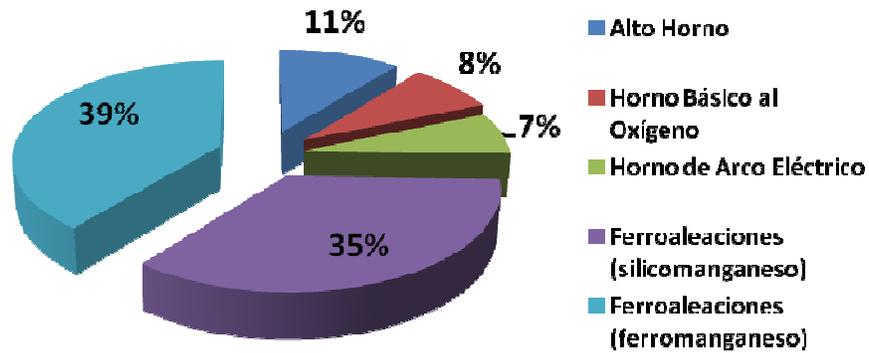


Fig.II.4. Distribución porcentual de escorias de la industria de hierro y acero (CANACERO, 2006)

La siguiente **figura II.5** muestra un mapa de la República Mexicana localizando las empresas dedicadas a la industria siderúrgica.



Fig.II.5. Localización de empresas siderúrgicas mexicanas (CANACERO-SEMARNAT, 2006)

En el mundo la producción anual de escoria de alto horno es de 110 millones de toneladas (NIST, 2004).

II.1.4. Propiedades físicas y químicas

II.1.4.1. Escorias de hierro fundido y acero

II.1.4.1.1. Composición

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. En las **tabla II.4** se presentan los porcentajes de los constituyentes químicos de diferentes escorias de la industria del hierro y el acero, analizadas mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, por ello se encuentran reportados como óxidos. Se encuentra dividida de acuerdo al tipo de hornos de fundición del que proviene la escoria en el proceso de refinado de hierro y acero.

Tabla II.4. Composición química de escorias de hierro y acero en términos de óxidos metálicos cuantificados por la técnica de fluorescencia con Rayos X

Compuesto	Horno arco eléctrico	Alto horno	Horno básico al oxígeno	Horno de Arco Eléctrico*
	% peso	% peso	% peso	% peso
CaO	13 – 38	32 – 48	44 – 50	28.5
SiO ₂	8 – 30	32 – 42	10 – 15	14.8
Al ₂ O ₃	3 – 27	7 – 16	< 2	5.5
MgO	4 – 15	5 – 15	1 – 9	7.9
FeO	10 – 18	1 – 1.5	1 – 20	40.4
MnO	0.1 - < 6.5	< 1	< 4	2.5
P ₂ O ₅	< 1	0.2 – 1	1 – 3	---
Cr ₂ O ₃	< 1		< 1	---
S	0.02 – 2	1 – 2	0.5 – 1	0.04
Fe Total	16 – 50			

*Las tres primeras columnas contienen datos extraídos de CANACERO (2006), *Datos proporcionados por la empresa que proporcionó la escoria MIT.*

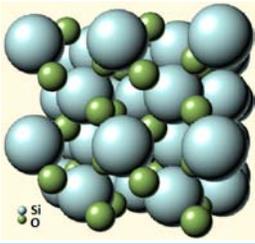
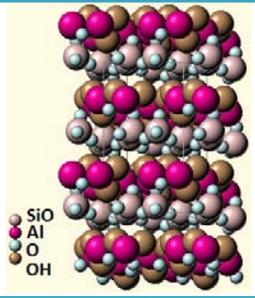
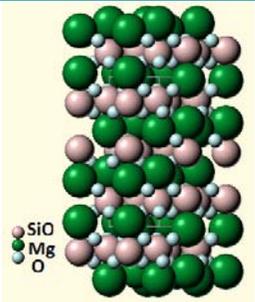
II.1.4.1.2. Estructura interna

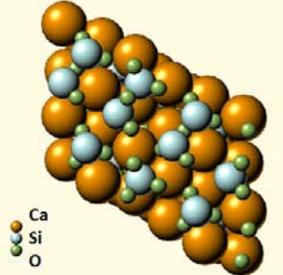
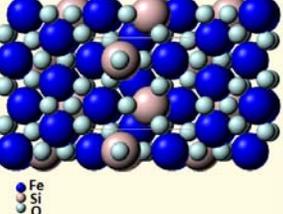
Uno de los componentes fundamentales de las escorias metalúrgicas es la sílice (SiO₂). El SiO₂ es un buen escorificante junto con el óxido de calcio (CaO),. Estructuralmente la escorificación de la sílice tiene lugar por la ruptura de los enlaces Si-O-Si, (cuatro por cada tetraedro de SiO₄²⁻). Cuando por la adición de un óxido básico (modificadores de red) se rompen uno de los cuatro enlaces del tetraedro elemental, se obtiene una estructura laminar (filosilicatos) tal como exhiben los minerales arcillosos. Si la

cantidad de óxidos es tal que se rompen dos de los cuatro enlaces Si-O-Si, se forman compuestos con estructura fibrilar o en cadena (inosilicatos) tales como los piroxenos ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) o la esteatita ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), silicatos de cadena simple, o asbestos ($\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{Mg}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que es silicato de cadena larga. En una muestra de escoria se encuentra un conjunto de estas estructuras a manera de conglomerado, donde no siempre es posible distinguir unas de otras.

La **tabla II.5** muestra las diferentes estructuras de las escorias partiendo de la ruptura de enlaces Si-O-Si del SiO_2 por incorporación de óxidos básicos para formar nuevas estructuras (Ballester *et al.*, 2003).

Tabla II.5 Estructura de la escoria partiendo de la ruptura de enlaces Si-O-Si del SiO_2 por incorporación de óxidos básicos para formar nuevas estructuras (Modificada de Ballester *et al.*, 2003)

Silicio	Estructura tetraédrica	SiO_2	
Rompimiento de un solo enlace Si-O-Si	Estructura laminar (filosilicatos)	Arcilla ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$)	
Rompimiento de dos enlaces Si-O-Si	Estructura fibrilar (inosilicato)	Piroxeno ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) Esteatita (MgSiO_3) Asbestos ($\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{Mg}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	

<p>Rompimiento de tres enlaces Si-O-Si</p>	<p>Rankinita (2SiO₂ 3 CaO)</p>	
<p>Rompimiento de cuatro enlaces Si-O-Si</p>	<p>Fayalita ((Fe₂SiO₄))</p>	

Por otro lado, un estudio realizado por Yi-Ming *et al.*, (2008), investigó la influencia de la velocidad de enfriamiento y basicidad sobre la formación de estructuras cristalinas en escoria sintética típica de un proceso de producción de hierro en alto horno. Encontró que el contenido de SiO₂ en la escoria favorece la formación de fases amorfas, es decir su efecto es retardar la cristalización, sin afectar la composición de la escoria. En cuanto a la distribución de los componentes en la escoria, según un estudio realizado por Yi-Ming *et al.*, (2008), el Ca se distribuye uniformemente en la superficie de la escoria, mientras que el contenido de Al y O se encuentran en áreas cercanas al Si. Las zonas que mostraron tener estructuras cristalinas fueron aquellas compuestas de Ca, Al y O en vez de Si. De manera general la velocidad de enfriamiento de la escorias afecta la formación de fases cristalinas, debido a que a medida que la escoria es enfriada más lentamente al momento de salir del horno, las estructuras cristalinas son favorecidas. Sin embargo, de acuerdo con este estudio, la formación de estructuras cristalinas en las escorias de carácter básico (<0.990 CaO:SiO₂) no dependen de la velocidad de enfriamiento.

II.1.4.1.3. Índices de acidez y basicidad

Las propiedades químicas de las escorias pueden clasificarse también mediante los denominados índices de acidez y basicidad que pueden presentar estos materiales. En las soluciones acuosas los ácidos son aceptores y las bases son donadores del ión hidronio de acuerdo al concepto de Brønsted-Lowry. En las escorias, el carácter ácido y

básico se refiere solamente a los óxidos metálicos y no metálicos donde la base es un donador de electrones y el ácido es un receptor de electrones, de acuerdo al concepto de Lewis. En la **figura II.6.** se muestra la escala ácido-base de los óxidos metálicos que pueden formar parte de una escoria, y por lo tanto para el ordenamiento que se muestra, se ha tenido presente el efecto que puedan tener los óxidos de la escoria sobre la energía del enlace metal oxígeno (Ballester *et al.*, 2003, Gilchrist, 1985).

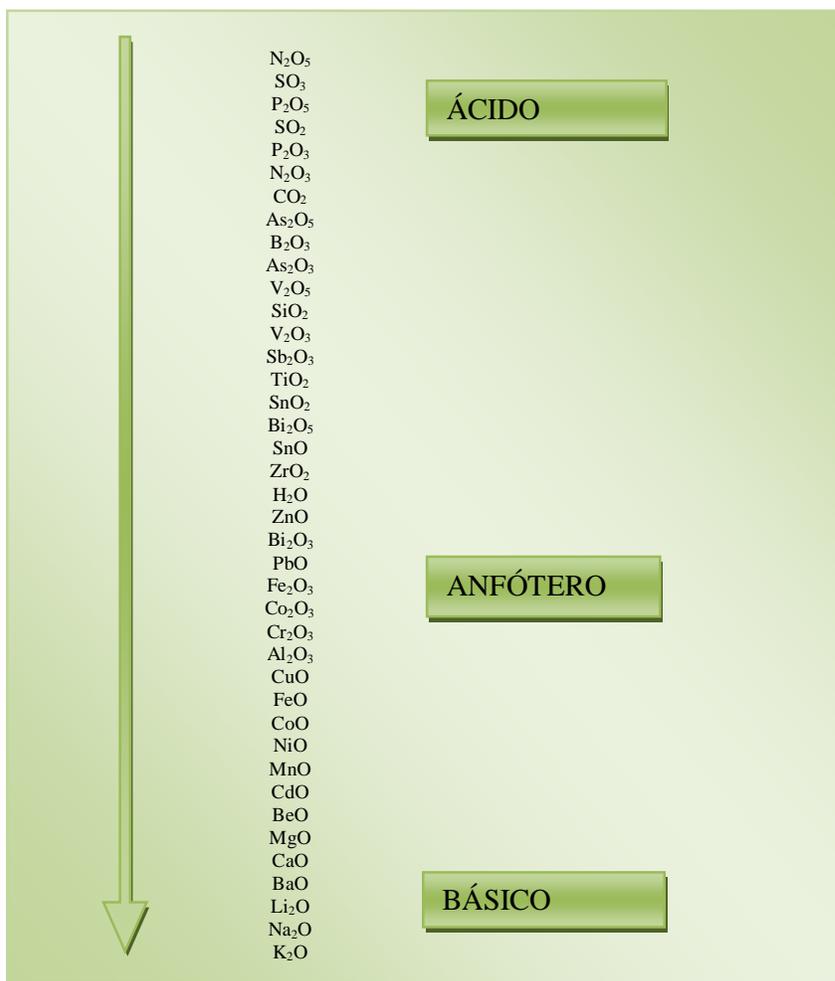


Fig.II.6. Clasificación de los óxidos metálicos, de acuerdo al carácter ácido-base (Ballester *et al.*, 2003)

El carácter ácido-base de un óxido aislado se puede cuantificar mediante la energía de enlace metal-oxígeno. El carácter ácido está íntimamente relacionado con su capacidad relativa para producir O²⁻ cuando están disueltas en la escoria. La base fuerte CaO se puede disociar completamente en los cationes metálicos y los iones oxígeno. Por el

contrario, el SiO₂, ácido fijo, virtualmente no tiene tendencia a disociarse en los iones silicio y oxígeno, sino que por el contrario, en realidad consume iones oxígeno cuando está disuelto en la masa fundida.

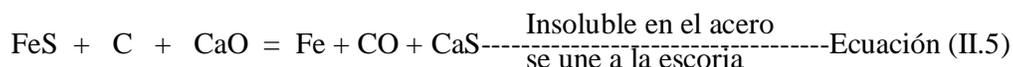
Las escorias en la fundición de hierro y acero son de tal importancia que a los procesos se les suele llamar ácidos y básicos, términos que se refieren a la naturaleza química de la escoria y revestimientos del horno (Higgins, 1967). Se han propuesto distintas fórmulas empíricas para medir la basicidad o acidez de la escoria. Sin embargo, para calcular la basicidad de la escoria, se emplea, generalmente, la relación másica calcio: silicio. Si esta relación es mayor que 2 la escoria es básica; de 1.0 a 2.0 es semibásica y si es menor de 1.0 se considera ácida (Morral *et al.*, 1982, Gilchrist, 1985). La basicidad de las escorias puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación

$$basicidad = \frac{CaO}{SiO_2} \text{-----Ecuación (II.4)}$$

Donde el contenido de CaO y SiO₂, pueden ser obtenidos mediante un análisis elemental o bien mediante la técnica de FRX.

II.1.4.1.4. Carácter oxidante y reductor

La escoria puede ser **básica oxidante** que consiste de cal y escamas de laminadora (óxidos de hierro) para estimular la oxidación del silicio y el magnesio que se oxidan primero; posteriormente, ésta tiene la capacidad de adsorber el silicio, manganeso y fósforo presente en el arrabio, aplicándose en hornos de arco eléctrico. O puede ser **básica reductora**, que consiste de cal y antracita, o Na₂CO₃ que sirve en el método inglés para la producción de arrabio. Esta tiene el objetivo de remover el azufre del arrabio y generalmente se aplica en hornos de arco eléctrico después de la escoria básica oxidante. La siguiente reacción describe la acción de esta escoria (Higgins, 1963).



Normalmente las dos operaciones más importantes de fusión, son la reductora, para la obtención de un metal fundido y la neutra para la obtención de una mata. Las reacciones de oxidación-reducción constituyen la base principal de muchos procesos metalúrgicos,

en los que la escoria es la fase principal, que puede llevar disuelto uno o más de los reactivos y de los productos de reacción (Hibashi, 1989).

II.1.4.1.5. Capacidad de adsorción

Las escorias de hierro y acero demuestran ser efectivas para adsorber sustancias. Por ello han sido utilizadas para el tratamiento de agua residual, como adsorbentes de bajo costo siendo una alternativa al carbón activado granular. Ejemplos de sustancias que han sido probadas en escorias son colorante Verde de Malaquita, níquel, fósforo, plomo y cobre (Dimitrova, 2002; Mann y Bravor, 1993; Ortiz *et al.*, 2001; Ramakrishna y Viraraghavan, 1997). Sin embargo, la capacidad de adsorción depende del pH, y de la hidratación de los componentes de la escoria, que en solución acuosa, aumentan el pH a alcalino.

En condiciones de pH alcalino, la superficie de la escoria está cargada negativamente, por lo tanto, adsorbe cationes como sodio y metales (Ortiz *et al.*, 2001; Ramakrishna y Viraraghavan, 1997). El mecanismo de adsorción de la escoria fue estudiado por Dimitrova y Mehanjiev (2000) para la adsorción de Cu, Zn y Ni. Los mecanismos principales de adsorción fueron intercambio iónico y el remplazo del ión calcio de la escoria de acero por el metal, al formarse un enlace entre el metal y la superficie. El intercambio iónico se refiere a la suma total de cationes intercambiables que un material puede adsorber. Se expresa en meq/100 g de material adsorbente. El mecanismo de intercambio iónico es rápido y reversible y las condiciones de equilibrio existen entre los cationes solubles e intercambiables. Entre más pequeña sea la partícula del material utilizado mayor será la capacidad de intercambio iónico. La reacción reversible y químicamente equivalente ocurre cuando un Ca^{2+} reemplaza a 2H^+ (Zwiebel, 1975). La **tabla II.6** muestra una recopilación sobre la capacidad de las escorias para adsorber distintas sustancias.

Tabla II.6. Capacidad de adsorción de las escorias para distintas sustancias

Referencia	Adsorbente	Con.	Capacidad de adsorción (mg/g)	Conc.	T. r.	pH	% Ads.
(Ali y Gupta, 2006)	Escoria Hierro de Alto Horno	Zn,	17.66	7.64×10^{-4} M	6-8 h	6.0	98
		Cd	18.72	3.04×10^{-3} M		6.0	98
(Ali y Gupta, 2006)	Escoria Hierro de Alto Horno	Cu,	30.0	1.57×10^{-3} M	6-8 h	5.0	90
		Ni	29.35	7.87×10^{-3} M		4.0	75
(Ali y Gupta, 2006)	Escoria Hierro de Alto Horno	Verde de Malaquita	74.16	1×10^{-4} M	6-8 h	6-10	~100-70
Jain <i>et al.</i> , 2003	Escoria de Alto Horno	Amarillo acido 36	1.4	-	3 h	7.0	70
Rodríguez Ramírez, 2008	Escoria Hierro de Arco Eléctrico	Atrazina	3.07 E-63	50 mg/L	24 h	5.7	22.4
Rodríguez Ramírez, 2008	Escoria Hierro Alto Horno	Atrazina	7.54 E-62	50 mg/L	24 h	5.7	21.4
Rodríguez Ramírez, 2008	Escoria Acero de Horno Básico al Oxígeno	Atrazina	3.65 E-09	50 mg/L	24 h	5.7	29.6
Rodríguez Ramírez, 2008	Escoria Acero de Horno Eléctrico de Inducción	Atrazina	7.29 E-25	50 mg/L	24 h	5.7	23.2
Rodríguez Ramírez, 2008	Escorias Acero de Horno de Arco Eléctrico	Atrazina	4.16E-22	50 mg/L	24 h	5.7	29.7

II.1.4.1.6. Capacidad alcalina en soluciones acuosas

Las escorias de hierro y acero también tiene la capacidad de alcalinizar las soluciones acuosas aumentando el pH. La capacidad de alcalinizar una solución acuosa se refiere a la habilidad para aumentar el pH. Los principales factores que afectan la capacidad de alcalinizar de la escoria es su contenido de óxidos, que al contacto con el agua, se convierten en hidróxidos. La capacidad alcalina decrece a medida que el contenido de óxidos de Ca, Mg, Si y Al en la escoria es menor. Las hidrataciones de los componentes de la escoria (Ca, Mg Al, Si), se muestran a continuación (Dimitrova y Mehandjiev, 2000).



II.1.4.1.7. Capacidad catalítica

El uso de las escorias de hierro y acero como producto para otros procesos está estrechamente ligado con sus características físicas y químicas. Recientemente algunas de estas características se han estudiado con mayor profundidad, como lo es su capacidad actual como catalizador para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, para oxidar sustancias orgánicas. En la **tabla II.7** se condensa el total de los estudios realizados para la oxidación de contaminantes en presencia de peróxido de hidrógeno y escorias.

Tabla II.7. Recopilación de datos sobre la capacidad de oxidación de las escorias en diversas condiciones

Ref.	Cantidad y tipo de escoria	Contaminante Removido	[H ₂ O ₂] y UV	pH	Tiempo (min)	Eficiencia de remoción %
<i>Yuan-Shen 1999</i>	438.7 g/L Acero HBO	4-clorofenol (100 mg/L)	H ₂ O ₂ 278.8 M / sin luz UV	2.8±0.2	40	69% (DQO)
<i>Chyow-San et al. 2006</i>	12.5 g/L Acero HBO	Colorante Reactivo (RB5)	1.49 × 10 ⁻⁴ M / min H ₂ O ₂ / sin luz UV H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ lix(6.06:1) molar	2	30	51.2% (COT)
<i>Chyow-San 2007</i>	12.5 g/L Acero- HBO	2-naftalensulfonato	1.25 × 10 ⁻⁴ M / min H ₂ O ₂ /312 nm de 120 μW c/ m ² UV	2.5	100	56% (COT)
<i>Valdés-Curiel, 2008</i>	0.67 g/L Cobre	Fenol (50 mg/L)	201 ppm H ₂ O ₂ / sin luz UV	5 ± 0.5	150	96% (fenol)

II.1.4.1.8. Características físicas

Las escorias al estado de fusión pueden disolver cantidades considerables de gases y, al desprenderlos, pueden dar lugar a una estructura porosa como esponja, características de ellas. Las escorias, que presentan en los análisis de XRF, altos contenidos de CaO (>40%) 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. Un enfriamiento brusco impide la cristalización, haciendo que el material vitrifique, modificando así su actividad química y sus propiedades físicas. Este factor condiciona la estructura y densidad de la escoria que dependiendo de ésta puede variar entre 1.9 y 2.8 g/cm³ (Morral, 1982).

II.1.4.2 Escorias de cobre

II.1.4.2.1. Composición

Las escorias 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. Por esta razón el contenido de hierro en la escoria de la industria del cobre es tan alto. A continuación la **tabla II.8** muestra la composición química de acuerdo con un análisis de XRF, de la escoria de cobre de un proceso de alto horno en una industria mexicana. La escoria de cobre contiene proporciones superiores a 30% de Fayalita (FeSiO₄) y 39% - 40% de óxido de hierro reportado en el análisis de XRF. Adicionalmente la **tabla II.9.** muestra el estudio realizado por Demetrio *et al.*, (2000) sobre la composición química determinada por XRF, de escorias cobre de siete industrias de cobre en Chile de acuerdo al horno del que provienen.

Tabla II.8. Composición química de escoria de cobre de alto horno en industria mexicana (datos proporcionados por la empresa que proporcionó la escoria de CU, escoria de cobre de alto horno, 2007)

Escoria de cobre	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CuO	ZnO	FeO
% peso:peso	0.84	31.30	3.51	0.25	0.96	1.08	0.27	0.28	1.26	39

Tabla II.9. Composición química de escorias de cobre en Chile (Demetrio, 2000)

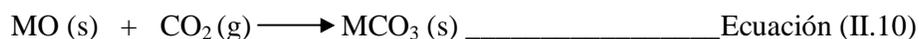
	Cu	Fe	Fe ₂ O ₄	SiO ₂	S
Horno Flash	3.23	-	11.8	27.7	3.57
Convertidor Teniente	7.4	39.4	18.1	26.1	2.37
Convertidor Peirce-Smith	13.3	41.1	28.4	18.9	0.79
Horno Reverbero	0.94	38.3	7.0	32.8	0.99
Horno de ánodo y horno de refinó a fuego	40.3	28.9	11.0	11.1	0.82
Limpieza de escoria Horno reverbero	0.94	38.3	7.0	32.8	0.99
Horno limpieza de escoria teniente	1.23	45.0	9.5	28.2	1.57
Horno de sedimentación	3.05	45.3	26.2	25.1	0.65
Horno eléctrico	0.82	40.2	4.8	29.5	0.33

Las escorias de cobre por lo general, son silicatos de hierro SiO₂, aunque existen otros elementos en su composición que no superan el 20% por lo que no se toman en cuenta. Durante el proceso de fusión una de las funciones químicas más importantes de la escoria es actuar como una “bomba de oxígeno”, entregando grandes cantidades de oxígeno a los agentes reductores y adsorbiendo grandes cantidades de los agentes oxidantes. Esto es posible gracias a los estados multivalentes del hierro, que le permiten estar presente en la escoria con varios grados de oxidación. Los trabajos desarrollados muestran que una gran parte del cobre presente en las escorias se encuentra como Cu₂O. 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 (Morrall *et al.*, 1982; Sánchez e Imris 2002).

II.1.4.2.2. Índices de acidez y basicidad

Las escorias de fusión se clasifican en tres grupos: ácidas, básicas y neutras, de acuerdo al contenido de sílice. Al igual que en las escorias de la industria del hierro y acero, el concepto de acidez y basicidad en términos de la teoría de la fuerza iónica se refiere a

que un escoria básica es aquella que ofrece O^{2-} libres y una escoria ácida es aquella que no tiene O^{2-} libre pero que tiene una gran capacidad de incorporarlos a su compleja estructura. En las ecuaciones (II.10 y II.11) el óxido metálico (MO) actúa como base y los gases CO_2 y SO_3 como ácidos. Existen un gran número de formas prácticas para expresar la basicidad y la gran mayoría considera las razones molares o en peso de los constituyentes básicos y ácidos (Gilchrist, 1985, Sánchez y Imris 2002).



II.1.4.2.3. Características físicas

Las características físicas de las escoria de la industria del cobre se encuentran estrechamente relacionadas con las cuestiones prácticas en las operaciones de fundición. La manipulación de la escoria durante el proceso está muy vinculada con sus propiedades de viscosidad, conductividad calórica y rango de temperatura de existencia de la fase líquida. Por ejemplo las escorias de fusión y de convertidor tienen un punto de fusión cercano a los 1150 °C.

Una escoria de cobre, fayalítica alta en sílice tiene mayor viscosidad que una escoria en la cual la sílice no ha sido diluida con óxidos metálicos, tales como FeO, Fe_2O_3 o CaO. Así la densidad de la escorias con $>33\% SiO_2$ es de $3.5 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ y con $<32\% SiO_2$ es de $3.8 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ a una temperatura cercana a los 1200 °C. La escoria proveniente del convertidor tiene una densidad aproximada de 3.8 g/cm^3 a una temperatura cercana a los 1200 °C. Respecto a la viscosidad de la escoria se puede decir, en términos generales, que la adición de Al_2O_3 aumenta la viscosidad y la adición de CaO, MgO, FeO y Fe_2O_3 decrece la viscosidad durante la refinación del metal.

II.1.5. Opciones de reciclaje, valoración y aprovechamiento

II.1.5.1. Escorias de hierro fundido y acero

En 1995 la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD), decidió excluir de la lista de residuos a todo tipo de escoria que reunía las condiciones

estándares. Por ello las escorias de la industria del hierro y del acero están consideradas actualmente como un subproducto y no como un residuo (Cha *et al.*, 2006). Las escorias, una vez fuera del proceso, pueden ser puestas a disposición final en sitios cercanos a la planta de fundición, en montones de aspecto desagradable, también pueden ser reincorporadas al proceso o bien pueden ser aprovechadas como materia prima para diversos procesos. El Instrumento de Fomento al reciclaje o aprovechamiento de subproductos firmado entre la SEMARNAT y CANACERO, hace la aclaración de la ausencia de riesgos en la liberación de sustancias tóxicas por parte de la escorias, en su uso para otros procesos, en la siguiente oración extraída del texto: “Durante el proceso de formación de la escoria, se forman cristales con ligas muy fuertes similares a los procesos de vitrificación, por lo que posteriormente no pueden liberarse elementos de su matriz, convirtiéndola en un material reutilizable”. Según este documento los usos que se le puede dar a la escoria son como sigue: materia prima en la construcción, fabricación de gaviones, relleno o nivelación de terrenos, terraplenes, balastro de ferrocarril, superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos, fabricación de cemento y agregados de concretos, lecho filtrante para tratamiento de aguas residuales, bancos de estabilización para controlar la erosión, antideslizantes para el control de nieve y hielo, cierre de celdas de relleno sanitario, acondicionamiento de suelos sulfatoácidos. En el ámbito internacional en Alemania, Japón y Estados Unidos se aprovecha la escoria, principalmente, para construir bases de caminos y para fabricar agregados de concreto (USGS, 2003; IBF,2000; NSA,2000)

II.1.5.2. Escorias de cobre

El destino final de la escoria de cobre puede ser en a) su disposición en tiraderos a cielo abierto, b) su uso como materia prima en otros procesos, c) su reciclaje para la recuperación del cobre, hierro y metales valiosos remanentes en la escoria. Las tendencias mundiales respecto al aprovechamiento de las escorias son, en su uso como abrasivo para el acabado de superficies, en el proceso conocido como desgaste abrasivo, para producir cemento, como material de relleno, balastro de ferrocarril, agregado, gránulos para colado de techos y vidrio (Gorai y Premchand, 2003; Kambham *et al.*, 2007).

II.1.6. Legislación aplicable en México

II.1.6.1. Escorias de hierro fundido y acero

En materia de legislación relativo a las escorias, en el 2003, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), firmaron con la Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero (CANACERO) un Convenio de Concertación. Este contempla la elaboración de una serie de Instrumentos Técnico-Normativos (ITN), en aspectos identificados de común acuerdo, los cuales tienen como principal objetivo establecer los criterios ambientales complementarios al marco regulatorio con que operarán las industrias del hierro y del acero. El primer Instrumento Técnico Normativo con clave CVSC-ITN02-2003, denominado “Manejo de Escorias en la producción de hierro y acero así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio”, fue aprobado en el 2004 y es relativo al manejo, reutilización, almacenamiento, valorización, así como el método y los aspectos a considerar al realizar un acto de inspección al manejo integral 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 o aprovechamiento de subproductos, 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 otorgará certeza jurídica a todas aquellas empresas que puedan utilizar dentro de sus procesos productivos, los denominados subproductos para los cuales fue emitido el aviso.

II.1.6.2. Escorias de cobre

Las escorias de cobre se encuentran dentro del listado de de la NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. En dicha norma se estipula que las escorias de cobre se encuentran clasificadas como residuo peligrosos debido a que liberan radicales $\cdot\text{OH}$.

II.2 Generalidades del proceso de adsorción

II.2.1 Definición y tipos

La adsorción es un fenómeno superficial por el cual átomos y moléculas son retenidos en una superficie de un material. Dependiendo de la energía en la interacción de la superficie con la molécula adsorbida se diferencia entre una adsorción física o química. Una adsorción física es una interacción débil donde la molécula adsorbida mantiene su identidad. En la adsorción química se forma un enlace químico entre la molécula adsorbida y la superficie, así como una alteración química a la molécula adsorbida. Ambos tipos de adsorción se podrían dar al mismo tiempo (Martínez de la Cuesta, 2004, Langmuir, 1916).

II.2.2 Mecanismo de adsorción

En la adsorción el sólido sobre el que se retiene el componente transferible de la fase fluida, recibe el nombre de adsorbente, mientras que el componente transferido recibe el nombre de adsorbato. Existen cuatro pasos fundamentales para completar el proceso de adsorción, el primero es el transporte de la molécula del seno de la solución a la proximidad de interfase del adsorbente-solución, la segunda es el transporte a través de la interfase hasta la superficie externa de la partícula del adsorbente, la tercera es la difusión de dos tipos (intrapartícula o porosa) y por último la adsorción del adsorbato sobre un sitio del adsorbente con la energía suficiente como para ser retenido. Para realizar el estudio del fenómeno de adsorción se pueden realizar pruebas experimentales de cinéticas e isothermas de adsorción (Rouquerol *et al.*, 1999).

a) Enlace iónico (intercambio iónico)

Este proceso sólo aplica a aquellas sustancias iónicas o aquellas sustancias que pueden aceptar o donar un protón. En sustancias orgánicas la adsorción vía intercambio iónico puede actuar mediante grupos funcionales como ácidos carboxílicos o fenólicos ionizados. Este tipo de enlace se puede estudiar mediante la técnica de infrarrojo (IR), detectando los enlaces iónicos que se dan entre el adsorbente y adsorbato.

b) Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno puede ser visto como una forma especial de una interacción dipolo-dipolo, que se da cuando el hidrógeno se encuentra cerca de átomos muy

electronegativos. El estudio de este tipo de enlaces puede ser estudiado mediante IR. El enlace de hidrógeno juega un papel muy importante en la adsorción de sustancias no iónicas.

c) Enlaces de Van der Waals

Se genera cuando una especie iónica induce un dipolo en una molécula por un periodo muy corto. La fuerza del enlace es proporcional al volumen de la molécula y al número existente de electrones polarizables. Esta fuerza es responsable de las interacciones en las soluciones no polares. Este enlace tiende a presentarse en moléculas voluminosas.

d) Intercambio de ligando

Un ligando es un átomo, grupo funcional o molécula que está ligado a un átomo central en un compuesto coordinado. Las interacciones que se dan entre iones metálicos y los agentes complejantes, orgánicos o inorgánicos se le denomina un intercambio de ligandos. La adsorción por este mecanismo involucra el intercambio de un ligando hidratado con agua y un ligando débil.

e) Transferencia de carga (proceso de aceptor-donador)

Se da en presencia de grupos que poseen una deficiencia electrónica en su aceptor y un donador rico en electrones. Es más factible que este tipo de interacciones se dé cuando el adsorbato y adsorbente son de naturaleza orgánico. Este enlace se puede estudiar mediante Resonancia Eléctrica de Espin (ESR), mediante la detección en un incremento de los radicales libres.

f) Enlace covalente

La formación de enlaces covalentes en la adsorción, son de carácter irreversible. La formación del enlace covalente está generalmente mediada por catálisis química, fotoquímica o enzimática. Cuando el adsorbato forma un enlace covalente, se transforma a otra especie al ser desorbida.

II.2.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción

La adsorción de un líquido sobre la superficie de un sólido se puede ver influenciado por diversos factores como lo son:

- La naturaleza del adsorbato la cual puede ser orgánica o inorgánica, la forma de la molécula, la acidez o basicidad (pK_a , pK_b), la solubilidad de la molécula en agua, la polaridad, el tamaño, si es polarizable y la distribución de cargas.
- La estructura del adsorbato si es polar o no polar, si posee una región hidrofóbica o hidrofílica. Este factor puede favorecer la adsorción mediante la formación de micelas o bien desfavorecerlo al formarse dos fases distintas.
- El pH de la solución y el resultado de la carga superficial del adsorbente mismo que influye de manera importante en el mecanismo de adsorción. La presencia de grupo OH o grupos H_2O en la superficie del adsorbato se ve influenciado por el pH. El pH también influye en la solubilidad del adsorbato y puede afectar el equilibrio en la adsorción (Rouquerol *et al.*, 1999).

II.2.4 Modelos de adsorción

Se han desarrollado diversos modelos para cuantificar el proceso de adsorción y desorción. Enseguida se muestran diversos modelos para interpretar los datos experimentales en un proceso de adsorción.

II.2.4.1. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción, permiten conocer la evolución de la concentración residual del contaminante en función del tiempo de contacto. Los datos experimentales de cinéticas de adsorción son ajustables a diversos modelos matemáticos como el de Lagergren de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden (Vinay *et al.*, 2007).

II.2.4.1.1. Modelo de pseudo-primer orden

La forma lineal del modelo cinético de pseudo-primer orden, el cual está basado en la capacidad del sólido para adsorber una sustancia, se encuentra descrito por la Ecuación II.12 (Vinay *et al.*, 2007).

$$\log(q_s - q_t) = \log q_s - \frac{k_1}{2.303} t \text{-----Ecuación (II.12)}$$

Donde,

k_1 = constante cinética de pseudo primer orden (min^{-1})

q_t = cantidades de metal adsorbido en el adsorbente (mg/g) en el tiempo t , respectivamente

II.2.4.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden

La ecuación del modelo de pseudo-segundo orden en su forma lineal está expresada por la Ecuación II.13.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{q_e^2 k_2} \text{----- Ecuación (II.13)}$$

Donde,

k_2 = constante cinética de pseudo segundo orden (g/mg.min)

q_e = cantidades de metal adsorbido en el adsorbente (mg/g) en el equilibrio

II.2.4.2. Isotermas de adsorción

Una isoterma representa la relación a una temperatura que hay entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en función de la concentración de soluto al equilibrio. La adsorción puede ser descrita por medio de cuatro formas generales de isotermas tipo S, L, H y C.

- La isoterma de tipo S, se caracterizan por un gráfico donde al principio la curva crece a medida que aumenta la concentración de adsorbato, pero eventualmente decrece hasta llegar a cero. Este tipo de isotermas indica que a una baja concentración la superficie tiene una baja afinidad por el adsorbato la cual aumenta a altas concentraciones.
- La isoterma tipo L (Langmuir) , se caracteriza por una gráfica decreciente a medida que la concentración va en aumento debido a que los sitios vacantes son cada vez más escasos a medida que los espacios en el adsorbente se van llenando. Este tipo de isotermas se puede explicar debido a la gran afinidad del adsorbente al adsorbato a bajas concentraciones.
- La isoterma tipo H (de gran afinidad) tiene una forma que es indicativo de una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

- La isoterma tipo C, indica la participación de un mecanismo donde las moléculas o iones adsorbidos son distribuidas entre la fase interfacial y el seno de la solución sin ningún enlace específico entre el adsorbato y el adsorbente.

Entre los distintos modelos para explicar la forma en la que se adsorben las moléculas a una superficie se encuentran las teorías de Irving Langmuir (1916) y la de Freundlich (1894). Ambos modelos son descritos a continuación.

II.2.4.2.1. Modelo de isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich fue utilizado por primera vez en 1894, para describir la adsorción de un gas y la de un soluto, es un modelo empírico de adsorción ampliamente utilizado en la Ingeniería Ambiental. La isoterma de Freundlich puede ser expresada como la siguiente ecuación (II.14).

$$q = K_d * C^n \text{-----Ecuación (II.14)}$$

q = cantidad adsorbida en el equilibrio de adsorbato por masa de adsorbente

C= concentración al equilibrio del adsorbato en la fase líquida o gaseosa

n = grado de no linealidad

Cuando $n > 1$, no hay límite a la cantidad adsorbida, excepto la solubilidad del adsorbato, este valor es pequeño en un experimento real.

La forma lineal de la ecuación de Freundlich se muestra a continuación:

$$\log q = \log K_d + n * \log C \text{-----Ecuación (II.15)}$$

La isoterma de Freundlich es estrictamente un modelo empírico y, a diferencia del modelo de Langmuir, éste no considera la saturación de la superficie del adsorbente (Praus *et al.*, 2008). La principal desventaja del modelo de Freundlich es que la ecuación no predice un máximo de adsorción.

II.2.4.2.2. Modelo de isoterma de Langmuir

Langmuir formuló en 1916 una expresión para describir el equilibrio que se establece entre la superficie de un sólido y una sustancia adsorbida presente en una fase sólida o líquida. Langmuir propuso que la superficie de un material estaba compuesto por un número infinito de sitios, en cada uno de los sitios se podría adsorber una molécula de gas, donde cada sitio era idéntico e independiente.

Experimentalmente se puede conocer si la adsorción de una sustancia obedece la ecuación de Langmuir mediante la ecuación linearizada, como sigue:

$$\frac{C}{V_{ads}} = \frac{1}{bV_{max}} + \frac{1}{V_{max}} C \quad \text{-----Ecuación (II.16)}$$

C = Concentración del adsorbato al equilibrio

V_{ads} = Velocidad de adsorción

V_{max} = Capacidad máxima de adsorción

b = Concentración máxima de la monocapa de adsorbato

II.2.5. Remoción de fenol por medio del proceso de adsorción

El proceso de adsorción es utilizado ampliamente en el campo de la Ingeniería Ambiental para la remoción de sustancias nocivas para el medio ambiente (orgánico e inorgánico), entre las que se encuentra el fenol. A lo largo del tiempo se han estudiado diversos adsorbentes para remover fenol, de tipo orgánico como es el carbón activado o de tipo inorgánico como lo es la zeolita. La **tabla II.11** es una recopilación bibliográfica de diferentes adsorbentes empleados para la remoción de fenol.

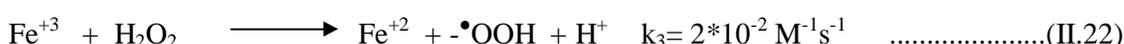
Tabla II.10. Estudios de adsorción de fenol con diferentes adsorbentes

Referencia	Adsorbente empleado	Área del adsorbente (m ² /g)	Compuesto Removido	Concentración inicial de compuesto removido(g/ml)	Tiempo de contacto	Dosis de adsorbente	pH
Huang <i>et al.</i> , 2006	Atapulguita modificada	83 – 167 m ² /g	Fenol	258 - 500 g/mL	60 min	2.5 g/L	
Altunluy Yapar 2007	Bentonitas		Fenol, 2 – clorofenol. Sin mezclar	Para las isotermas de adsorción concentración entre 20 y 200 mg/L	El equilibrio entre 0.5 y 24 horas.	0.2 g/L	
Fierro <i>et al.</i> , 2007	Carbón activado Sintetizado a partir de lignina.	620 – 2900 m ² /g	Fenol	100 mg/L	10 h	1 – 20 mg/L	
Kennedy <i>et al.</i> , 2007	Carbón activado obtenido de residuos agrícolas de arroz.	350 – 450 m ² /g	Fenol	50 – 300 mg/L	75 min	0.15 g / 100 mL	2.5 a 10
Mukherjee <i>et al.</i> , 2007	Carbón activado Ceniza de bagazo Carbón de madera	950 – 1050 417 – 500 200 – 260 m ² /g	Fenol	30 y 50 mg/L	1 – 6 h	10 – 100 g/L	6.8
Satyawali, <i>et al.</i> , 2007	Carbón activado obtenido a partir de residuos agrícolas	500 – 1500 m ² /g	Color, fenol, DQO, TOC, TKN	Biometanato diluido en agua en proporción 1:2	4 h	1.5 – 5 g	
Xu, <i>et al.</i> , 2007	Organobentonitas	55 – 140 m ² /g	Fenol	20 – 1500 mg/L	2 h	0.2 g	
Forland, <i>et al.</i> , 2007	Sílica modificada con surfactantes catiónicos	326 m ² /g	Fenol, alcohol bencílico	0 – 300 mmol/dm ³	-	Relación sólido – líquido 1:20	
Kamble, <i>et al.</i> , 2007	Zeolitas	868 m ² /g	Fenol, o – clorofenol	50 mg/L	24 h	0 – 30 g/L	4 a 12

II.3. Generalidades de la reacción de Fenton

La reacción de Fenton consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por un metal de transición. (Fe, Mn, Mg, Cu) (Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995). Henry John Horstman Fenton en 1894, la describió como una reacción donde el Fe (II) catalizaba la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo, oxidándose a Fe (III) y posteriormente reduciéndose a Fe (II). Más tarde en los años 1931 y 1943 Haber y Weiss propusieron que en esta reacción se verificaba la descomposición del peróxido de hidrógeno, por parte de un radical hidroxilo para producir oxígeno molecular. La reacción de Fenton, como así ha sido denominada, se clasifica como un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) [ejemplos: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$], debido a que está basado en la generación y uso de especies transitorias principalmente el radical hidroxilo, que poseen un alto potencial de oxidación para

degradar contaminantes en agua . El reactivo de Fenton fue utilizado por primera vez, en los años sesentas para oxidar compuestos orgánicos en aguas de tipo municipal (Barb *et al.*, 1951; Bishop *et al.*, 1968). Se caracteriza por ser un proceso no selectivo, el cual está favorecido en medios ácidos de pH 2 a 4. El mecanismo de reacción de Fenton no ha sido dilucidado por completo, ya que las reacciones involucran un gran número de intermediarios. Las reacciones principales y algunas constantes son presentadas a continuación:



La reacción II.22 es mucho más lenta que la reacción II.18 por lo que la velocidad de la reacción disminuye después de que el Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} (Venkatadri y Peters, 1993). Es posible generar radicales hidroxilo con concentraciones tan pequeñas como 0.05mM de Fe. Los radicales $\text{OH}\bullet$, son moléculas sumamente inestables y muy reactivas con tiempos de vida media de 1×10^{-4} s (Chun He *et al.*, 2002).

La presencia de luz UV en una longitud de onda de 300 a 400 nm ha demostrado aumentar la velocidad de la reacción de Fenton, por lo que su uso representa una variante conocida como “reactivo de Fenton asistido por luz UV o Foto-Fenton” (Oliveros *et al.* 1997). Entre los factores que influyen en el reactivo de Fenton se encuentran:

- El pH cuyos valores óptimos son reportados entre 2 y 4 (Lipczynska-Kochani *et al.*, 1995). Este parámetro a menudo es un impedimento para tratar aguas residuales por este proceso ya que se requiere del ajuste del pH.
- La temperatura es importante en la reacción, un incremento de este parámetro permite aumentar la eficiencia del proceso, en particular en el intervalo de 20 a máximo 40°C a una atmósfera de presión. A temperaturas superiores al valor

más alto se tiene el riesgo de explosiones por descomposición del peróxido en gas hidrógeno (Martínez *et al.*, 2000, Farias *et al.*, 2009).

- La concentración de peróxido de hidrógeno que depende de la carga de contaminante a tratar, de la concentración de sales de hierro (umbral mínimo de 3 a 15 mg/L), la relación que se recomienda de Fe:H₂O₂ se encuentra entre 1:5, 1:10 (masa/masa).
- La concentración inicial de metal catalítico, ya que una mayor concentración inicial favorece a mejorar la eficiencia y se refleja al aumentar la velocidad en la cinética de degradación (Chamarro *et al.*, 2001).
- Tiempo de retención que depende de la carga del contaminante, donde para realizar la degradación completa del contaminantes se requieren largos tiempos de retención.

La reacción 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 (Prato-Garcia *et al.*, 2009).

II.3.1. Tipos de procesos de Fenton

En términos generales la reacción de Fenton puede llevarse a cabo en fase homogénea utilizando soluciones de Fe (II, III) o heterogénea como catalizadores soportados en C-Nafion, zeolitas HY, resinas según Feng *et al.* (2003), Gumy *et al.* (2005) y Parra *et al.* (2003). La fase (homogénea ó heterogénea) en la que ocurre la reacción de Fenton puede ser distinguida según Shanshan y Huang (2006), Yuranova *et al.*, (2004), Feng *et al.*, (2003), conforme al pH que prevalezca durante la reacción. A pH [4.4 – 7.0] la oxidación se atribuye solamente a la catálisis heterogénea y a pH <4 la oxidación se atribuye a la catálisis homogénea.

II.3.1.1. Fase homogénea

La reacción de Fenton en fase heterogénea puede ser típicamente de dos tipos: la reacción de Fenton clásica utilizando una sal de Fe^{2+} y la reacción tipo-Fenton utilizando sales de Fe^{3+} . La reacción de Fenton también puede llevarse a cabo en la presencia de otros metales de transición tales como zinc y cobre (Koningberger et al., 1994).

La reacción de Fenton en fase homogénea ha demostrado tener una mayor velocidad de reacción y eficiencia en la catálisis, sin embargo, presenta como desventaja principal la generación de lodos, cuando el hierro actúa como coagulante. Por esta razón, en las plantas de tratamiento de agua residuales, donde se utiliza la reacción de Fenton, se generan cantidades importantes de lodos compuestos entre otros 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. Este problema encuentra solución al soportarse el hierro en diferentes fases (Chung-Ping y Yao-Hui, 2008).

II.3.1.2. Fase heterogénea

Sin duda las reacciones que se desarrollan en una misma fase (homogéneas) tendrán mejores rendimientos que aquellas que se desarrollan en distintas fases (heterogéneas), debido a una mejor difusión. En el caso de la reacción de Fenton se ha mencionado que el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es altamente reactivo con capacidad de oxidar a la materia orgánica sin ser selectivo. Sin embargo una vez concluida la oxidación, se precipita el Fe(III) generándose un gran volumen de lodos (Rios-Enriquez *et al.*, 2004). Esta operación aumenta el costo del tratamiento. Al soportar fases de hierro Fe(III) 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 hidróxilo. Al estar cercano el contaminante, es oxidado. Los contaminantes se resorben o sus compuestos de descomposición son desorbidos y vuelven a adsorber en el ciclo (Noorjahan *et al.*, 2005). Se han reportado 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 (Rios-Enriquez *et al.*, 2004). Otra ventaja que presenta la reacción de Fenton en fase heterogénea, con respecto a la fase homogénea, es que la concentración de Fe en

solución no sobrepasa el valor de 2 mg/L. Por lo general la reacción de Fenton que usa catalizadores soportados tiene la componente de la catálisis homogénea y heterogénea. A continuación la **tabla II.12** se muestra una recopilación de diversos estudios donde se muestran diversos catalizadores soportados para la reacción de Fenton en fase heterogénea.

Tabla II.11. Catalizadores sintetizados para la reacción de Fenton

Referencia	Soporte	Sal de Fe	Fe %	Contaminante	pH
Noorjahan <i>et al.</i> , 2005	Zeolita	Fe ₂ O ₃	0.25%	Fenol 10 ⁻⁴ M	6
Rios-Enriquez <i>et al.</i> , 2004	Zeolita	Fe-zeolita	2.2%	2,4-xylidina	3
Sabhi y Kiwi, 2001	C-Nafion	Fe-Nafion	1.78%	2-4 diclorofenol 72mgL ⁻¹	5
Yuranova <i>et al.</i> , 2004	C-Fabric	Fe/C-Fabric	0.1%	Anaranjado II	6

Como principal desventaja de los catalizadores utilizados para la reacción de Fenton en fase heterogénea es que suelen ser costosos, y no son viables para ser comercializados y empleados de manera rutinaria en las plantas de tratamiento de agua.

II.3.2. Degradación de Fenol por medio de la reacción de Fenton

El fenol es una sustancia recalcitrante, venenosa y caustico ampliamente empleada en la industria farmacéutica y la industria de la pintura entre otras. (Merck, 2001). Debido a su amplio uso, se encuentra en efluentes de dichas industrias. El fenol es una molécula modelo que ha sido utilizada para probar diversas tecnologías en desarrollo, entre las cuales se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA). La degradación de fenol por medio de la reacción de Fenton, el cual es un POA, ha sido ampliamente estudiada por Esplugas *et al.* (2002), reportando remociones del 100% por el método de Fe(II)/H₂O₂, Tr 9 min, Fe(II) 10.7 mM, H₂O₂ 0.054 mM a un pH entre 3 y 5. El mecanismo general para la degradación de fenol que ha sido propuesto hasta la fecha se muestra en la **figura II.7**. En catalizadores soportados, los intermediarios de la degradación de fenol como el catecol y el ácido oxálico promueven la disolución del hierro, esto provoca, entre otros factores a la reducción del pH (Chung-Ping y Yao-Hui, 2008). Durante la oxidación con H₂O₂ de fenol se produce un polímero que se puede detectar espectrofotométricamente entre 360 nm y 520 nm específicamente a 416.5 nm (Xiao-Yan *et al.*, 2005).

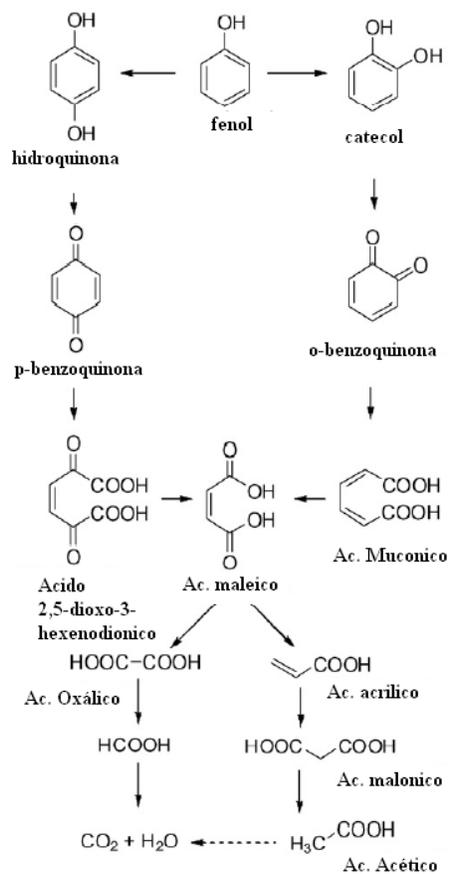


Fig. II.7. Mecanismo de degradación de fenol simplificado (Liotta et al., 2009)

CAPITULO III

METODOLOGÍA

El desarrollo del trabajo experimental se divide en tres etapas como sigue: 1) Pruebas de caracterización de las escorias para determinar su potencial teórico de ser utilizadas como adsorbentes y catalizadores, 2) Pruebas de adsorción, para conocer el tiempo de contacto y capacidad de adsorción por parte de las escorias y 3) Pruebas de oxidación para conocer la capacidad de catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo. Adicionalmente se estudiaron los intermediarios primarios de oxidación de fenol, utilizando la escoria con mejores resultados de oxidación y en las condiciones próximas a las óptimas. La **figura III.1** muestra el esquema de la metodología seguida.

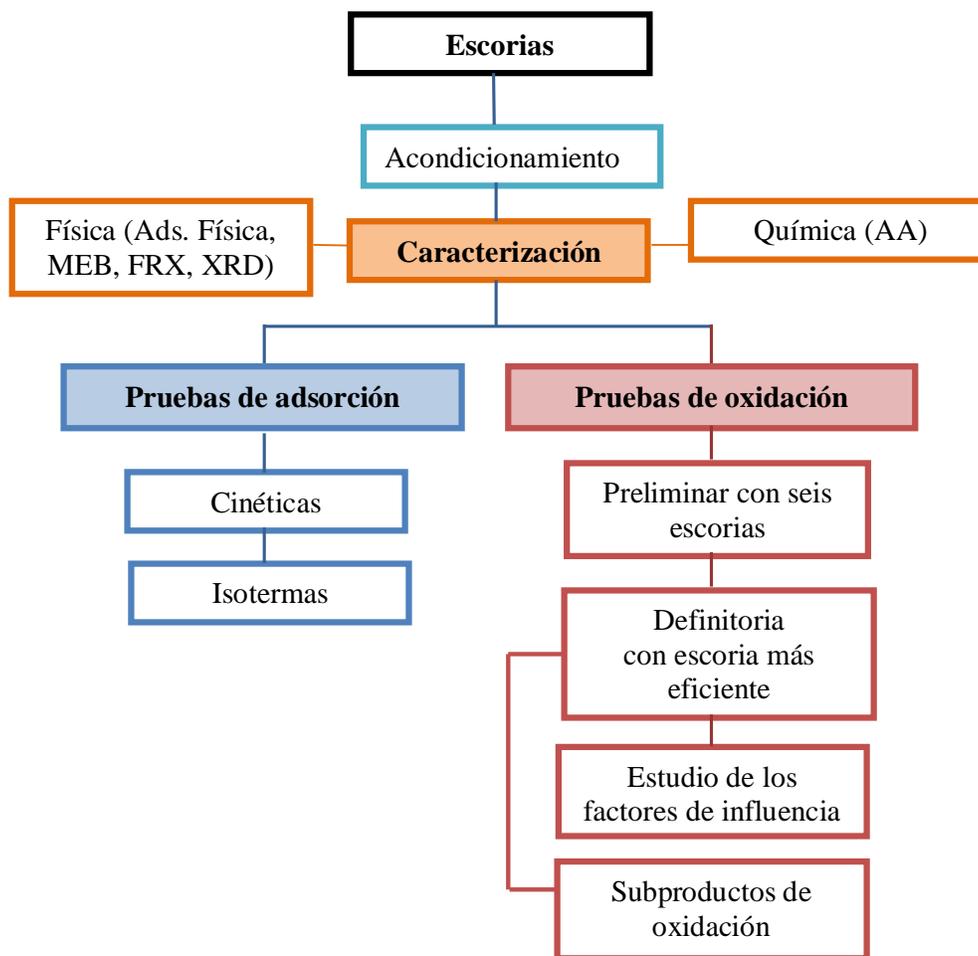


Fig.III.1. Diagrama general de las etapas y técnicas experimentales utilizadas en el estudio

III.1. Sustancias y reactivos

III.1.1. Reactivos químicos

Todas las sustancias utilizadas durante las tres etapas de la experimentación se muestran en la **tabla III.1**. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada.

Tabla III.1. Reactivos utilizados durante la experimentación

Etapa de caracterización	
	Reactivos
Digestión ácida y soluciones estándar (AA)	HCl (J. T. Baker 37% v/v), HNO ₃ (), solución patrón de cobre y hierro (<i>Fluka Cooper and Iron Standard for AAS 1000 mg/L ± 4 mg/L</i>)
Preparación de muestra (XRD)	mezcla 50:50 de Tetraborato de litio/Metaborato de litio
Etapa de adsorción	
	Reactivos
Solución problema	Fenol (Sigma Aldrich, 99% de pureza)
Control del pH	HCl (J. T. Baker 37% v/v) 0.1 M, NaOH (Sigma Aldrich > 99%) 2.5 M
Etapa de oxidación	
	Reactivos
Solución problema	Fenol (Sigma Aldrich, 99% de pureza)
Determinación de intermediarios	Catecol (Sigma Aldrich, 99% de pureza), hidroquinona (Sigma Aldrich, 99% de pureza), p-benzoquinona(Sigma Aldrich, 99% de pureza)
Control de pH	HCl (J. T. Baker 37% v/v) 0.1 M, NaOH (Sigma Aldrich > 99%) 2.5 M
Reacción de oxidación	H ₂ O ₂ (30% en peso, J. T. Baker) conservado en refrigeración y lejos de la luz
Técnica de fenol (HPLC)	Acetonitrilo, Metanol, H ₃ PO ₄ , agua grado HPLC (Sigma Aldrich)
Determinación de , [H ₂ O ₂]	0.1% de TiSiO ₄ Titania Degusa, 10% de Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O (Reasol, 99%),0.1 M NaOH (Sigma Aldrich > 99%)
Fe lix	Kit Merck (Spectroquant # 1.14761.0001)
Cu lix	Kit Merck (Spectroquant # 1.4767.0001)
Detener la reacción de oxidación	Tiosulfato de sodio 0.1N HYCEL de México, 4M Na(OH) (Sigma Aldrich > 99%)

III.1.2. Escorias

Las muestras de escoria de hierro, acero y cobre fueron proporcionadas por distintas empresas, ubicadas en distintos puntos de la República Mexicana. La **tabla III.2.** es una recopilación de los datos correspondientes a las escorias recolectadas.

Tabla III.2. Datos de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre

Clave	Ubicación	Escoria	Proveniente del proceso	Apariencia después del acondicionamiento	Presentación
AH	Coahuila	Hierro	Alto Horno		Granular
MIT	Lázaro Cárdenas Michoacán	Hierro	Horno de Arco Eléctrico		Conglomerado piedras de 3cm de diámetro aprox.
ACER	Coahuila	Acero	Horno Básico al Oxígeno		Granular y Arena
CR	D. F.	Acero	Horno de Arco Eléctrico		Mezcla de conglomerado y granular, predomina la granular
ND	D. F.	Acero	Horno Eléctrico de Inducción		Mezcla de conglomerado y granular
CU	Sonora	Cobre	Alto Horno		Granular hasta polvo fino

Acondicionamiento

Las muestras de escoria de hierro, acero y cobre recibieron un pre-tratamiento antes de efectuar las pruebas de caracterización, adsorción y oxidación. Dicho tratamiento consistió en su molido y tamizado a un tamaño de malla 100 y 325 [149 μm y 44 μm]. Posteriormente, se lavaron cinco veces 10 g en 500 ml a 250 rpm durante media hora, se secaron en un vaso de precipitado a 110°C por 72 horas y fueron almacenadas en un desecador hasta su uso en las pruebas de adsorción y oxidación.

III.2. Técnicas de caracterización de escorias de cobre, hierro y acero

Las técnicas de caracterización están enfocadas en obtener información sobre la composición, morfología y estructura interna de las escorias. Se determinaron para asociar dichas propiedades con la capacidad de las escorias para adsorber y catalizar la descomposición de fenol (molécula modelo). En la actualidad, no existe una única técnica general que ofrezca toda esta información por lo tanto debe utilizarse una combinación de varias de ellas. La **tabla III.3** muestra las técnicas utilizadas para caracterizarlas, así como la información que es posible recabar de ellas. La **figura III.2** muestra a manera de diagrama las técnicas de caracterización utilizadas.

Tabla III.3. Técnicas más comúnmente utilizadas en la caracterización de escorias

Técnica	Información recabada
Fluorescencia de rayos X (FRX)	Composición química global
Difracción de rayos X (DRX)	Composición mineralógica
Adsorción atómica (AA)	Contenido de elementos específicos (Cu y Fe)
Microscopía electrónica de barrido(MEB) / Microanálisis por energía de dispersión de rayos X (EDX)	Composición química puntual, tamaño de grano y textura
Técnica (BET)	Determinación de área superficial y distribución de tamaño de poro

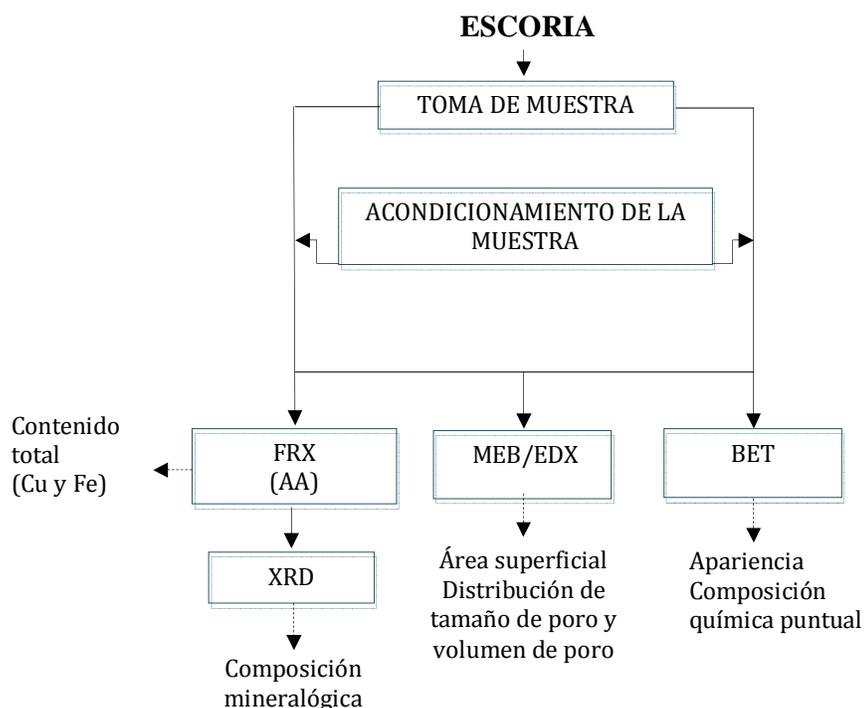


Fig.III.2. Esquema general para la caracterización de escorias

III.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX): contenido de óxidos

El análisis cuantitativo de las escorias se realizó por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). Se utilizó un equipo espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X modelo SRS3000. La muestra fue preparada en presentación de perlas, con una mezcla 50:50 de tetraborato de litio/metaborato de litio. Las muestras fueron llevadas a base y calcinada, como tratamiento previo a la lectura.

III.2.2. Difracción de rayos-X (DRX): fases mineralógicas

La identificación de las fases presentes en las escorias se realizó mediante el análisis con la técnica de difracción de rayos X (DRX). Utilizando un difractómetro doble SIEMENS (D5000). La difracción de rayos-X requirió una muestra con tamaño de partícula $<10\mu\text{m}$. Con la composición global conocida se pudo interpretar el difractograma de polvos obtenido por DRX, para determinar las especies mineralógicas mayoritarias. Los difractogramas se obtuvieron en el entorno angular (2Θ) de 2° a 90° con un tamaño de paso de 0.02° . Los difractogramas se interpretaron apoyándose en tres bases de datos del JCPDS, (actualización 2001).

III.2.3. Adsorción Física de Nitrógeno (BET): área superficial

Para conocer el área superficial y distribución de tamaño de poro de las escorias se realizaron isothermas de adsorción física de nitrógeno, mediante un equipo de adsorción marca BELSORP-mini. Se utilizó un gramo de escoria para cada prueba, realizándolas por duplicado cada una. El método de adsorción requiere un pre-tratamiento térmico que tiene como objetivo desorber alguna cantidad de gas o agua presente en la muestra, con el fin de eliminar interferencias. La muestra es colocada en un cilindro hermético y expuesto a un flujo de gas nitrógeno. La presión de vapor dentro del cilindro hermético es medida a lo largo del tiempo. Los datos obtenidos de la adsorción y desorción del nitrógeno, se grafican y se ajustan el modelo de la isoterma de BET para determinar el área superficial.

III.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX): morfología y análisis químico

Para conocer la morfología de las escorias se obtuvieron imágenes del microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) acoplado a rayos X por dispersión de energía. Se utilizó un equipo MEB-JEOL T-20 (microscopio electrónico de barrido de electrones retro-dispersados), acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energía

(EDX). Se obtuvo información cuantitativa y cualitativa de la composición en la superficie de un grano de escoria. Este análisis es de tipo semi-cuantitativo ZAF, donde se utilizaron de tres a cinco iteraciones.

III.2.5. Absorción Atómica: contenido de Fe y Cu

Para cuantificar el contenido de Fe y Cu en las muestras de escoria, se requirió del ataque químico de la muestra con agua regia. El análisis de las soluciones resultantes se realizó mediante la técnica de absorción atómica (AA) con un equipo espectrómetro Spectra AA (Varian), modelo 220 FS provisto con una flama de aire/acetileno. La digestión de la muestra se realizó colocando 100 mg en 200 ml de agua regia (relación 3:1 de HNO₃: HCl respectivamente). Se evaporó la solución con calentamiento, haciendo uso de la campana de extracción, hasta obtener 60 ml. El líquido obtenido se aforó a un volumen de 100 ml con agua desionizada. La calibración del equipo se realizó con la lectura de estándares de Fe de concentración de 3, 30 y 50 mg/L hechos a partir de un patrón de 1000 mg/L. Las lecturas fueron tomadas a una longitud de onda de 372 nm, que opera en el intervalo de 1-100 mg/L. La calibración del equipo para la lectura de Cu, se realizó con estándares de concentración de Cu en el intervalo de 1×10^{-3} mg/ml a 0.1 mg/ml, preparados a partir de una solución patrón de cobre marca *Fluka Cooper Standard for AAS* 1000 mg/L \pm 4 mg/L. Las lecturas fueron tomadas con una longitud onda de 217.9 nm que opera en el intervalo de [1-100] mg/ml.

III.3.1. Pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción consistieron en 1) las cinéticas de adsorción que tiene como fin determinar el tiempo de contacto en el que se alcanza el equilibrio y 2) las isotermas de adsorción que tienen como objetivo determinar la capacidad de adsorción por parte de las escorias. En cada etapa las pruebas se realizaron por duplicado. El sistema experimental consistió en reactores batch (matraces Erlenmeyer de vidrio pyrex® de 250 ml de capacidad). Se utilizó un dispositivo de agitación oscilatoria continua programado a 250 rpm. En cada matraz de 250 ml de capacidad, se vertieron 50 mL de una solución 50 mg/L de fenol. Se agregaron en cada matraz respectivamente 1 g_{escoria}/l y 10 g_{escoria}/l de escoria para los experimentos de las cinéticas y 0.5 g/l, 1 g/l, 2.5 g/l, 5 g/l, 7.5 g/l y 10 g/l de escoria para los experimentos de las isotermas. El pH se controló desde el inicio y a lo largo de la experimentación manteniéndolo entre 4 y 6, siempre

por debajo del pKa del fenol (10). Para controlar el pH se agregaron pequeños volúmenes de HCl 2.5N y 0.1 N, utilizando una u otra concentración, según el pH impuesto por la presencia de la escoria en solución. A lo largo del proceso, el pH se monitoreó con un potenciómetro Orion modelo Fourstar. El cambio del volumen total de la solución por efecto del control del pH aumentó apenas en un 1%. Las cinéticas se monitorearon por un periodo de 72 horas y las isotermas por un periodo de 48 horas. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (17-19 °C). La toma de muestra se realizó, deteniendo la agitación y tomando una alícuota del matraz con ayuda de una jeringa. Posteriormente, se filtró la muestra colectada mediante una membrana Milipore de 0.45 μm , número de catálogo HAWP01300 colocando el filtrado en un vial de HPLC para cuantificar el fenol residual por la técnica de HPLC. Los datos experimentales de cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos matemáticos de Lagergren de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden propuestas por Vinay *et al.*, (2008). Los datos experimentales de isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de las isotermas de Freundlich y Langmuir .

III.3.2. Pruebas de oxidación

Las pruebas experimentales de oxidación del fenol se dividieron en dos etapas principales como sigue: **1)** pruebas preliminares de oxidación de fenol utilizando las seis escorias y **2)** pruebas definitivas con la escoria más eficiente partiendo de la prueba preliminar de oxidación. Estas últimas pruebas se realizaron con base en un diseño de experimentos factorial de tipo 2^k . Con el diseño experimental se obtiene un modelo matemático que toma en cuenta cuatro parámetros o factores de influencia. Con dicho modelo es posible conocer los principales factores de influencia significativa para el proceso en estudio. Finalmente, aplicando las condiciones óptimas calculadas se detectaron e identificaron los productos primarios de la oxidación de fenol. El sistema experimental utilizado para las pruebas de oxidación de fenol se puede observar en la **figura III.3.**



Fig. III.3. Imagen del sistema experimental para las pruebas de oxidación de fenol

III.3.2.1. Prueba de oxidación preliminar con seis escorias

Para la prueba preliminar de oxidación de fenol el sistema experimental consistió en reactores batch (matraces Erlenmeyer de vidrio pyrex® de 250 ml de capacidad). El sistema se encontraba provisto de agitación oscilatoria programada a 250 rpm. Se evitó el contacto con la luz natural cubriendo los matraces con papel aluminio. Primero se vertieron 50 ml de solución problema (fenol 50 mg/L) en cada matraz. El pH se estableció al inicio de la reacción en un valor de 4, agregando pequeñas cantidades (0.2 ml) de HCL 0.5 N, y esperando la estabilización de este parámetro para iniciar la cinética de oxidación. Sin embargo, el pH tuvo una variación a lo largo del experimento, desde un valor inicial de 4 hasta un valor final de 6. La cinética de oxidación se inició al agregar al mismo tiempo la escoria junto con el peróxido de hidrógeno a la solución problema de fenol.

La cantidad de peróxido de hidrógeno a adicionar se determinó a partir del cálculo estequiométrico de las moles de H_2O_2 , necesarias para realizar la mineralización del fenol (50 mg/L). De acuerdo al mecanismo de reacción que se muestra en la **figura II.6.** se requieren 10 moles de H_2O_2 para oxidar 1 mol de fenol. Además se consideró un exceso del 30% por el consumo de H_2O_2 en reacciones no productivas (Pimentel *et al.*, 2008). El resultado del cálculo arrojó la cantidad de 201.14 mg/L de H_2O_2 , necesarios para mineralizar 50 mg/L de fenol.

La cantidad de escoria adicionada se calculó a partir de la cantidad total de Fe% que se determinó por AA. Utilizando el criterio de relación 1:20 (peso: peso), relación másica

Fe:H₂O₂ se calculó la cantidad de escoria a adicionar; estas cantidades calculadas se muestran en la **tabla III.4.**

Tabla III.4. Cantidades teóricas de Fe y H₂O₂ a adicionar pruebas de oxidación de fenol

Código	Fe _{escoria} (% peso/peso ^a)	Masa agregada de escoria (g/L)	[H ₂ O ₂] inicial (mg/L)
AH (AH)	0.37	10.02	201
MIT (HAE)	26.14	0.76	201
ACER (HBO)	20.28	1.99	201
CR (HEI)	13.62	2.96	201
ND (HAE)	11.48	1.99	201
CU (AH)	36.02	0.56	201
Blanco	0	0	201

^a = datos obtenidos por la técnica de adsorción atómica

La toma de muestra se realizó tomando una alícuota con la ayuda de una jeringa y filtrándola mediante una membrana Milipore de 0.45 μm, número de catálogo HAWP01300 para cuantificar el fenol residual mediante la técnica de HPLC.

Para detener la cinética de oxidación de fenol, se utilizó una solución de tiosulfato de sodio 0.1N y se ajustó el pH a 9 con ayuda de una solución 4 M de NaOH.

Al final de la prueba se determinó la concentración residual de H₂O₂ mediante la técnica espectrofotométrica, propuesta por Eisenberg. También se determinaron el Fe y Cu lixiviados, mediante kits de la marca Merck que utilizan métodos colorimétricos. Para tal efecto se utilizó un espectrofotómetro Merck Spectroquant Nova 60 con 1 cm de trayectoria óptica.

III.3.2.2. Prueba de oxidación definitiva con la escoria más eficiente obtenida en las pruebas preliminares

Para la escoria que obtuvo el mejor resultado de oxidación se continuaron con pruebas para estudiar la optimización de los parámetros operacionales y los principales factores de influencia en el proceso de oxidación de fenol. El sistema experimental consistió en reactores Bach (matraces Erlenmeyer de 500 ml de vidrio pyrex®) donde se vertieron 250 ml de una solución de fenol 50 mg/L. El sistema experimental permaneció a

temperatura ambiente de 19 ± 2.3 °C. Los reactores fueron cubiertos completamente con papel aluminio para evitar la foto-degradación del fenol. Se utilizó un sistema de agitación continua oscilatoria programado a 330 rpm, para lograr una homogeneización de la escoria en la solución de fenol. Las pruebas se realizaron por duplicado a diferentes condiciones como lo muestra la **tabla III.5** de pH, tiempo, $C_{H_2O_2}$, relación Fe: H_2O_2 , con el objetivo de estudiar los efectos individuales de los factores y sus interacciones. El pH fue controlado al inicio de la reacción mediante la adición de pequeñas cantidades de NaOH 0.1M y HCl 0.1M. Una vez iniciada la reacción el pH se dejó fluctuar libremente. La toma de muestra se realizó a diferentes tiempos, tomando una muestra representativa con ayuda de una jeringa y filtrándola mediante membrana millipore de $0.45 \mu m$ para cuantificar el fenol residual mediante la técnica de HPLC. Para detener la cinética de oxidación de fenol, se utilizó una solución de tiosulfato de sodio 0.1N y se impuso el pH a 9 con ayuda de una solución 4 M de NaOH. Antes de comenzar con la experimentación, el material fue lavado primero con una solución de HNO_3 al 5% v/v, luego con jabón libre de fosfatos, y por último enjuagándose con agua destilada. El diseño experimental que se utilizó se describe a continuación.

III.3.2.3. Diseño experimental para la escoria más eficiente

El diseño de experimentos seleccionado para el estudio de las cinéticas con la escoria más eficiente es de tipo factorial 2^k con dos repeticiones en el punto central. El diseño experimental tiene como objetivo reducir el número de experimentos a realizarse. Con él se busca determinar el efecto individual de los factores pH, $[H_2O_2]$, tiempo de contacto y relación $Fe_{ESCORIA} / H_2O_2$ y sus interacciones en el sistema, además de aproximarse a la optimización de los parámetros de operación en sistemas con variables múltiples (Montgomery, 2004). Para el diseño se consideran cuatro factores, con tres niveles o valores (inferior, un punto central y superior) para cada factor (-1, 0, +1).

Los factores determinados fueron los siguientes:

X1= pH

X2= H_2O_2 (mg/L)

X3= Tiempo de contacto (min)

X4= Relación $Fe_{ESCORIA} / H_2O_2$ (mg/mg)

El número de experimentos (N) fue calculado mediante la ecuación III.1.

$$N = 2^k + 2 \dots \dots \dots (III.1)$$

Donde:

N = número de experimentos a realizar

k = número de factores

2= dos repeticiones en el punto central

Para los cuatro factores N = 18 experimentos

Los 18 experimentos se realizaron por duplicado dando en total 36 experimentos. Los datos fueron analizados con la ayuda del software computacional STATGRAPHICS Centurion XV.

Tabla.III.5. Valores naturales y codificados de los factores a aplicar en las pruebas de oxidación de fenol (50 mg/L) con H₂O₂/Escoria de cobre

Factores	Niveles		
	-1	0	1
X ₁ =pH	4	6	8
X ₂ =H ₂ O ₂ (mg/L)	76	150	224
X ₃ = tiempo de reacción (min)	76	150	224
X ₄ = Fe _{ESCORIA} /H ₂ O ₂	0.25 ^a	1 ^b	4 ^c

^a Se refiere a 1 mg de Fe_{ESCORIA} por 4 mg de H₂O₂

^b Se refiere a 1mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

^c Se refiere a 4 mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

La matriz de experimentos para la oxidación de fenol utilizando escorias de cobre para catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, se encuentra en el ANEXO III.

La cantidad de escoria utilizada fue calculada de acuerdo a la relación mg Fe_{ESCORIA} /mg H₂O₂, tomando en cuenta el contenido de Fe en la escoria de cobre (36.02 % en peso) que fue determinado previamente por la técnica de absorción atómica (el cálculo se

muestra en el ANEXO II). La cantidad de peróxido de hidrógeno fue calculada estequiométricamente para mineralizar 250 ml de una solución 50 mg/L de fenol en solución, considerando que un 30% de peróxido es consumido en reacciones no productivas (Pimentel *et al.*, 2008). En todas las pruebas se utilizó un control de H₂O₂ y fenol para tener un valor de referencia de la oxidación debida a la sola acción del peróxido de hidrógeno.

III.4. Técnicas analíticas en la pruebas de adsorción y oxidación

III.4.1. Cromatografía de alta resolución (HPLC): fenol residual

El fenol fue cuantificado 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. La fase móvil para identificar catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y fenol son Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70), con un volumen de inyección de 40 μ L, un flujo de 1.5 ml/min. La curva de calibración se presenta en el ANEXO V.

III.4.2. Titulación yodométrica y espectrofotometría: peróxido residual

La concentración del peróxido de hidrógeno al final de las pruebas de oxidación se determinó mediante el método espectrofotométrico de Eisemberg (1943). Este método se basa en la formación del complejo H₂TiO₄ a partir de la reacción de Ti (IV) y H₂O₂, detectado a $\lambda = 410$ nm. La concentración de la solución madre de H₂O₂, fue cuantificada mediante la técnica de titulación yodométricas. El principio de esta técnica consiste en que el H₂O₂ oxida al yodo (I-) a triiodo (I₃-) en medio ácido. El triiodo en solución se titula con tiosulfato. Se utiliza almidón como indicador del punto de vire.

III.4.3. Espectrofotometría: Cu y Fe lixiviado

La cantidad final de Fe lixiviado se determinó mediante un 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.

La cantidad final de Cu lixiviado se determinó mediante un kit Merck (Spectroquant # 1.4767.0001). El principio de este método analítico se basa en que, en medio amoniacal, los iones cobre (II) forman con cuprizona, un complejo azul, que se determina fotométricamente. El intervalo de medida para el Kit de Cu es de 01-6.0 mg/L de Cu. Para la detección se utilizó un equipo Merck Spectroquant Nova 60.

CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1. Resultados de la caracterización de las escorias

IV.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX): contenido de óxidos

El estudio de la composición de las escorias mediante la técnica de FRX, permite cuantificar la cantidad porcentual reportados en el estudio XRF como óxidos de P, Si, Ti, Fe, Al, Mn, Mg, Ca Na y K presentes en las muestras de escorias. La composición de la escoria es importante para interpretar los resultados de la capacidad de adsorción y catálisis. En la **tabla IV.1** se muestran los resultados obtenidos del estudio de FRX. Están ordenados de menor a mayor basicidad, de acuerdo a la clasificación de los óxidos metálicos que se da en el marco teórico (II.1.4.1.3.).

Tabla IV.1 Contenido de óxidos de las escorias de cobre, hierro y acero determinado por fluorescencia de rayos X

Muestra	Ácida		Anfótera				Básica				Suma
	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%TiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%Al ₂ O ₃	%MnO	%MgO	%CaO	%Na ₂ O	%K ₂ O	
AH	0.03	39.69	1.51	0.94	11.39	1.38	10.15	32.99	0.17	0.56	98.8
MIT	0.37	13.80	0.95	41.28	7.72	1.58	10.77	22.42	0	0.04	98.93
HACER	1.92	12.57	0.46	26.73	4.34	2.74	9.61	39.16	0	0.12	97.59
CR	0.32	18.13	0.59	22.49	5.49	6.18	7.18	37.26	0.04	0.11	97.77
ND	0.04	53.75	0.18	13.01	16.90	6.77	3.41	2.65	1.46	2.14	100
CU	0.10	26.26	0.34	55.82	4.84	0.046	0.329	0.48	0.98	0.09	90.19

La pérdida por calcinación (PXC) = AH = 2.1%; CR = 3.0%, ACER = 14.5%; MIT = 6.4%; CU 9.3%. Elemento mayoritario.

El análisis de FRX (**tabla IV.1**) muestra los resultados del contenido de metales Fe y Ti a reportados como óxidos. La estructura real que forma el Fe y Ti en la escoria, es posible apreciarla mediante la técnica de XRD. Los elementos Fe (II, I) y Ti (I), son metales de transición que presentan propiedades de catalizadores para descomponer al peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo y degradar contaminantes. De esta manera

se espera que durante las pruebas de oxidación con peróxido de hidrógeno, su presencia favorezca en la degradación de fenol. A partir de estos resultados se pueden asociar a los altos contenidos de hierro de las escorias CU (55%) y MIT (41%) (Reportados como óxido de hierro en el análisis FRX), al posible buen desempeño de la escoria como catalizador. En las escorias, el carácter ácido y básico se refiere solamente a los óxidos metálicos y no metálicos donde la base es un dador de electrones y el ácido es un aceptor de electrones de acuerdo al concepto de Lewis. A partir de los resultados de XRF es posible calcular el carácter ácido o básico de la escoria, que proporciona una idea de la distribución de SiO₂ y CaO en este material. La basicidad de las escorias puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación (Ballester *et al.*, 2003):

$$basicidad = \frac{CaO}{SiO_2} \text{-----Ecuación (IV.1)}$$

CaO = Obtenido del análisis por XRF (%)

SiO₂= Obtenido del análisis por XRF (%)

Donde si esta relación es mayor que 2 la escoria es básica; de 1.0 a 2.0 es semibásica y si es menor de 1.0 se considera ácida (Morral, 1982). A continuación se presenta la **tabla IV.2** que muestra los contenidos de CaO y SiO₂ en la escoria, así como el índice de basicidad. Un ejemplo de los cálculos se muestra en el Anexo A.I.

Tabla IV.2. Carácter ácido y básico de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre

Muestra	Escoria	Proveniente del proceso	%SiO ₂	%CaO	Índice de basicidad	Carácter
A.H.	Hierro	Alto Horno	39.69	32.99	0.83	Ácida
MIT	Hierro	Horno de Arco Eléctrico	13.80	22.42	1.62	Semibásica
ACER	Acero	Horno Básico al Oxígeno	12.57	39.16	3.12	Básica
CR	Acero	Horno de Arco Eléctrico	18.13	37.26	2.06	Básica
ND	Acero	Horno Eléctrico de Inducción	53.75	2.65	0.05	Ácida
CU	Cobre	Alto Horno	26.26	0.48	0.02	Ácida

Respecto a la capacidad como adsorbente por parte de las escorias, se ha observado que las escorias de carácter básico han sido probadas con éxito para la remoción de metales

como Cu (II), Cd (II), Pb (II) y Zn (II). En este estudio se sugiere que la reacción de adsorción se lleva a cabo a altos valores de pH, por medio del intercambio de un ión por otro, al ser liberado un sitio X^- en la superficie de la escoria (Zue *et al.*, 2008).

Adicionalmente la proporción de los componentes en la escoria se refleja en sus propiedades macroscópicas. Las escorias con altos contenido de SiO_2 tienden a solidificar en trozos grandes y las escoria ricas en contenido de CaO tiende a solidificar en forma de arena o grava. También las escorias con alto contenido de CaO al ser puestas en contacto con el agua, tienden a elevar el pH de la solución, pues liberan OH^- y pueden ser potencialmente valoradas para neutralizar efluentes ácidos.

IV.1.2. Difracción de Rayos X (DRX): fases mineralógicas

El estudio por la técnica de difracción de rayos X, consiste en el registro secuencial $I/2\theta$ y la identificación de los picos para conocer las fases mineralógicas en la superficie de los granos de escoria. Este estudio tiene su importancia en conocer la presencia de fases mineralógicas que puedan ser asociadas a los procesos de adsorción o catálisis.

Cada sustancia cristalina tiene su propio espectro de difracción característico. En las muestras examinadas, la cantidad de picos que presentan los difractogramas favorece que los picos característicos se interpongan por lo que cuantificar las fases mayoritarias se dificulta como se aprecia en el gráfico de la **figura IV.1**. La **tabla IV.3**. muestra solamente aquellas fases identificadas y no su proporción.. Para su mejor análisis, los resultados se dividen en fases de metales de transición que pueden asociarse a la capacidad de catálisis, y otras fases, que pueden asociarse a la capacidad de adsorción. El gráfico de la **figura IV.1**. muestra el espectro de difracción de rayos-X, para la escoria de cobre.

Tabla IV.3. Fases mineralógicas identificadas de los picos en escorias de cobre, hierro y acero

Clave y tipo de horno	Tipo	Fases de metales de transición	Otras fases
		Asociadas a catálisis	Asociadas adsorción
AH (AH)	Hierro	Hierro vítreo	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , akermanita γ-Al ₂ O ₃ alúmina
MIT (HAE)	Hierro	Fe ₂ O ₃ hematita, FeO wuestita	CaMn ₁₄ SiO ₂₄ braunita, Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ merwinita, Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ gehlenita, SiO ₂ cuarzo MgO periclase
ACER (HBO)	Acero	Fe ₂ O ₃ hematita, FeO wuestita, FeFe ₂ O ₄ magnetita, Ca ₂ Mg _{0.2} AlFe _{0.6} Si _{0.2} O ₅ silicato de calcio magnesio aluminio y hierro	Ca(OH) ₂ hidróxido de calcio CaCO ₃ calcita, SiO ₂ cuarzo γ-Al ₂ O ₃ alúmina, Al(OH) ₃ nordstrandita, Al(OH) ₃ gibbsita, portlandita, P ₂ O ₅ óxido de fósforo
CR (HAE)	Acero	Fe ₂ O ₃ hematita, FeO wuestita, Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ brownmilleritamagnesio ^a Mg ₂ TiO ₄ óxido de titanio-magnesio	Ca ₂ SiO ₄ larnita, CaCO ₃ calcita, γ - Al ₂ O ₃ alúmina, SiO ₂ cuarzo, Cr ₂ O ₃ eskolaíta, -
ND (HEI)	Acero	Fe ₂ O ₃ hematite, Fe ₂ O ₃ maghemita, Fe ₃ O ₄ óxido de hierro, Fe hierro, Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ brownmillerita	SiO ₂ cuarzo, CaSiO ₃ wolastonita, Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ akermanita, Ca ₃ Al ₂ O ₆ aluminato tricálcico, CaMg(SiO ₃) ₂ diopside, CaCO ₃ calcita
CU (AH)	Cobre	Fe ₂ SiO ₄ fayalita, MgFe ₂ O ₄ magnesioferrita	SiO ₂ Cuarzo

^aMetal de transición, con propiedades catalíticas

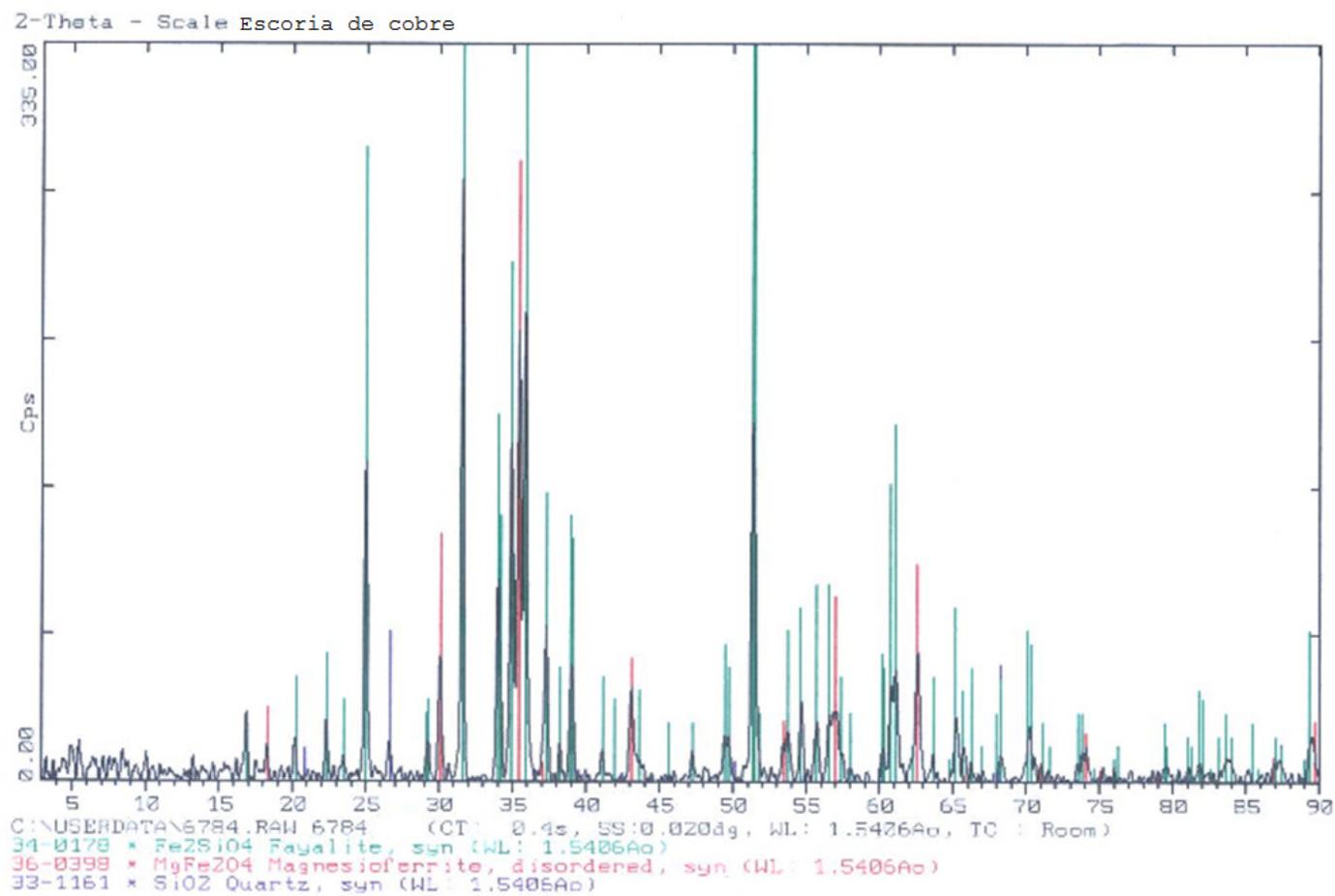


Fig. IV.1. Espectro de difracción de rayos-X para la escoria de cobre CU

Analizando los resultados de la **tabla IV.3** se observa que todas las escorias estudiadas, con excepción de AH y CU, contienen Fe_2O_3 hematita (Fe III) como fuente de hierro. Las escorias de ACER, MIT, CR también contienen FeO wuestita (Fe II) como fuente de hierro. Según estudios realizados por Noorjahan *et al*(2005), y Yuranova *et al.*(2004), reportan que la Fe_2O_3 hematita (Fe III) y la FeO wuestita (FeII) se comportan como catalizadores para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo. De acuerdo a esto, las escorias estudiadas con clave AH, CU, HACER y MIT podrían tener un alto potencial de ser evaluadas como catalizadores para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo.

Otras fases encontradas que contienen hierro son: Fe_2O_3 maghemita, Fe_3O_4 óxido de hierro, FeFe_2O_4 magnetita, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.2}\text{AlFe}_{0.6}\text{Si}_{10.2}\text{O}_5$ silicato de calcio magnesio aluminio y hierro, $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ brownmillerita, $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ brownmillerita, Fe_2SiO_4 fayalita, $\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$ óxido de litio cobre hierro. Aunque no existen estudios reportados en relación a la actividad de estos compuestos sobre la reacción de metales de transición para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo. Se deduce que el hierro en estas estructuras también podría participar en la reacción de catálisis. La escoria de CR presenta óxido de titanio- magnesio (Mg_2TiO_4), el óxido de titanio también es empleado como foto-catalizador por lo que su presencia favorecerá la degradación del fenol.

Algunos componentes comunes de las escorias (exceptuando la muestra de escoria de cobre CU)son los hidróxidos y carbonatos de calcio, SiO_2 cuarzo y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alúmina. Las escorias en las que predominan los compuestos de Ca en su superficie (en orden decreciente) son: ACER en las fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hidróxido de calcio y CaCO_3 calcita, CR (29.45% peso) en las fases de Ca_2SiO_4 larnita y CaCO_3 calcita y MIT en las fases de $\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$ braunita y $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ merwinita. Se puede atribuir la adsorción de compuestos inorgánicos a dichas fases que contienen Ca, al ser este soluble e intercambiable por otros cationes en solución acuosa.

Las escorias en las que predominan los compuestos de Si son ND en la fase de SiO_2 cuarzo y CU en las fases de Fe_2SiO_4 fayalita y $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ silicato de potasio magnesio. Estas fases puede contribuir de manera importante a la adsorción de fenol en

la pruebas experimentales, sin embargo cabe decir que la adsorción de una sustancia sobre la superficie de la escoria se debe a la suma de la adsorción por parte de más de una fase. La presencia de Fe en la escoria AH es corroborada mediante la técnica de absorción atómica, sin embargo, no es detectada por DRX, pues el hierro puede encontrarse en forma vítrea. El difractograma de la escoria AH presenta muchos picos pequeños que se podrían asociar con sales de hierro pero su concentración es tan baja (0.37% determinado por AA) que no fueron detectados durante su análisis, por ello en la **tabla IV.3.** no se reportan fases de hierro cristalinas, de donde se deduce que el hierro se encuentra en forma vítrea.

IV.1.3. Adsorción Física de Nitrógeno (BET): área superficial

El estudio de adsorción de nitrógeno, permite conocer el área superficial, tamaño de poro y volumen de poro del material en estudio. Este estudio tiene su importancia en asociar las características de área superficial al desempeño de las escorias en las pruebas de adsorción y catálisis. El área superficial de un buen material adsorbente tiende a ser del orden de 100 a 1000 cm³/g (Gupta *et, al.*, 2003). A partir de las isotermas de adsorción física de nitrógeno y apoyándose en el modelo de Brunauer, Emmett y Teller, se caracterizó el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro de las escorias (**tabla IV.4**).

Tabla IV.4 Caracterización de las escorias a partir de adsorción física de nitrógeno (BET)

Escoria	Tipo	Área superficial (m ² /g)	Vol. de poro (cm ³ /g)	Diámetro medio de poro (nm)
ACER (HBO)	Acero	7.42	2.80 E-02	15.08
AH (AH)	Hierro	0.69	3.24 E-03	18.59
CU (AH)	Cobre	14.94	3.78 E-02	10.44
CR (HEI)	Acero	1.77	9.52 E-03	21.49
MIT (HAE)	Hierro	0.33	3.62 E-03	42.74
ND (HAE)	Acero	0.69	3.30 E-03	19.06

La tabla IV.5, muestra la caracterización del área superficial, tamaño de poro, volumen y diámetro de poro de un adsorbente orgánico (carbón), de dos inorgánico (alúmina) y de una escoria. Estos datos proporcionan parámetros de comparación en relación a los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla IV.5. Materiales adsorbentes sus áreas superficiales, volumen de poro y diámetro medio de poro

Referencia	Tipo	Área superficial (m ² /g)	Vol. de poro (cm ³ /g)	Diámetro medio de poro (nm)
Lua y Jia, 2009	Carbón activado de cáscara de aceite de palma	1183	0.69	2.33
Boyano <i>et al.</i> , 2009	Al ₂ O ₃	138	0.006	142
Kim y Metcalf, 2007	ZnO-CuO Soportado en γ -alúmina	56.9	0.184	-
Xue <i>et al.</i> , 2009	Escoria Horno Básico al Oxígeno	0.5	3.11	-

A partir de los datos de la **tabla IV.4** se determina que los valores para el área superficial de las escorias utilizadas en este estudio, indican una baja porosidad en la estructura, misma que se puede corroborar en las imágenes MEB. Esta estructura es poco favorable para el proceso de adsorción y catálisis, debido a que el área de contacto entre la solución problema y el contaminante es baja. De manera general el tamaño de poro, de todas las escorias estudiadas, es mesoporoso, debido a que su diámetro de poro está entre $3\text{nm} < d_{\text{poro}} < 50\text{nm}$ (IUPAC, 1974).

De acuerdo con la **tabla IV.5** al comparar al área superficial de las escorias con un adsorbente orgánico como el carbón activado estudiado por Lua y Jia, (2009) se observa que por ejemplo la escoria de cobre (14.94 m²/g) tiene un área superficial 79 veces menor que la que tienen el carbón (1183 m²/g), esto se reflejará probablemente en una baja capacidad de adsorción por parte de la escoria.

Comparando al área superficial de las escorias con un adsorbente inorgánico como la alúmina (Boyano *et al.*, 2009) o un catalizador soportado en γ -alúmina (Kim y Metcalf, 2007), se observa que es 4 veces menor el área superficial de las escorias en relación a la de la alúmina. Comparando el área superficial de las escorias estudiadas con otros estudios sobre caracterización de escorias (Xue *et al.*, 2009), se observa que hay similitud entre el área superficial reportada y las obtenidas en este estudio.

IV.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB –EDX): morfología y análisis químico

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), genera imágenes que permiten conocer la morfología y composición de la superficie de los granos de escoria. La técnica de MEB permite “ver” a los metales pesados (Fe, Mn, Ti, Zn, Cu) de color más claro. Por lo que se puede apreciar a simple vista la distribución superficial de metales pesados. Algunos de estos metales pesados, como el Fe observado mediante FRX y XRD, son importantes para catalizar la ruptura de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo y degradar al fenol. Para apoyar este estudio también se realiza un análisis elemental (MEB-EDX) de la superficie de 5 granos de escoria que proporcionan un primer acercamiento a su composición superficial. Las siguientes imágenes MEB (**figuras IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6 y IV.7**), muestran la superficie de un grano de escoria.

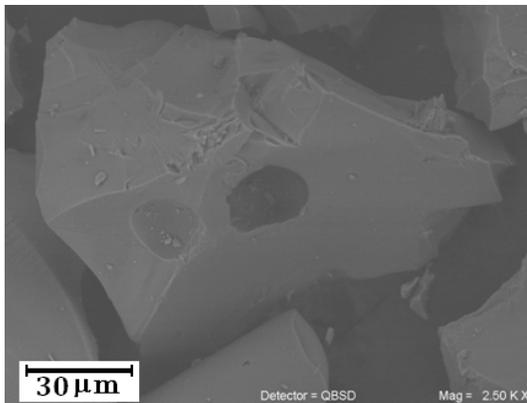


Fig.IV.2. MEB de escoria AH(Hierro-AH) 2.5KX, 20KV, BSE

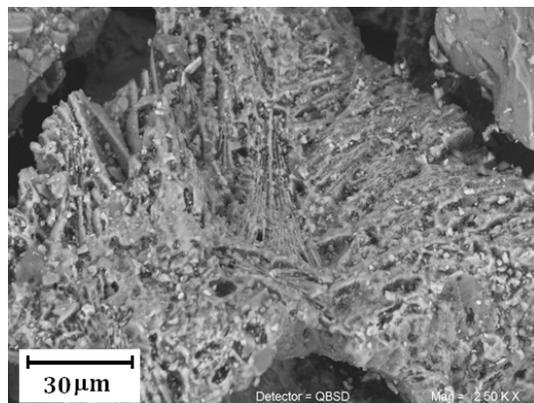


Fig.IV.3. MEB de escoria MIT(Hierro-HAE) 2.5KX, 20KV, BSE

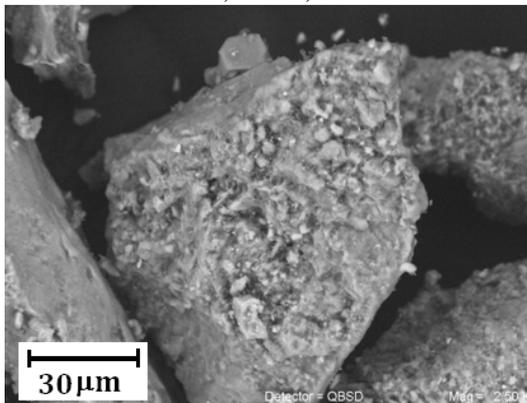


Fig.IV.4. MEB escoria ACER(Acero-HBO) 2.5 KX, 20KV, BSE

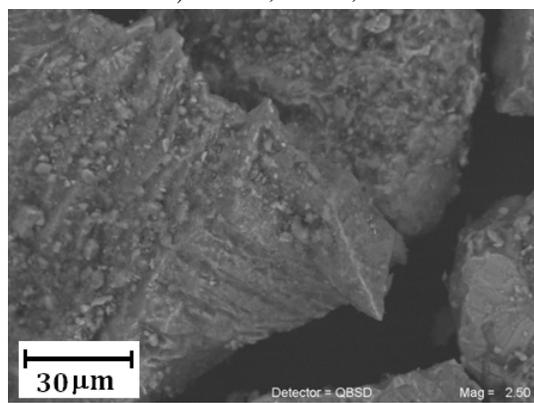


Fig.IV.5. MEB de escoria CR (Acero-HAE)2.5KX, 20KV, BSE

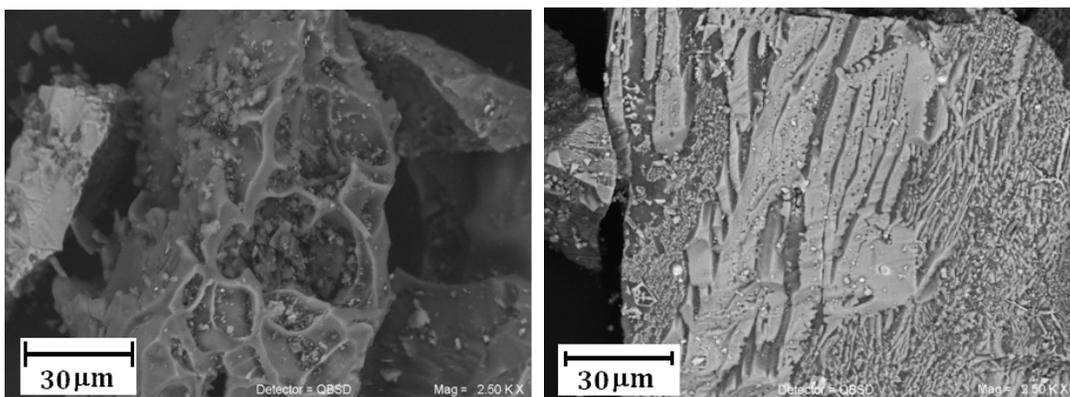


Fig.IV.6. MEB de escoria ND(Acero-HEI) **Fig.IV.7.** MEB escoria de CU(Cobre-AH)
2.5KX, 20KV,BSE 2.5KX, 20KV, BSE

Analizando las imágenes MEB (**figuras IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6 y IV.7**) para las escorias de MIT y CU se observaron formaciones laminares y crecimiento superficial de cristales (zonas claras). Para las escorias de ACER y CR se tiene una superficie poco rugosa y crecimiento superficial de cristales. Para las escorias de ND se observan formaciones laminares pero no se registra la presencia de hierro en su superficie. Para las escorias de AH no existe ningún crecimiento de cristales en su superficie y su morfología no presenta rugosidades.

A continuación la **tabla IV.6** muestra los resultados del estudio MEB-EDX. Los datos se encuentran reportados como el valor máximo y mínimo del contenido de Fe, Mn, Ti y Zn proporcionado por dicho análisis, que se encuentra en la superficie de los granos de escoria. La **figura IV.8-** muestra un espectro de elementos pesados, de la superficie de un grano de escoria de cobre de alto horno (CU).

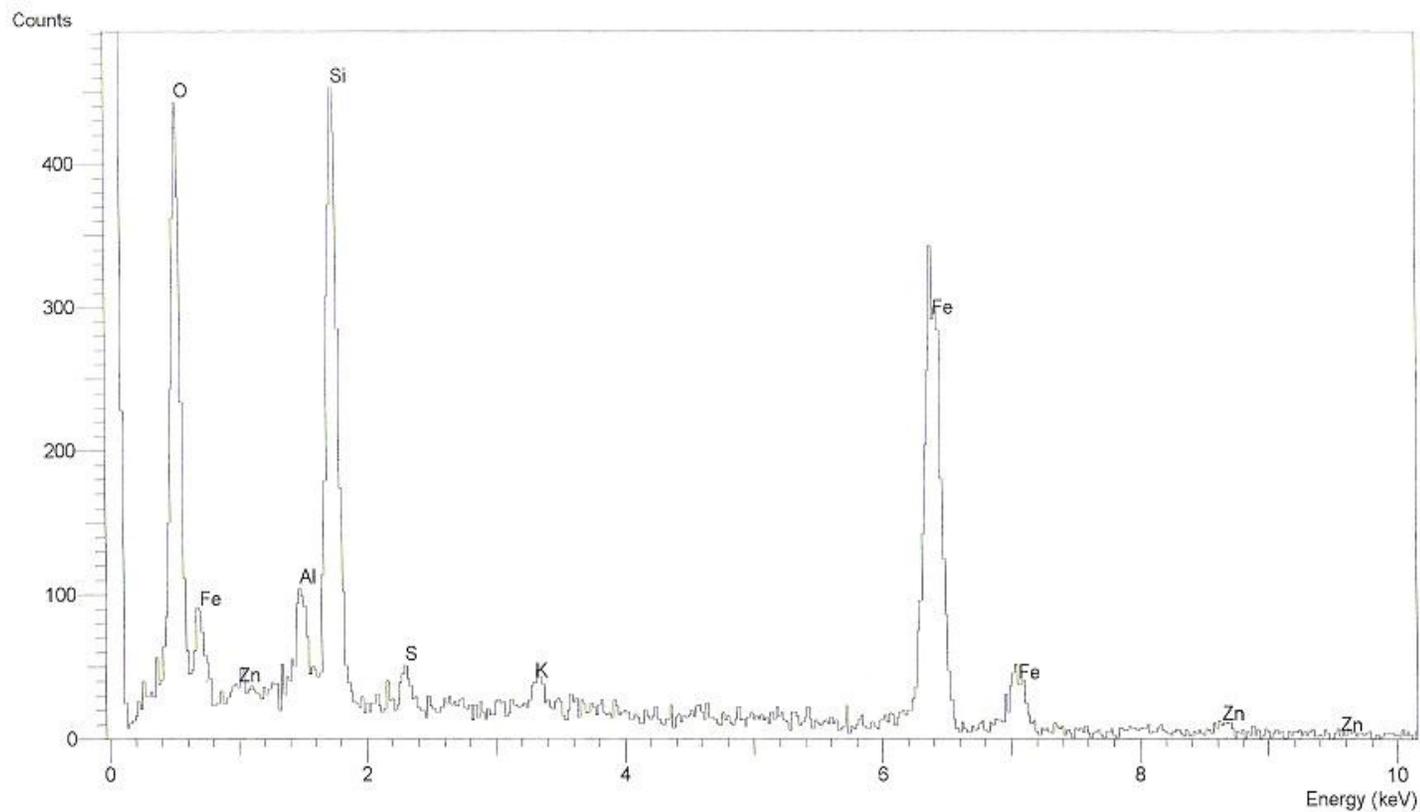


Fig. IV.8. Espectro de elementos pesados de la superficie de un grano de escoria de cobre de alto horno CU (método ZAF, resolución 74 eV, detector SiLi)

Tabla IV.6. Composición porcentual de metales catalíticos presentes en la superficie de granos de seis escorias, mediante el método MEB-EDX

Código	Escoria	Fe%	Mn%	Ti%	Zn%
AH (AH)	Hierro	[0.4 – 38.21]	-	[0.57 – 0.71]	-
MIT (HAE)	Hierro	[14.32 – 56.0]	[0.47 – 4.57]	[2.64]	-
ACER (HBO)	Acero	[3.66 – 55.92]	[0.96 – 5.26]	-	-
CR (HEI)	Acero	[6.94 – 55.92]	[4.43]	-	-
ND (HAE)	Acero	[1.63 – 95.37]	[7.44]	-	-
CU (AH)	Cobre	[34.96 – 38.23]	-	[1.28 – 2.28]	[1.61 – 2.65]

El estudio de imágenes MEB-EDX (**tabla IV.6**) reveló la presencia de metales de transición como Fe, Mn, Ti, Zn, en la composición de la superficie de cinco granos de escorias. Como un primer acercamiento a la composición superficial de las escorias, el porcentaje de Fe, Mn, Ti y Zn reportados en la **tabla IV.6** pueden considerarse como disponible para participar en la reacción catalítica, para descomponer fenol, debido a que se encuentra disponible en la superficie del grano de escoria. En diversos estudios respecto al contenido superficial de hierro soportado en catalizadores de zeolitas, se mencionan proporciones de Fe₂O₃ 0.25% (Noorjahan *et al.*, 2005) y Fe-zeolita 2.2% (Rios-Enriquez *et al.*, 2004) de hierro disponible sobre la superficie del catalizador.

La disponibilidad y uniformidad de la distribución de los metales de transición, en la superficie de los granos de escoria tiene su importancia en que cuanto mayor sea ésta, favorecerá su desempeño como catalizador en fase heterogénea. La **figura IV.9** muestra la superficie de varios granos de la escoria ND. Esta imagen a manera de ejemplo, permite conocer que en una misma escoria existe la variación de la composición entre granos, desfavorable en el proceso de catálisis.

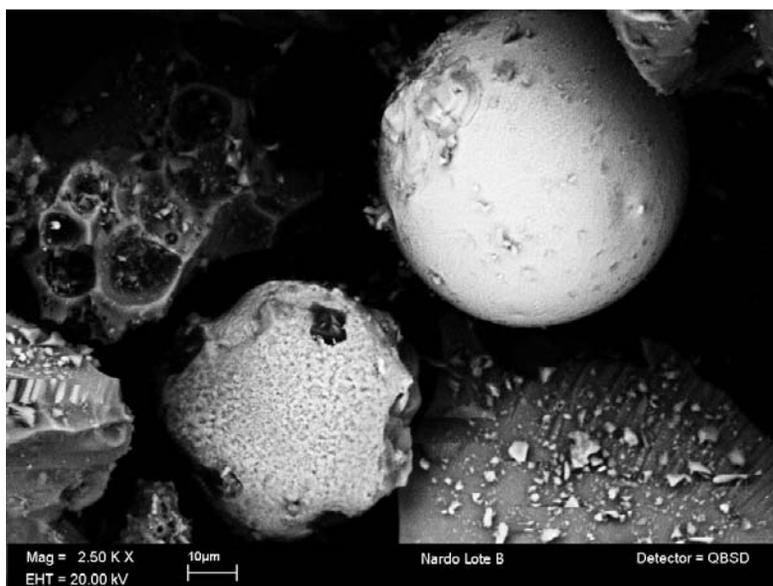


Fig.IV.9. MEB de escoria ND (Acero-HEI), BSE, 2.5 KX, 20KV

Un material que ofrece uniformidad entre la composición de granos en la misma muestra tiene mayor potencial de ser utilizado como catalizador. Las escorias con clave ND, ACER, CR no presentan una distribución uniforme de su composición química superficial. En estas escorias, el porcentaje de Fe superficial varía mucho entre grano y grano. Como ejemplo de esta variación podemos decir que las microfotografías MEB **figura IV.9.** muestran un grano esférico de escoria ND, cuyo diámetro es aproximadamente de 200 μm y que posee una composición superficial de 95.37% de hierro, mientras que los granos de aspecto oscuro, mostrados en la misma micrografía tienen composiciones porcentuales de 1.63% de hierro. Este resultado limitaría el uso potencial en la reacción catalítica para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo para el caso de la escoria ND. En cambio la escoria CU cuyo espectro de elementos pesados se muestra en la **figura IV.8,** presenta una buena distribución del metal Fe entre los granos de la misma muestra por lo que su capacidad como catalizador en se ve favorecida.

IV.1.5. Absorción Atómica (AA): contenido de Cu y Fe

El estudio de absorción atómica proporciona el valor cualitativo del contenido de Fe y Cu en el total de una muestra de escoria. Los datos reportados en la **tabla IV.7**

corresponden al contenido de Fe y Cu en muestras digeridas, por lo que no todo el hierro y cobre se encuentra sobre la superficie de la escoria en forma disponible.

Tabla IV.7. Contenidos de Fe y Cu de escorias de cobre y acero (AA)

	AH	MIT	HACER	CR	ND	CU
Fe% peso	0.38	26.14	20.28	13.62	11.48	36.02
Cu% peso	0.03	0.003	0.07	0.03	0.02	1.41

Los datos de la **tabla IV.7** tienen su utilidad en que al conocer la cantidad de Fe en la escoria, se puede estimar la cantidad de escoria para ser utilizada en las pruebas de oxidación de fenol. Este cálculo se realiza de acuerdo a la relación 1:20 de $Fe_{ESCORIA}:H_2O_2$. Partiendo de que la cantidad estequiométrica de H_2O_2 para mineralizar una solución de 50mg/L de fenol es de 224 mg/L.

El estudio del contenido de cobre en la escoria tiene su importancia en que éste también es un metal de transición que puede participar en la reacción de catálisis. Aunque el cobre también presenta propiedades catalíticas para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, no se toma en cuenta para realizar los cálculos de la cantidad de escoria a utilizar debido a que su porcentaje en la composición total de las escorias de la industria del hierro y acero no rebasa el 0.03 % peso:peso.

Las escorias con mayor contenido de hierro son CU (Fe 36% peso) y MIT (Fe 26% peso). Estas escorias también fueron en las que se detectó por MEB, el mayor contenido de hierro superficial, lo que coincide con los resultados de AA. Debido a lo anterior se puede inferir que éstas tendrán un mejor desempeño en las pruebas de la reacción para catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo.

IV.2. Resultados de las pruebas de adsorción

IV.2.1. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción son importantes para el presente estudio pues permiten determinar el tiempo al cual, en una suspensión de escoria como adsorbente, la concentración de fenol, como adsorbato, permanece constante en función del tiempo. El

grafico de la **figura IV.10.**, muestran la concentración residual de fenol por gramo de escoria q (mg/g) a lo largo del tiempo (hrs).

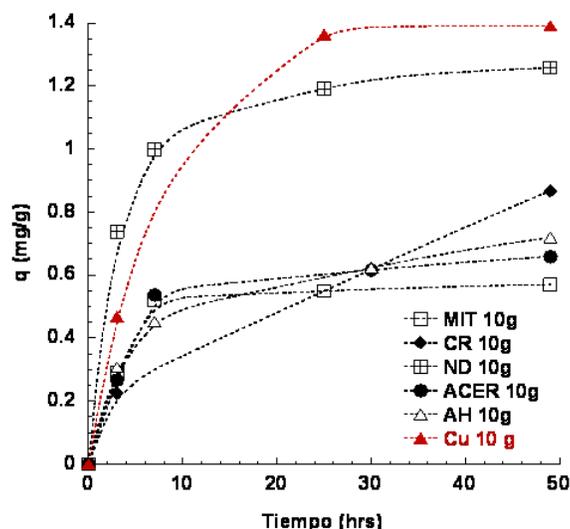


Fig.IV.10. Cinética de adsorción de fenol con varias escorias (10g/L)

Los resultados de las cinéticas de adsorción (**figuras IV.10.**) muestran que las escorias funcionan para adsorber pequeñas cantidades del orden de 0.5 a 1.3 mg de fenol por gramo de escoria. El equilibrio para las escorias de AH, ACER y MIT se alcanza a las 11 horas. Las escorias de CU y ND alcanzan el equilibrio a las 30 horas y la escoria CR no parece alcanzar el equilibrio en el tiempo de contacto de la prueba. Por razones de practicidad se determinó que el tiempo al cual se alcanza el equilibrio para las seis escorias fue de 48 horas. Para estos tiempos de contacto, en el caso de la escoria ND en el equilibrio, se alcanzaron capacidades de 1.2 mg/g utilizando 10 g de escoria por litro. Los valores experimentales obtenidos se ajustaron de mejor manera al modelo de pseudo primero orden. En la **tabla IV.8** se muestran los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de pseudo-segundo orden (Vinay *et al.*, 2007).

Donde

k_2 = constante cinética de pseudo segundo orden (g/mg.min)

q_e = cantidades de metal adsorbido en el adsorbente (mg/g) en el equilibrio

Tabla IV.8. Valores de parámetros cinéticos para el modelo de pseudo-segundo orden

Código	Tipo	k (g min/mg)	q (mg/g)	R ²
AH (AH)	Hierro	0.24	0.78	0.99
MIT (HAE))	Hierro	0.79	0.60	0.99
ACER (HBO)	Acero	0.37	0.71	0.99
CR (HEI)	Acero	0.03	1.38	0.89
ND (HAE)	Acero	0.32	1.32	1
CU (AH)	Cobre	0.06	1.82	0.98

Con base en los datos reportados en esta **tabla IV.8.** se determinó que la velocidad inicial de adsorción para las escorias, indicada por la K (g min/mg), ordenada de mayor a menor es como sigue: MIT>ACER>ND>AH>CU>CR. Se observa que a medida que la velocidad inicial de adsorción aumenta, la concentración al equilibrio q_e (mg/g) tiende a disminuir.

Adicionalmente, según el modelo de pseudo segundo orden, la cantidad de metal adsorbido por masa de adsorbente (mg/g) en el mejor resultados fue de 1.82 mg de fenol por gramos de escoria.

IV.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción permiten conocer la capacidad de adsorción de fenol por parte de la escoria. Dicho estudio se apoyó en bases teóricas y prácticas como los modelos de Langmuir y Freundlich, para la interpretación de resultados. A continuación se resumen los resultados de las constantes y coeficientes de regresión de las isotermas de Langmuir Tipo I y Freundlich para la adsorción de fenol, se muestran en la **tabla IV.9.**

Tabla IV.9. Constantes y coeficientes de regresión de la isoterma de Langmuir Tipo I y Freundlich para la adsorción de fenol con seis escorias

Código	Tipo	Langmuir Tipo I			Freundlich		
		q_m [mg/g]	b (l/mg)	R^2	Kf [mg/g]	n	R^2
AH (AH)	Hierro	0.0002	-840205.9	0.84	8.69E-168	0.0101	0.931
MIT (HAE)	Hierro	0.0031	-2079.6	0.940	1.16E-22	0.0741	0.964
ACER (HBO)	Acero	0.0050	-705.8	0.99	5.77E-12	0.1471	0.988
ND (HAE)	Acero	0.0015	-8530.5	0.89	1.29E-22	0.0775	0.912
CR (HEI)	Acero	0.0039	-1206.3	0.99	1.44E-15	0.1111	0.990
CU (AH)	Cobre	0.0002	-724092.2	0.95	4.28E-153	0.0111	0.859

Los resultados, aplicando la ecuación lineal de los modelos de Langmuir y Freundlich de la **tabla IV.9**. Tomando como criterio el valor de R^2 , se observa que los datos se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir pero debido a que se obtuvieron valores negativos de b ($k_{adsorción}/k_{desorción}$). Esto indica que el proceso de adsorción no es eficiente y que mediante este modelo no es posible explicar la adsorción de fenol en escorias. Por tal razón el modelo al cual se ajustaron mejor los resultados fue el de Freundlich. La literatura reporta también, respecto al uso de las escorias como adsorbente de Pb y fosfato, que el modelo que mejor se ajusta para la adsorción es el de Freundlich (Dimitrova, 1996; Kostura *et al.*, 2005). La constante Kf de la isoterma de Freundlich más alta fue para la escoria de ACER (1.16E-12 mg/g) seguida de la escoria CR (1.44E-15 mg/g). Las mejores remociones que se alcanzaron por efecto de la adsorción de fenol en la superficie de las escorias fueron: 20.44% ACER, 18% MIT, 17.33% CR, 7% AH, 9.4% ND, 5.3 % CU, en un tiempo de 48 horas. La contribución de la adsorción, por parte de las escorias para remover fenol, fue poco significativa. Lo anterior se apoya en los datos reportados en la **tabla IV.9.**, en la que se ilustran capacidades de adsorción de escorias de hierro de alto horno para adsorber verde de Malaquita y Amarillo Ácido 36 con valores de 74.16 mg/g y 1.4 mg/g respectivamente (Gupta *et al.*, 2003; Jain *et al.*, 2003).

El mecanismo de la remoción de fenol no es fácil de dilucidar debido a la diversidad de las fases presentes en la superficie de las escorias. Pero se conoce que en la superficie de los granos de escoria existe silanol y aluminol (SiOH , AlOH) a pH ácidos según reporta Kovaivos *et al.*, (2006) mismo que pueden formar enlaces de hidrógeno con el fenol. Posiblemente debido a la presencia de las fases MIT ($\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$ braunita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ gehlenita); ACER ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.2}\text{AlFe}_{0.6}\text{Si}_{0.2}\text{O}_5$ silicato de calcio magnesio aluminio y hierro); CR (Ca_2SiO_4 larnita, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ alúmina), ND (CaSiO_3 wolastonita, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ akermanita, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ aluminato tricálcico), CU ($\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ silicato de potasio magnesio), las interacciones de tipo superficial podrían seguir el mecanismo por reacción de ácido-base Bronsted - Lowry entre el fenol y la superficie de la escoria.

Las escorias que demostraron tener mejor capacidad de adsorción fueron las escorias ácidas CU y ND, esto se debe posiblemente al alto contenido en óxidos de silicio en este tipo de escorias. Se sabe por estudios que el SiO_2 tiene la propiedad de adsorber compuestos orgánicos (Forland, *et al.*, 2007).

IV.3. Resultados de las pruebas de oxidación

IV.3.1. Cinéticas de oxidación: prueba preliminar con seis escorias

Las pruebas de cinéticas de oxidación de fenol tienen su importancia en que permiten conocer si las escorias poseen propiedades catalíticas para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo, como sucede en la reacción de Fenton que es un Proceso de Oxidación Avanzada (POA). El gráfico **figura IV.11** que se muestran a continuación, corresponde a la cantidad de fenol residual (mg/L) en función del tiempo transcurrido. En la **tabla IV.10** se recopila la eficiencia de remoción de fenol, los datos experimentales del hierro lixiviado (mg/L) por parte de las escorias, el consumo de peróxido y la eficiencia de consumo de peróxido. Donde cada columna se encuentra definida como sigue

$$\text{eficiencia de remoción} = 100 \times \frac{[\text{fenol inicial } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})] - [\text{fenol final } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})]}{[\text{fenol inicial } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})]} \text{-----Ecuación (IV.2)}$$

$$\text{peróxido consumido} = 100 \times \frac{[H_2O_2 \text{ inicial } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})] - [H_2O_2 \text{ final } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})]}{[H_2O_2 \text{ inicial } (\frac{\text{mg}}{\text{l}})]} \text{-----Ecuación (IV.3)}$$

$$\text{eficiencia en el consumo de peróxido} = 100 \times \frac{[\text{eficiencia de remoción de fenol } (\%)]}{[\text{peróxido consumido } (\%)]} \text{-----Ecuación (IV.4)}$$

Adicionalmente el **gráfico IV.12** muestra la eficiencia del consumo de peróxido en función del hierro lixiviado, donde se aprecian dos zonas una de baja eficiencia y otra de alta eficiencia.

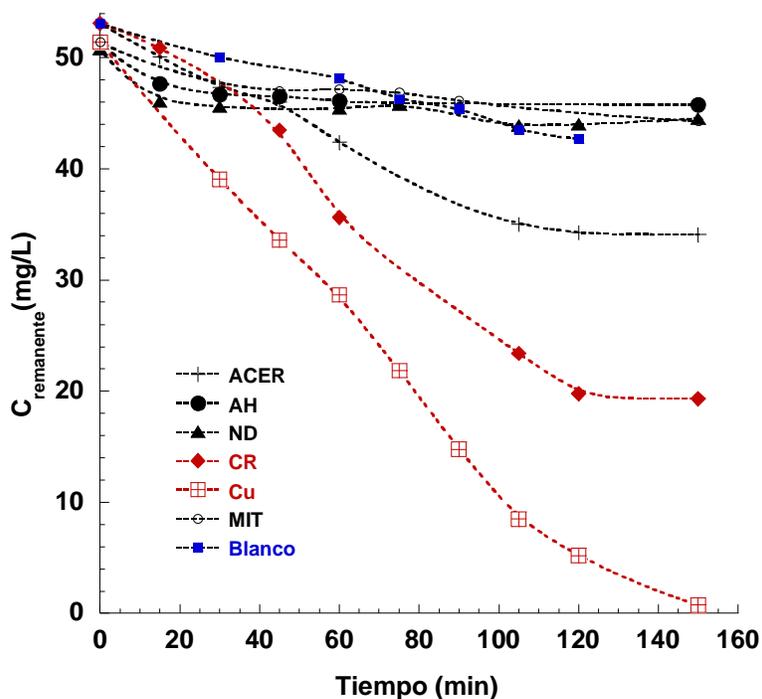


Fig.IV.11. Concentración residual en soluciones sintéticas de fenol tratadas con escoria y peróxido de hidrógeno a pH = 5, [224 mg/L] de H_2O_2 , Fe: H_2O_2 1:20 (peso:peso)

Tabla IV.10 Resultados experimentales de eficiencia en las pruebas de oxidación de fenol con seis escorias a pH = 5, [224 mg/L] de H₂O₂, Fe:H₂O₂ 1:20 (peso:peso)

		Eficiencia de remoción	Fe lixiviado	Peróxido consumido	Eficiencia en el consumo de peróxido
	Escoria	[%]	[mg/L]	[%]	[%]
AH (AH)	Hierro	10.91 ± 1.2%	0.03	86	13
MIT (HAE)	Hierro	13.82 ± 1.4%	0.08	99	14
ACER (HBO)	Acero	36.00 ± 0.9%	0.08	99	36
CR (HEI)	Acero	63.64 ± 0.6%	0.48	99	64
ND (HAE)	Acero	12.33 ± 4.9%	0.002	99	12
CU (AH)	Cobre	98.53 ± 1.5%	0.44	100	99
Blanco	---	19.55 ± 3.6%	0	86	23

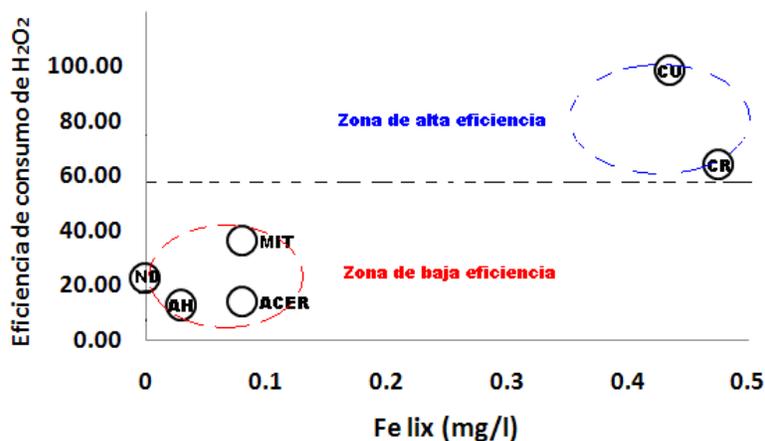


Fig.IV.12. Gráfico de la eficiencia de consumo de peróxido en función del hierro lixiviado

En el gráfico de la **figura IV.11** se observa la disminución de la concentración del fenol residual a lo largo del tiempo para seis escorias y un Blanco (H₂O₂ y fenol). Al comparar la cinética de degradación del sistema Blanco con el de las escorias ACER, CR y CU, se observa que la presencia de las escorias mejora la eficiencia en la degradación del fenol. La mejora en la degradación, se explica por la presencia de metales de transición como el hierro (ACER 20.28% de Fe, CR 13.62% de Fe, CU 36.02% de Fe,) estudiada mediante la técnica de AA. Los metales de transición presentes catalizan la descomposición de peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo, oxidando al fenol y removiéndolo del medio. Así se comprueba que las escorias de

ACER, CR y CU tienen la propiedad de actuar como catalizadores para degradar al fenol.

El caso de las escorias AH (0.4% de Fe por AA), MIT (26% de Fe por AA) y ND (11.48%), donde la eficiencia en la degradación de fenol está por debajo del sistema Blanco (H_2O_2 y fenol), puede deberse a la presencia de interferencias como el OH^- provenientes de las escorias al lixiviarse compuestos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaO . $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dimitrova y Mehandjiev, 2000).

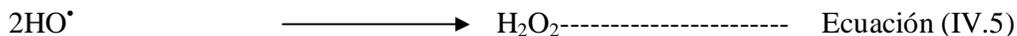
En el gráfico de la **figura IV.11.** también se observa que entre 120 y 140 minutos la concentración de fenol residual a lo largo del tiempo se estabiliza en todos los casos. Esto se debe a que el reactivo H_2O_2 , al ser convertido a radicales hidroxilo, agua y oxígeno, se termina y la oxidación de fenol cesa. Por esta razón al final de la reacción la concentración residual de fenol a lo largo del tiempo tiene poca variación.

La **tabla IV.10.** muestra la cantidad de hierro lixiviado por gramo de escoria. En ella se observa que la lixiviación de Fe por parte de las escorias fue más alta para la escoria CU (0.78 mg Fe/g escoria), ésta alcanzó una eficiencia de oxidación del fenol de 98.53%.

La **tabla IV.10.** también nos muestra la eficiencia en el consumo de peróxido. El cual proporciona una cantidad para estimar que porcentaje del peróxido de hidrógeno que se degradó es utilizado para oxidar al fenol. Este valor es muy parecido al de la eficiencia de degradación de fenol en la reacción. En el sistema experimental, la escoria cobre de alto horno CU consumió el 99% de peróxido de hidrógeno degradando un 98.5% del fenol. Indicando que la mayor parte del peróxido de hidrógeno presente en la solución problema se transformó en radicales hidroxilo. Estos a su vez oxidaron al fenol a sustancias más simples. La ruptura del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo es catalizada principalmente por el hierro (36% por AA y 0.44 mg hierro lixiviado/l), presentes en la escoria de cobre CU.

Por otro lado las escorias AH, MIT y ND, tienen un uso deficiente del peróxido en la degradación de fenol. El consumo del peróxido de hidrógeno no siempre es para la oxidación de fenol. Existen diferentes reacciones “parásitas” que consumen al radical hidroxilo, sin dejarlo reaccionar con el fenol para oxidarlo. Algunas de las reacciones de

competencia donde el radical hidroxilo es consumido se muestran a continuación (Pimentel *et al.*, 2008).



El gráfico de la **figura.IV.12.** permite apreciar la eficiencia del consumo de peróxido en función de la concentración del hierro que se lixivió. Para un mejor análisis se clasificaron dos zonas: 1) la de alta y 2) la de baja eficiencia. Primero en la zona de baja eficiencia se localizan aquellas escorias en las que la eficiencia de oxidación es baja (<60%) y no se rebasa el valor de 0.1 mg/L de hierro lixiviado. Es posible que la cantidad de hierro lixiviado en el sistema tenga relación con la eficiencia en la oxidación de fenol, donde a menor lixiviación menor eficiencia.

En la zona de alta eficiencia se localizan aquellas escorias en las que la eficiencia de la reacción de oxidación de fenol fue buena (> 60%) y la lixiviación de Fe se acerca a 0.5 mg/L. De nuevo se observa la tendencia de que a mayor lixiviación de hierro por parte de las escorias, mayor es la eficiencia en la oxidación de fenol. En esta zona se localizan las escorias de CU y CR. Vale la pena señalar que la escoria CR lixivía mayores cantidades de Fe y tiene una ligera menor remoción de fenol comparada a la escoria de CU. Esta diferencia se explica debido a que la escoria de cobre, como se verá en el estudio con la escoria más eficiente, lixivía cantidades de cobre <5 mg/L que contribuyen a la mejora en su desempeño de catalizador para oxidar al fenol.

Finalmente el caso “ideal” sería disponer de una escoria capaz de lixiviar pequeñas cantidades de hierro y que su eficiencia de desempeño fuese alta. La escoria de cobre proveniente de alto horno, se acerca al caso de la escoria “ideal” por ser la más eficiente. La escoria de CU resultó también ser la que permitió obtener una cinética de oxidación más rápida. Considerando este último resultado se seleccionó esta escoria para realizar la optimización de las condiciones de oxidación de fenol, aplicándolas como catalizadores para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo.

IV.3.2. Cinéticas de oxidación: escoria más eficiente

IV.3.2.1. Cinéticas de oxidación y actividad catalítica

Cinéticas de oxidación

A partir del estudio de las pruebas preliminares apartado (IV.3.1), se determinó que la escoria más eficiente fue la de cobre proveniente de alto horno CU. El total de los resultados experimentales de los 16 experimentos y su repetición se muestran en la **tabla A.IV** localizada en el **ANEXO IV**. En la **figura IV.13.**, se muestra al fenol residual en función del tiempo para las condiciones experimentales de $\text{pH}=4$, manejando una relación $\text{Fe}_{\text{ESCORIA}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 4 a 1, con un tiempo de reacción 224 minutos. Donde la cantidad de peróxido de hidrógeno y la cantidad de escoria son los factores que varían.

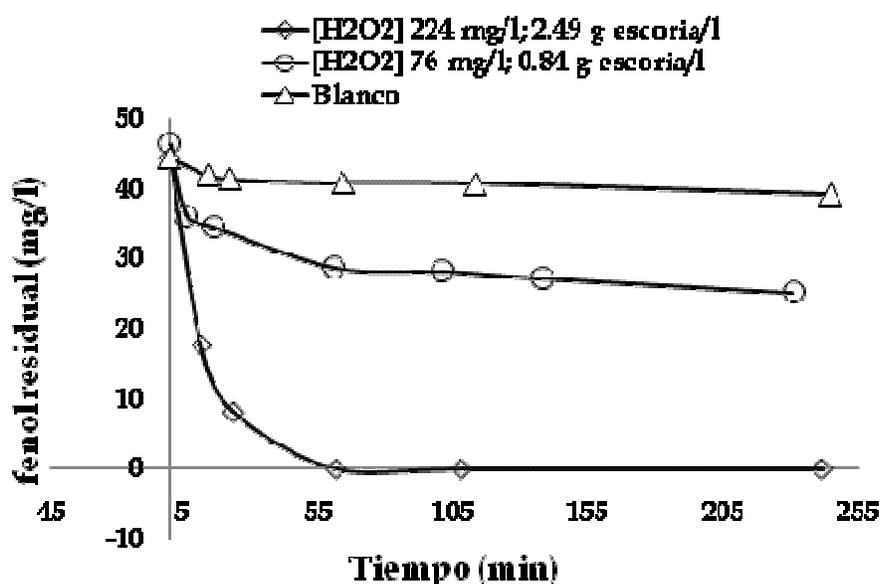


Fig. IV.13. Cinéticas de oxidación de fenol con escoria de cobre/ H_2O_2 , $\text{pH}_0=4$, a las condiciones de relación másica $\text{Fe}_{\text{ESCORIA}}:\text{H}_2\text{O}_2$ 4 a 1, 224 minutos, $V_0=250$ ml y $[\text{fenol}]_{\text{inicial}}=50\text{mg/L}$

En la **figura IV.13.** se aprecia la disminución del fenol residual a lo largo del tiempo. Comparando con el desempeño del blanco, las eficiencias de oxidación de fenol con escoria son mayores por efecto de la presencia de la escoria en el medio. Como ya se

había mencionado en las cinéticas de oxidación preliminares, se asume que esta disminución de fenol en el medio se debe a la presencia de radicales hidroxilo producto de la descomposición catalítica del H_2O_2 . Donde la catálisis se lleva a cabo por los metales de transición Fe y Cu presentes en la escoria de cobre CU. Esta reacción es semejante a la reacción de Fenton. Consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) por la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por un metal de transición que es típicamente Fe (II) (Lipczynska-Kochani, 1994). Respecto al papel del cobre en la reacción se puede decir que al ser este un metal de transición, actúa como catalizador para degradar al fenol. Según un estudio sobre la reacción tipo Fenton utilizando Cu en fase homogéneo, (Ozawa y Hanaki, 1991), demuestra que el Cu es capaz de generar radicales $\bullet OH$ en presencia de H_2O_2 . También un estudio realizado por Mantzayinos, 2003, reporta que el uso de un catalizador heterogéneo soportado con cobre en presencia de H_2O_2 , mejora la remoción de contaminantes orgánicos. En la **figura IV.11.** se observa que la cinética de mayor eficiencia, alcanzó la degradación total de fenol en un tiempo de 62 minutos, utilizando 2.49 g escoria/l y 224 mg/L de peróxido de hidrógeno, a un pH de 4, un tiempo de reacción de 224 min.

Actividad catalítica

La actividad catalítica permite conocer y comparar la capacidad del sistema, para oxidar un contaminante, con otros Procesos de Oxidación Avanzada (POA's). Por ello la utilidad de determinar la capacidad catalítica del sistema escoria de cobre/ H_2O_2 , es proporcionar un valor necesario para comprarse con otros sistemas que también son Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) y así conocer si este sistema es competitivo hacia otros procesos conocidos (Liotta *et al.*, 2009; Esplugas *et al.*, 2002; Pimentel *et al.*, 2008). Los datos de las tres cinéticas de oxidación del gráfico (**IV.13.**), fueron aplicados a la forma lineal del modelo de pseudo primer orden, es decir, se representó la concentración del fenol en función del tiempo de reacción, que sigue la ecuación (IV.8). Donde el cambio de la concentración del contaminante a lo largo del tiempo se puede expresar como sigue:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{observada} C \text{-----Ecuación (IV.8)}$$

$K_{observada}$ = constante de cinética de la reacción o constante aparente (min^{-1})

C = concentración de fenol (mg/L)

$(-dC/dt)$ = La velocidad de degradación de primer orden

La **figura IV.13** muestra los gráficos donde se representa en el eje de las ordenadas los valores de $-\ln(C/C_0)$ y en el de las abscisas al tiempo de reacción. Donde la pendiente representa la constante de descomposición de fenol para este sistema ó $K_{observada}$. En la **tabla IV.11** se muestran los valores de las constantes aparentes y sus valores de regresión lineal. En la **tabla IV.14** se muestran algunos valores de constantes observadas ($K_{observada}$) reportadas en la literatura.

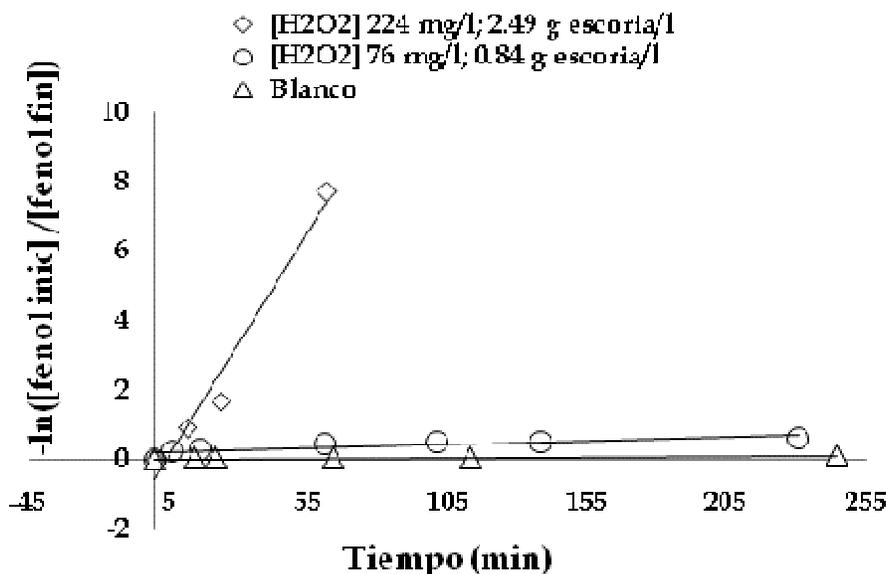


Fig.IV.14. Linealización, aplicando un modelo de primer-pseudo orden, de las cinéticas de oxidación de fenol con escoria de cobre/H₂O₂, pH₀=4, a las condiciones de relación másica Fe_{ESCORIA}:H₂O₂ 4 a 1, 224 minutos, V₀=250 ml y [fenol]_{inicial}= 50mg/L

Tabla IV.11. Constantes aparentes calculadas de pseudo primer orden, para pruebas de mayor eficiencia del sistema H₂O₂/Escoria

Escoria	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tiempo de reacción (min)	Fe _{ESCORIA} :H ₂ O ₂ (masa /masa)	% de fenol degradado	K _{observada} (min ⁻¹)	r ²
2.49 g escoria/l	4	224	224	4 a 1	100%	0.129	0.986
0.84 g escoria/l	4	76	224	4 a 1	46%	0.002	0.837

Tabla IV.12. Estudios sobre constantes aparentes de pseudo primer orden para la oxidación de fenol reportadas en la literatura

Referencia	POA's	pH	[fenol] (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe (II)(mg/L)	Tiempo de reacción (min)	% de fenol degradado (%)	K observada (min ⁻¹)	r ²	
<i>Lee et al., (2006)</i>	Fenton Homogénea Ion Hierro	3	200	400	7.30	20	100%	0.519	-	
										-
	Fenton Heterogénea	Goetita	3	200	400	Porcentaje de catalizador	40	15%	0.01	-
		Hematita	3	200	400	0.1%	40	50%	0.016	-
		Magnetita	3	200	400	peso/peso	40	50%	0.121	-
<i>Esplugas et al., (2002)</i>	Fenton Homogéneo Ion Hierro	(5-3)	~100	363	3.02	9	100%	0.37	0.99	
<i>Esplugas et al. (2002)</i>	O ₃	9.4 buffer	~100	0	0	80	100%	0.009	0.99	
<i>Esplugas et al. (2002)</i>	O ₃ /H ₂ O ₂	6.8	~100	211	0	80	93%	0.036	0.99	
<i>Esplugas et al. (2002)</i>	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	(5-3)	~100	3.02	0	60	99%	0.069	0.99	
<i>Esplugas et al. (2002)</i>	Fotocatálisis	6.2	~100	0	0	150	58.6%	0.01	0.99	

A partir de la **tabla IV.11.**, se observa que las cinéticas de degradación de fenol mediante escorias de cobre/H₂O₂ da una K_{observada} (constante observada) mayor para los ensayos con 224 mg/L de [H₂O₂] inicial que para 76 mg/L, esto quiere decir que el fenol se descompone más rápido cuando hay mayor disponibilidad del reactivo oxidante. La velocidad de descomposición de fenol también aumenta cuando el Fe y Cu disponible para catalizar la reacción es mayor. Por ello al utilizar 2.49 g/l, la K_{observada} es ~65 veces mayor que la K_{observada} cuando se utiliza 0.84 g/l de escoria.

La comparación entre los resultados obtenidos y descritos en la **tabla IV.11** con relación a los datos reportados de la **tabla IV.12**, se describe a continuación.

La actividad catalítica del sistema tipo –Fenton (Lee *et al.*, 2006) utilizando el ion hierro y tres fases distintas presentes en catalizadores sintetizados muestra que la actividad catalítica depende de si el sistema es homogéneo (ion hierro) o heterogéneo (goetita, hematita, magnetita), siendo la actividad catalítica: 52 veces, 32 veces y 4.3 veces más grande la del ion hierro que la de goetita, hematita y magnetita respectivamente. Comparando estos datos con el mejor resultado del sistema tipo escoria de cobre/H₂O₂, por una parte, presentó una actividad catalítica 4 veces menor que el sistema Fenton homogéneo, menor a la de la fase de goetita y hematita y prácticamente la misma que la de magnetita reportado por Lee *et al.*, (2006). El orden de la actividad catalítica del sistema en estudio con respecto al sistema Fenton homogéneo y heterogéneo sería:

Fenton homogéneo > Escoria de cobre/H₂O₂ > Fenton heterogéneo

Por otro lado, comparando la K_{observada} del mejor resultado, con POA´s reportados por Esplugas *et al.*, (2002), se observa que la K_{observada} (0.121 min⁻¹) tiene una actividad catalítica aceptable dentro de los POA´s, donde el orden que guarda es el siguiente:

Fenton Homo. > Esc/H₂O₂ > Fenton Hetero. > O₃/H₂O₂/UV > O₃/H₂O₂ > Fotocatálisis > O₃

Por lo que es técnicamente factible utilizar el sistema de escoria de cobre/H₂O₂ en la degradación de contaminantes como el fenol a escala de laboratorio.

IV.3.2.2. Lixiviación de Fe y Cu, variación del pH, conductividad y pOR

Durante las pruebas de oxidación se estudió la tendencia de cambio del pH, conductividad, potencial de oxido-reducción (pOR) y la lixiviación de hierro y cobre, monitoreando todos estos parámetros de manera simultánea a lo largo de la reacción. El objetivo fue conocer si existía alguna co-relación entre éstos durante la reacción de oxidación de fenol.

Lixiviación de Fe y Cu

En el siguiente gráfico de la **figura IV.15** se muestra el aumento en la concentración de Fe y Cu lixiviado a largo de la reacción. En el mismo gráfico se observa el porcentaje de remoción de fenol. Adicionalmente la **tabla IV.13** muestra la cantidad final lixiviada de Fe y Cu, la relación másica que existe entre el hierro y cobre lixiviado en su forma iónica y el peróxido de hidrógeno con relación a la eficiencia en el sistema.

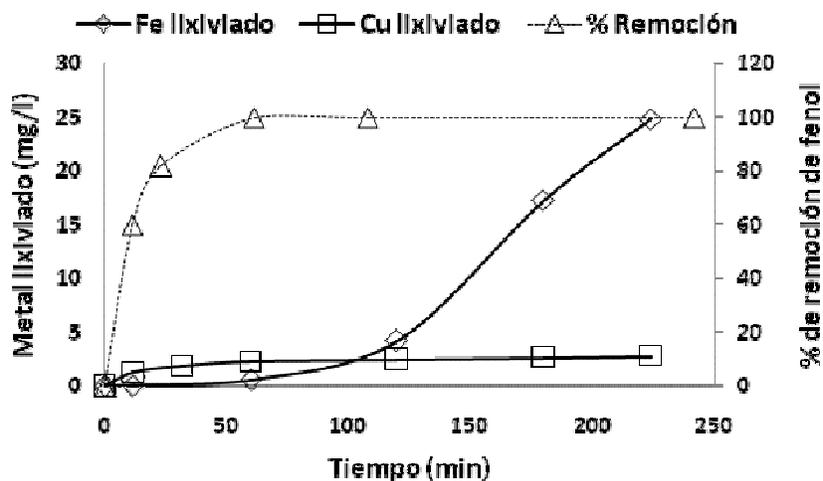


Fig. IV.15. Eficiencia en la remoción de fenol (%) y monitoreo de la concentración de cobre y hierro lixiviado a lo largo de la reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria / l

Tabla IV.13. Relación másica que presentan los metales lixiviados con el H₂O₂ adicionado *versus* la eficiencia para un tiempo de reacción de 224 minutos y pH=4

[g/L] Esc Teórico	Eficiencia	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Fe lixiviado (mg/L)	Cu lixiviado (mg/L)	Fe lix/H ₂ O ₂	Cu lix/H ₂ O ₂
2.49	100	224	24.4	4.58	0.11	0.02
0.84	46	76	7.4	0.69	0.10	0.01

En el gráfico de la **figura IV.15**, se observa que la escoria de cobre, en contacto con el agua acidificada lixivia cobre y hierro a lo largo del tiempo. La lixiviación de cobre fue mayor a la lixiviación de hierro dentro de los 80 primeros minutos. A partir de los 80 minutos de reacción la lixiviación del hierro incrementa hasta alcanzar 24.9 mg/L, a 224 minutos de reacción. La eficiencia de la oxidación de fenol alcanza el 100% a 62 minutos. Se infiere el fenol es degradado gracias a la presencia de peróxido de hidrógeno y el Cu y Fe lixiviados.

En la tabla **IV.13** se observa que la eficiencia de la reacción aumentó en función del incremento de la concentración lixiviada de cobre y hierro. Con base en esta observación se apoya la teoría de que la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, catalizada por estos metales se realizó principalmente en fase homogénea. Típicamente la reacción de Fenton maneja relaciones de 0.05 a 0.5 Fe/H₂O₂ (Chamarro *et al.*, 2001). En este caso con un 100 de eficiencia (**tabla IV.13**), las relaciones manejadas fueron de 0.11 para Fe y 0.02 para Cu, decir dentro de lo reportado en la literatura.

Adicionalmente es posible predecir que a mayores cantidades de escoria en solución representarán mayores concentraciones lixiviadas de cobre y hierro. Cabe aclarar que para el caso de Cu (I,II), la NOM-001-1996, estipula un límite superior del ión metálico cobre en descarga a ríos de 6 mg/L como promedio diario para la protección de la vida acuática, uso de riego agrícola y uso público urbano. En el caso de este estudio no se rebasaría el límite superior de descarga antes mencionado por lo que la descarga del efluente según la NOM-001-1996, se considera viable.

Conductividad, pH y pOR

La **figura IV.16** muestra la variación del pH, conductividad, pOR a lo largo de 224 minutos de reacción.

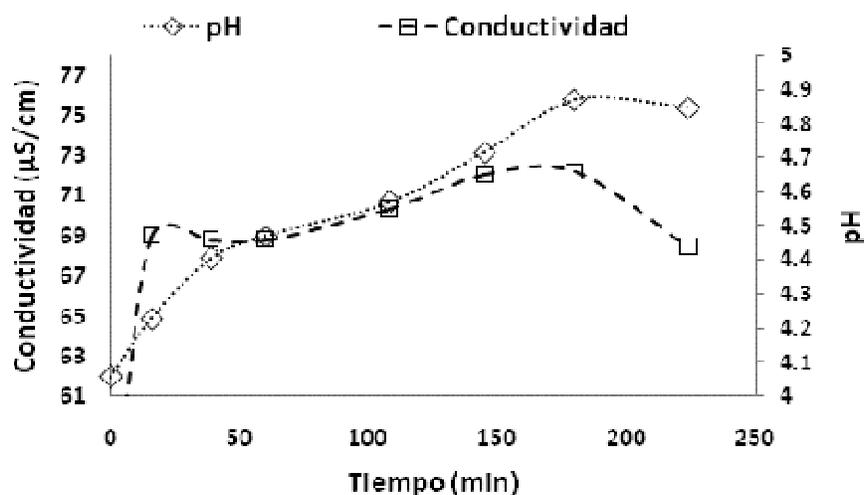


Fig. IV.16 Monitoreo del pH y la conductividad a lo largo de la reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria / l

En la **figura IV.16** se observa el cambio de conductividad y pH a lo largo de la reacción. Se da un ligero aumento de 0.4 unidades del pH y 14 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de la conductividad a lo largo de la reacción. El aumento de pH y la conductividad se puede asociar a que en soluciones acuosas, las escorias, presentan una hidratación de óxidos de Ca, Mg, Na, y K, disolviéndose como hidróxidos y aumentando la conductividad y el pH.

Respecto al pH en el cual se desarrolla la reacción de oxidación de fenol, según estudios realizados por Shanshan y Huang (2006), Yuranova et al., (2004), Feng et al., (2003), a pH [4.4 – 7.0] la oxidación se atribuye solamente a la catálisis heterogénea y a pH <4 la oxidación se atribuye a la catálisis homogénea. Con base en esta observación también se apoya la teoría de que la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por Fe y Cu presente en la escoria se realizó principalmente en fase homogénea.

En el gráfico de la figura IV.7. se muestra a la variación del pOR en función del tiempo.

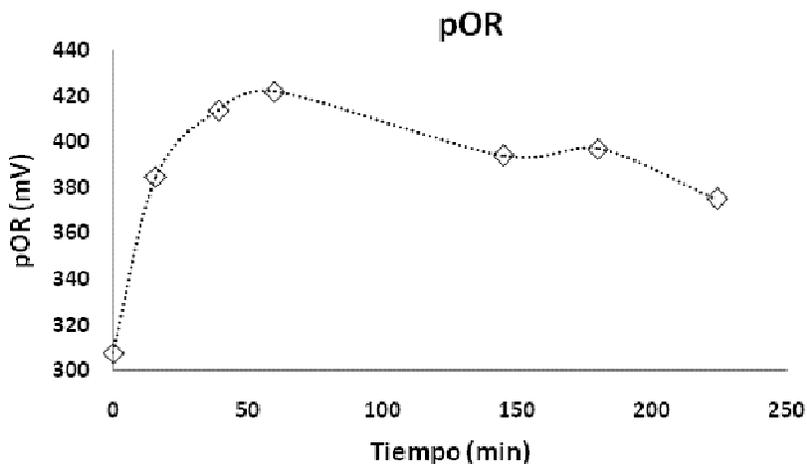


Fig. IV.17. Monitoreo del potencial de óxido-reducción pOR a lo largo de la reacción, en condiciones de pH=4, 2.47 g escoria /L

En el gráfico de la **figura IV.17**. se observa que el valor del pOR inicial para la solución de fenol es de 310 mV. Al adicionar, H_2O_2 , que es un agente oxidante, se eleva el pOR hasta un valor de 420mV, a medida que la reacción se desarrolla, el peróxido de

hidrógeno es consumido y su valor vuelve a descender hasta 370 mV. Esto es debido a que el consumo de H_2O_2 disminuye las condiciones oxidantes del medio.

IV.3.2.3. Subproductos de oxidación de fenol

El estudio de los subproductos de la oxidación de fenol tiene su importancia en aproximarse al mecanismo de la degradación de fenol en el sistema escoria de cobre/ H_2O_2 . En la siguiente sección se muestran los cromatogramas de las muestras extraídas a lo largo de la reacción a diferentes tiempos (**figura IV.18**). En el gráfico de la **figura IV.19** se observa la cinética de descomposición del fenol y la evolución en la concentración del catecol (como subproducto de degradación) a lo largo del tiempo. Con base en estos resultados, se deduce el mecanismo de reacción que podría seguir la descomposición de fenol para el sistema de escoria de cobre / H_2O_2 (**figura IV.20**) a las condiciones de la mayor eficiencia (pH= 4, [H_2O_2]=224 mg/L, relación másica 4 mg/L Fe a 1 mg/L H_2O_2)

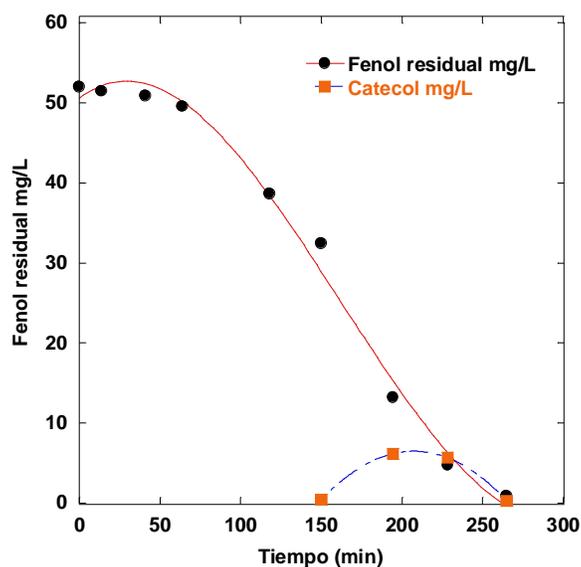


Fig.IV.19. Cinética de degradación de fenol utilizando escoria de cobre/ H_2O_2 y cinética de producción de catecol como producto primario de la oxidación de fenol ($pH= 4$, $[H_2O_2]=224$ mg/L, Rel 4 mg Fe a 1 mg H_2O_2 , $[fenol]= 50$ mg/L)

En la **figuraIV.18.**, se observa en los cromatogramas que a tiempo 0 existen dos picos. El primero a $Tr =1.03$ min correspondiente al tiosulfato, que sirve para detener la reacción. El segundo a $Tr = 4.51$, correspondiente al fenol que se va a degradar.

Después de 14.04 minutos de tiempo de reacción se observa la aparición de otros picos adicionales al del fenol que son subproductos de su degradación que presumiblemente puede tratarse de los subproductos primarios de degradación (sin ruptura del anillo aromático) como: la hidroquinona, catecol, o-benzoquinona y p-benzoquinona. O los subproductos secundarios de degradación (cadenas lineales saturadas e insaturadas) como: el ácido 2,5-dioxo-3-hexenodiónico, ácido maléico, ácido oxálico, ácido acrílico, ácido malónico y ácido acético.

Debido a que la señal del tiosulfato y la de los subproductos secundarios de degradación de fenol se enciman, no es posible ver con claridad el tiempo de la aparición de subproducto que pueden tratarse de 2,5-dioxo-3-hexenodiónico, ácido maléico, ácido oxálico, ácido acrílico, ácido malónico y ácido acético como lo propone Liotta *et al.*, 2009 (**figura II.18.**).

Como parte del estudio de este trabajo se buscó identificar y cuantificar la presencia de los tres principales subproductos primarios de degradación de fenol: catecol, p-benzoquinona e hidroquinona. Como resultado de este estudio, solamente se pudo identificar y cuantificar al catecol, que según el gráfico **figura IV.19.**, aparece a 150 minutos y se degrada por completo a 265 minutos, llegando a tener un máximo de concentración de 6.5 mg/L a 205 minutos de reacción. No fue posible ni detectar ni cuantificar la presencia de p-benzoquinona e hidroquinona, por lo que se piensa que en el mecanismo, primero se degrada a catecol, luego a o-benzoquinona y posteriormente a los ácidos carboxílicos subsecuentes como lo muestra la **Fig. IV.20.**

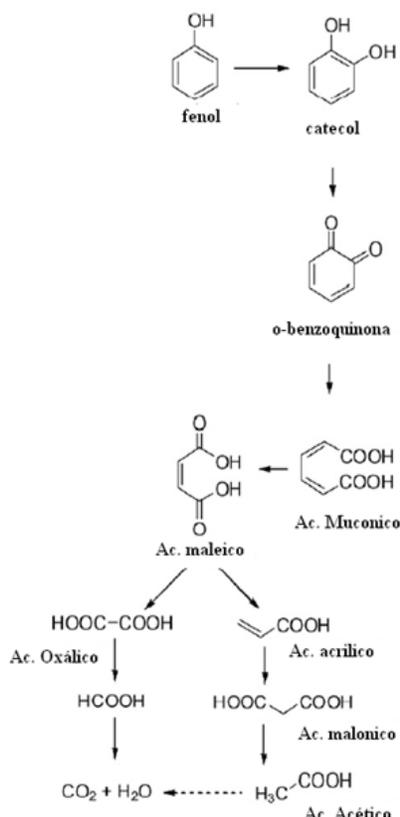


Fig.IV.20. Mecanismo propuesto de la degradación de fenol utilizando H_2O_2 /Escoria de cobre

Los productos aromáticos de la primera oxidación de fenol han demostrado tener una biodegradabilidad igual o menor que la solución original de fenol (Prato-Garcia *et al.*, 2008), por lo que el tiempo de contacto para la degradación del fenol con el sistema Escorias/ H_2O_2 debe ser de por lo menos 270 minutos para asegurar la oxidación completa de catecol y fenol.

IV.3.3. Diseño experimental: escoria más eficiente

Apoyándose en un diseño experimental de tipo 2^k con dos repeticiones en el punto central, se continuó el estudio de la capacidad del sistema escoria de cobre/ H_2O_2 , para oxidar el fenol. Con ayuda del diseño experimental fue posible estudiar los siguientes aspectos: i) el efecto individual de cuatro factores: pH, $[H_2O_2]_{inicial}$, tiempo de contacto y relación $Fe_{ESCORIA} / H_2O_2$ y sus interacciones en el proceso de degradación de fenol, ii) aproximarse a la optimización de los parámetros de operación en el sistema. La evaluación se hizo con base principalmente en la remoción de fenol.

El tratamiento estadístico de los resultados estuvo apoyado en el paquete computacional Statgraphics. El análisis de resultados se realizó con el siguiente orden: i) un análisis de varianza (ANOVA) de los resultados de oxidación de fenol para conocer los factores que presentaron una influencia significativa, desde el punto de vista estadístico y ii) el desarrollo de un modelo matemático para aproximarse a los valores óptimos de operación del sistema.

IV.3.3.1 Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza (ANOVA) se utiliza para comparar dos o más medidas, donde se realizarían simultánea e independientemente varios contrastes de hipótesis (Box et al., 2002). La **tabla IV.14.** muestra la expresiones matemáticas para el cálculo de la tabla ANOVA. En la **tabla IV.15.** se aprecian los resultados del análisis de variancia (ANOVA) para los datos de oxidación de fenol.

Tabla IV.14. Expresiones para la tabla de análisis de varianza (suma de cuadrados, grados de libertad, media cuadrada y F_0) (Box et al., 2002)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	F_0
Entre factores	$SS_F = n \sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y}_..)^2$	$\alpha - 1$	$MS_F = \frac{SS_F}{\alpha - 1}$	$F_0 = \frac{MS_F}{MS_E}$
Error total	$SS_E = SS_T - SS_F$	$N - \alpha$	$MS_E = \frac{SS_E}{N - \alpha}$	
Total	$SS_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_..)^2$	$N - 1$		

Donde

SS= suma de cuadrados

MS= media cuadrada

a = niveles

y_i = total de datos de las observaciones bajo las condiciones del factor i

$y_{..}$ = total de datos de las observaciones bajo todas las condiciones de los diferentes factores

n = número total de observaciones experimentales bajo las condiciones del factor i

N= número total de observaciones bajo todas las condiciones de los diferentes factores

El *Valor-P* se obtiene a partir de la prueba de Grubb también llamada en inglés como prueba de “Extreme Studentized Derivate”.

Tabla IV.15. Análisis de varianza (ANOVA) para los datos de remoción de fenol para el sistema escoria de cobre/H₂O₂

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	F-Relación	Valor-P
A:pH	6642	1	6642	257.12	0.0000
B:H ₂ O ₂	1089	1	1089	42.15	0.0006
D:Relación	2704	1	2704.0	104.67	0.0001
AA+BB+CC+DD	576	1	576.0	22.30	0.0033
AB	342	1	342.25	13.25	0.0108
AD	1122	1	1122.25	43.44	0.0006
BD	729	1	729.0	28.22	0.0018
Error total	155	6	26		
Total	13526	17			

En la **tabla IV.15** se muestran el análisis ANOVA. La probabilidad de que se observe un efecto estadísticamente significativo al cambiar el valor de un factor, está dado por el *P-Valor*. El *Valor-P* límite establecido por el programa computacional Statgraphics con el que se puede considerar a un *Valor-P* estadísticamente significativo, es todo aquel menor a 0.05 para un nivel de confianza de 95%.

La **tabla IV.15** reporta todos aquellos factores y sus interacciones cuyo *Valor-P* está por debajo de 0.05. De acuerdo a esto existe una alta posibilidad de observar un efecto estadísticamente significativo por la variación del factor pH. También es muy probable observar un efecto estadísticamente significativo dado por el cambio de [H₂O₂] y la relación Fe_{ESCORIA}/H₂O₂.

Las interacciones AB, AD y BD, se refieren a que la modificación de un factor, llámese A, modifica necesariamente al otro factor asociado, llámese B. Por lo tanto existe una buena probabilidad de observar un efecto estadísticamente significativo dadas las interacciones AB, AD y BC, cambiando cualquiera de los factores individuales A=pH, B=[H₂O₂] o C=Tiempo.

Es de notar que el único factor que no es estadísticamente significativo sea el tiempo. Esto indica que la reacción de oxidación de fenol al 100% de eficiencia se completa antes de 76 minutos, que es el tiempo establecido como mínimo. Por lo que, de continuar con otro estudio, es conveniente variar este factor tomando como valor máximo al valor mínimo de 76 minutos dado en este estudio.

Según el paquete estadístico Statgraphics, R-squared o bien R-cuadrada es el porcentaje de variabilidad en la eficiencia de remoción que puede ser explicada por medio del modelo.

R-cuadrada = 98.8541 %

Error estadístico estándar = 5.08

Error medio absoluto = 2.38

Ecuación del modelo de eficiencia de remoción de fenol

$$Eficiencia = 27.5b_0 - 20.25b_1 + 8.18b_2 + 3.94b_3 - 9.19b_4 - 5.43b_5 - 0.062b_6 + 0.81b_7 + 3b_8 - 4b_9 - 0.125b_{10} + 0.87b_{11} + 4.88b_{12} + 0.88b_{13} - 1.56b_{14} + 2.06b_{15}$$

Ecuación (IV.9)

Donde un valor de 98.85 muestra que los datos experimentales pueden ser descritos, con un 95% de nivel de confianza por el modelo de remoción de fenol de la ecuación (IV.9)

La **tabla IV.15** muestra los efectos estimados para la remoción de fenol. También muestra el error estándar que se asocia al valor estimado. El gráfico de la **figura IV.21**. (gráfica de Pareto) muestra los resultados en orden decreciente de significancia para el proceso estudiado. La línea en el gráfico de Pareto indica el límite de valor del efecto estandarizado, a partir del cual, el factor o interacción se considera estadísticamente significativa.

Tabla IV.16. Efectos estimados para la remoción de fenol

Factor	Estimado	Error Estándar
Promedio	10.5	3.6
A:pH	-40.8	2.5
B:H ₂ O ₂	16.5	2.5
C:Tiempo	4.3	2.5
D:Relación	26.0	2.5
AA+BB+CC+DD	36.0	7.6
AB	-9.3	2.5
AC	-2.0	2.5
AD	-16.8	2.5
BC	4.3	2.5
BD	13.5	2.5
CD	1.3	2.5

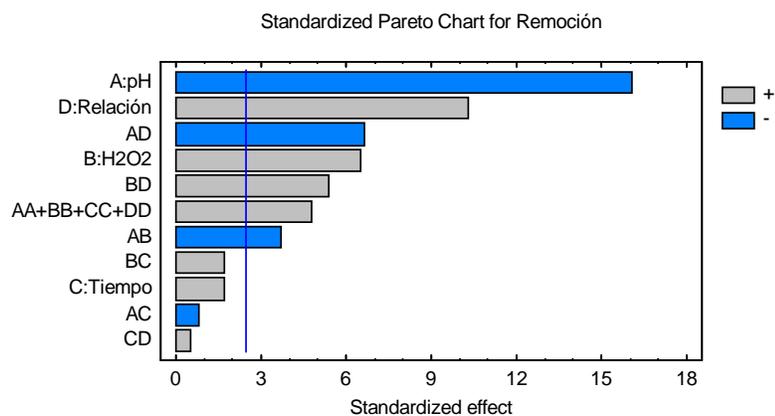


Fig. IV.21. Factores de influencia significativa para la remoción de fenol por la reacción de Fenton con H₂O₂/Escoria de cobre

De acuerdo a la **tabla IV.16.**, 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.

Por ello los factores cuyos altos valores afectan negativamente al proceso son en primer lugar el (A) pH. El aumento en una unidad de pH afecta significativamente al proceso provocando la disminución drástica de la eficiencia de oxidación de fenol. Por lo que se espera que de manera contraria, la disminución del valor de pH en una unidad mejore sustancialmente la eficiencia de degradación de fenol. Si el valor más alto de pH fue 8, y el más bajo fue de 4, entonces aquellos cercanos a 4 presentarán mejor eficiencia en el proceso de oxidación de fenol. La reacción de catálisis para descomponer peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo, en particular la reacción de Fenton homogéneo, es eficiente a pH ácidos de 2.8 a 4 (Lipczynska-Kochani et al., 1995). Además la baja eficiencia de la reacción de Fenton en medio alcalino se debe a la transición de hierro para formar el ión ferroso hidratado hasta una especie férrica coloidal que descompone catalíticamente al H_2O_2 sin formar radicales hidroxilo (Esplugas *et al.*, 2002). Por lo que se apoya de nueva cuenta la teoría de que la catálisis se lleva a cabo fundamentalmente en fase homogénea.

El factor $D=Fe_{ESCORIA}/H_2O_2$ tiene su importancia en el procesos o sistema en que a mayores relaciones de $Fe_{ESCORIA}$ por unidad de H_2O_2 , aumenta la cantidad de $Fe_{ESCORIA}$ en proporción al H_2O_2 , y por lo tanto aumenta el metal catalizador del proceso de oxidación de fenol favoreciendo la eficiencia del sistema.

El factor $B=H_2O_2$ tiene su importancia en el proceso en que a mayores cantidades de peróxido de hidrógeno disponibles, por ser el reactivo oxidante, mayor será la eficiencia en el proceso de oxidación de fenol.

La interacción que muestra la tabla IV.16. $AA+BB+CC+DD$, está relacionada con el punto central, pero no es posible darle una interpretación real, valiosa.

Puesto que hay una apreciable interacción entre $[AD; A=pH D=Fe_{ESCORIA}/H_2O_2]$; $[BD; B=[H_2O_2] D=Fe_{ESCORIA}/H_2O_2]$; y $[AB; A=pH, B=[H_2O_2]]$, los efectos de estos deben considerarse conjuntamente.

Evidentemente que bajar el valor de pH motiva a una mejora en la eficiencia del proceso. La interacción entre el pH y la $[H_2O_2]$ ocurre cuando al disminuir el pH a

valores de 4, la reacción de descomposición de peróxido de hidrogeno a radicales hidroxilo catalizada por un metal de transición, se ve favorecida. También la interacción del pH y la relación $Fe_{\text{ESCORIA}}:H_2O_2$, ocurre cuando a pH ácido, la escoria lixivía mayores cantidades de Fe que a su vez catalizan la reacción.

El proceso o sistema escoria de cobre/ H_2O_2 , responde positivamente al incremento de los factores de la relación $Fe_{\text{ESCORIA}}/H_2O_2$, $[H_2O_2]$ y tiempo. Por lo que un incremento en estos factores afecta de manera positiva a la remoción de fenol.

Analizando el gráfico de la **figura IV.21**, se puede decir que el primero factor que afecta significativamente al proceso es el pH. Comparando las barras de los factores A, D y B podemos deducir que: bajar en una unidad al pH tiene más del doble de efecto en la eficiencia de degradación de fenol, comparativamente que si se aumentara 1 unidad en la relación $Fe_{\text{ESCORIA}}/H_2O_2$. Y que bajar una unidad al pH tiene más de dos veces y medio el efecto en la eficiencia que aumentar una unidad de $[H_2O_2]$.

La variación en los valores del factor C= tiempo, dentro del intervalo manejado no tiene ningún efecto en los demás factores A, B y C. Por ello las interacciones BC, AC y CD, están por debajo de la línea límite para el factor del efecto estandarizado. Esto es debido a que el tiempo mínimo de reacción es suficiente para alcanzar el 100% de eficiencia en la degradación de fenol.

Dada la importancia del pH en el proceso o sistema, es indispensable utilizar un pH bajo ($pH < 4$). En un estudio posterior, sería importante estudiar el proceso dentro del intervalo de 2 a 4 para conocer el valor al cual el proceso alcanza su valor óptimo.

En resumen, la eficiencia del sistema depende del control del pH y del control de la relación $Fe_{\text{ESCORIA}}/H_2O_2$, por lo que en estudios posteriores vale la pena hacer énfasis en el análisis de estos factores.

IV.3.3.2. Aproximación a la optimización de la eficiencia del proceso

Se realizó una aproximación a la optimización múltiple de los factores de respuesta, maximizando la respuesta de remoción de fenol. En la **tabla IV.17** se puede observar los valores naturales para la respuesta optimizada o porcentaje de oxidación de fenol.

Tabla IV.17. Valores naturales óptimos calculados de las variables relacionadas con el valor residual de cuatro factores de respuesta del proceso de oxidación de fenol con escoria de cobre y peróxido de hidrógeno

Factor	Bajo	Alto	Valor óptimo	Factor de Respuesta	Valor residual óptimo
pH	4.0	8.0	4.0	Remoción	95.75
H ₂ O ₂	76.0	224.0	224.0	Consumido	91.187
Tiempo	76.0	224.0	224.0	Cu lix	3.52694
Relación	-4.0 ^a	4.0 ^b	4.0 ^c	Fe lix	0.687

^a Se refiere a 1 mg de Fe_{ESCORIA} por 4 mg de H₂O₂

^b Se refiere a 1mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

^c Se refiere a 4 mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

Las **Figuras IV.22. y IV.23.** muestran la superficie de respuesta aproximándose a la optimización de la remoción de fenol. Se muestran los casos para los factores estadísticamente significativos.

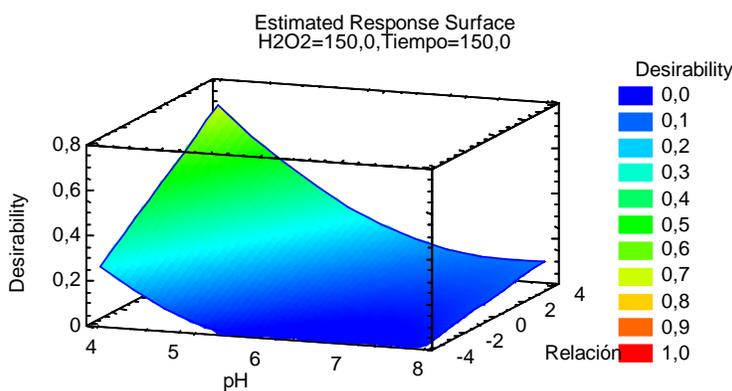


Fig. IV.22. Superficie de respuesta de los dos factores estadísticamente más significativos (pH y Relación másica de Fe : escoria) y manteniendo el valor medio de dosis de peróxido de hidrógeno y tiempo de reacción

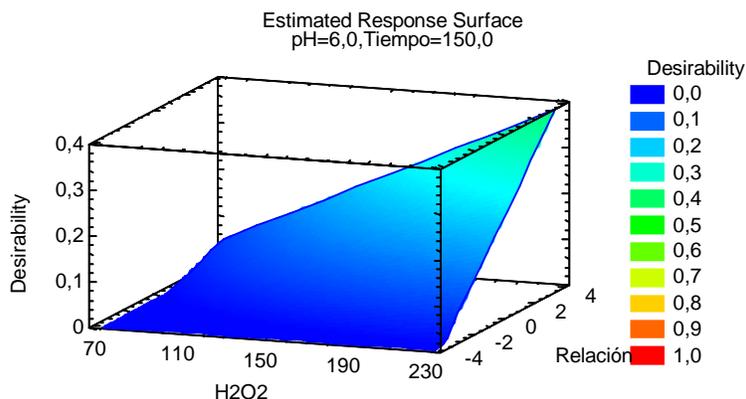


Fig.IV.23. Superficie de respuesta de los dos factores estadísticamente más significativos (H_2O_2 y Relación mísica de Fe : escoria) y manteniendo el valor medio de pH de hidrógeno y tiempo de reacción

Analizando el gráfico de la **figura IV.23.** se observa que la superficie de respuesta para ambos gráficos no alcanza un valor máximo parecido a un “chipote” o montaña. Esto se debe a que los valores de pH y la relación no se evaluaron dentro del intervalo de valores donde cae el óptimo. El estudio, que fue realizado de manera exploratoria, es muy valioso para observa la tendencia de los valores óptimos.

Primero se observa que valores ácidos de pH favorecen la remoción de fenol, mientras que con valores alcalinos, la reacción de oxidación de fenol, alcanza remociones bajas. Convendría evaluar en un intervalo de pH=4 a 2.

La relación mísica que muestra mejores resultados según el gráfico de las **figuras IV.22. y IV.23.**, se encuentra en 4 partes de $Fe_{ESCORIA}$ por 1 parte de H_2O_2 , para el caso de una solución de fenol 50mg/L. Es notorio que no se alcanza la relación óptima para el sistema.

La concentración de $[H_2O_2]$ utilizada a dosis cercanas a 224 mg/L, es suficiente para oxidar el fenol en su totalidad, pero la dosis de 76 mg/L es insuficiente para completar la oxidación. Esto se debe a que la anterior dosis es menor a la estequiométrica requerida para oxidar el fenol, según lo reportado en la metodología (III.3.2).

El tiempo de reacción, como ya se ha mencionado, fue suficiente en todos los casos para completar la reacción por lo que convendría realizar la evaluación de este factor a tiempos menores de 76 minutos, por ejemplo en el intervalo de 20 a 80 minutos.

En resumen, la capacidad del sistema escorias de cobre/ H_2O_2 para degradar eficientemente al fenol es muy alta y por ello conviene continuar con el estudio de la optimización de los factores de influencia significativa como pH y la relación $Fe_{ESOCRIA}/H_2O_2$.

Por último, el uso de las escorias, subproducto de la industria minera, en lugar de utilizar sales comerciales, que convencionalmente se utilizan en la reacción de Fenton, es un punto favorable para este estudio que prueba el uso del sistema catalítico para descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo utilizando escorias de la industria del cobre. Lo anterior, permitiría aumentar su factibilidad técnico-económica.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Las conclusiones del trabajo fueron divididas en dos partes: en primer lugar se presentan las conclusiones sobre la factibilidad de las escorias para su aprovechamiento como adsorbentes y, en segundo lugar, se describen las conclusiones sobre la factibilidad de las escorias como catalizadores para favorecer la descomposición de peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo y degradar fenol en soluciones sintéticas. Para la escoria con mejor desempeño en la oxidación de fenol, se presentan las conclusiones sobre la aproximación a la optimización de las cuatro principales variables o factores de influencia del proceso. Finalmente, se recomienda realizar algunas actividades para elaborar conclusiones más completas y definitivas en este estudio.

Factibilidad de las escorias como adsorbente

En este trabajo se determinó que las seis escorias estudiadas (cinco de hierro y una de cobre), presentaron una baja factibilidad técnica para ser aprovechadas como adsorbentes de fenol. Donde la escoria CU y ND, presentaron las mejores capacidades de adsorción. Esto se puede afirmar en base a los siguientes resultados experimentales:

- En las pruebas de difracción de rayos X de las escorias, se determinaron que la composición de las escorias podría favorecer el proceso de adsorción, al poseer estructuras cristalinas de aluminio y silicio en la superficie y seno de la escoria, mismas que son afines a compuestos orgánicos.
- El área de las escorias, fue muy baja, por consecuencia también fue baja el área de contacto para el proceso de adsorción.
- Las constantes de la isoterma de adsorción de Freundlich y las capacidades de adsorción de las escorias para remover fenol fueron muy bajas, respecto a datos reportados con otros adsorbentes.

Factibilidad de las escorias como catalizadores

En este trabajo se comprueba de las seis escorias estudiadas (cinco de hierro y una de cobre), las escorias de CR (64%) y CU (98%) tienen la propiedad de actuar como catalizadores aceptables (>60% eficiencia) y descomponer peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo para degradar al fenol en una solución sintética.

La escoria de cobre con clave CU proveniente del proceso de Alto horno, presentó una alta factibilidad técnica de ser aprovechada como catalizador. Esto se puede aseverar apoyándose en los siguientes resultados experimentales:

- Los contenidos de hierro y de cobre de la escoria de cobre fueron altos, por lo tanto, su potencial para catalizar la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo también fue alto.
- La presenta una buena distribución del metal Fe en la superficie de los granos y entre los granos de la misma muestra favorece su capacidad como catalizador. El Fe y Cu lixiviados, desempeñaron el papel principal de metales catalíticos, ocurriendo la reacción principalmente en fase homogénea.
- Los resultados preliminares de oxidación de fenol permitieron determinar que el mejor porcentaje de degradación (98.53%) fue obtenido con la escoria de cobre (fenol 50 mg/L, 1:10, Fe:H₂O₂, 201.14 mg H₂O₂, 27.85 mg Fe, 150 min). Como consecuencia, la aproximación a la optimización de este proceso se realizó aplicando solamente esta escoria.

Aproximación a la optimización de las variables del proceso de oxidación de fenol con escorias de cobre

Los valores próximos a la optimización del sistema con escoria de cobre/H₂O₂, para la máxima oxidación de fenol calculada (95.75%), con escoria de cobre y peróxido de hidrógeno, fueron las siguientes: pH=4, Tiempo=224 min, [H₂O₂]= 224 mg/Lmg/L, relación másica Fe_{ESCORIA}:H₂O₂ = 4 a 1. Es conveniente seguir optimizando el sistema partiendo de las siguientes aseveraciones.

- La optimización de la eficiencia del sistema depende del control de dos factores principales: pH y la relación $Fe_{ESCORIA}/H_2O_2$. La disminución del pH es indispensable para aumentar la eficiencia del sistema pudiéndose utilizar a pH=4 como el mayor valor en futuras investigaciones.
- El aumento de la relación $Fe_{ESCORIA}/H_2O_2$ es deseable para la optimización de la eficiencia del sistema.
- El tiempo de reacción evaluado en futuras pruebas debe ser menor a 76 minutos.
- La cantidad de $[H_2O_2]$ utilizado es suficiente para oxidar al fenol y el valor de 224 mg/L puede ser utilizado como punto central en futuras investigaciones.
- Es necesario platear un nuevo diseño de experimento basándose en la experiencia experimental de la presente tesis.

De manera adicional se determinó lo siguiente:

- En términos de la actividad catalítica, el sistema escoria de cobre/ H_2O_2 , presenta capacidades dentro de las actividades reportadas para los POA's donde el orden que guarda es el siguiente: *Fenton Homo.* > *Esc/ H_2O_2* > *Fenton Hetero.* > *$O_3/H_2O_2/UV$* > *O_3/H_2O_2* > *Fotocatálisis* > *O_3* .
- El catecol fue el único subproducto de la degradación de fenol que fue identificado.
- La cantidad de Cu lixiviado fue < 5 mg/L, por lo que la descarga de este efluente es factible según la NOM-001-1996 que estipula un límite superior de descarga en ríos del ión metálico cobre de >6 mg/L.

Recomendaciones

La capacidad del sistema escorias de cobre/ H_2O_2 para degradar eficientemente al fenol es muy alta y por ello conviene continuar con el estudio de la optimización de los factores de influencia significativa como pH y la relación $Fe_{ESCORIA}/H_2O_2$.

Es recomendable acoplar el sistema de escorias de cobre/ H_2O_2 con luz UV o ultrasonido para mejorar la eficiencia del sistema.

Adicionalmente se recomienda que en pruebas posteriores de oxidación se dosifique al peróxido de hidrógeno a lo largo del tiempo de la experimentación, para hacer más eficiente el proceso.

Por último se recomienda realizar una prueba de biodegradabilidad inmediata del efluente del proceso probado en las condiciones más favorables, para conocer el cambio en la biodegradabilidad por efecto del tratamiento. Se recomienda realizar pruebas de degradación de fenol utilizando el sistema Escoria/H₂O₂/UV, para aumentar la degradación de fenol.

REFERENCIAS

- 1) Ali I., Gupta V. K. (2006). Adsorbents for Water Treatment: Development of Low-Cost Alternatives to Carbon. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Editorial Taylor & Francis. Segunda Edición. Ciudad de New York: (149 – 184).
- 2) Altunlu M., Yapar S. (2007). Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites. *Coll. Sur. A: Phy. and Eng. Asp.*, **306**(1-3):88-94.
- 3) Arias-Moreno A. (2008). 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.
- 4) Barb W., Baxendale J., George P., Hargrave K. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. *Trans. Far. Soc.* **47**: 462-500.
- 5) Ballester A., Sancho J., Verdeja L. F. (2003). Metalurgia extractiva: Procesos de obtención. vol II. Editorial Síntesis. España.
- 6) Bhatnagar A., Jain A.K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from waste water. *Jour. Coll. Inter. Sci.* **281**:49-55.
- 7) Bishop W.G., Stern G. Fleischmann M., Marshall L. S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters. *I & EC Pro. Des. Devel.* **7**:1.
- 8) Boyano A., Lázaro M.J., Cristiani C., Maldonado-Hodar F.J., Forzatti P., Moliner R. (2009). A comparative study of V₂O₅/AC and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Chem. Eng. J.* **149**: 173-182.
- 9) Box G. E. P., Hunter W.G., Hunter J.S. (2002). Estadística para investigadores. Introducción al diseño experimental, análisis de datos y construcción de modelos. Editorial Reverté. México.
- 10) Cha W., Kim J., Choi H. (2006). Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. *Wat. Res.* **40**: 1034-1042.
- 11) CANACERO. (2008). Cámara Nacional de la Industria del Hierro y el Acero en México.
- 12) CANACERO. (2006). Anuario estadístico de la industria siderúrgica mexicana 1999-2004.
- 13) CANACERO-SEMARNAT. 2006.
<http://www.cmic.org/mnsectores/Agua/Semarnat/canacero/ESCORIAS2006.pdf>
- 14) Chamorro E., Marco A., Esplugas S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.* **35** (4): 1047-1051.
- 15) Chan-Li H., Yao-Hui H., Cheng-Chien W., Chuh-Yung C. (2006). Photoassisted fenton degradation on nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **245**: 78-86.
- 16) Chi-Jen Chung, Chung-Chien Chiang, Chang-Hsiung Chen, Ching-Hung Hsiao, Hsin-I Lin, Ping-Yen Hsieh, Ju-Liang He. (2008). Photocatalytic TiO₂ on copper alloy for antimicrobial purposes. *App. Cat. B: Env.* **85** (1-2): 103-108.
- 17) Chou S., Huang C. (2006). Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor. *Chem.* **39**(12): 1997-1999.
- 18) Chun He, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. (2002). Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. *Chem. J. Int.* **4**(1): 56.
- 19) Chyow-San C., Chiung-Fen C., Chang-Tang C., Je-Lueng S., Yi-Hung C. (2006). Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chem.* **62**(5): 788-795.
- 20) Chyow-San C. (2007). Application of steel waste with UV/H₂O₂ to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution. *Sep. Pur. Tech.* **55**(1): 110-116.
- 21) Convenio de concertación SEMARNAT-CANACERO CVSC-ITN 02-2003; Manejo de escorias.
- 22) Demetrio S., Ahumada J., Duran A., Mast E., Rojas U., Sanhueza J., Reyes P., Morales E. (2000). Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. *JOM, Environmental case studies, technical articles.*
- 23) Dimitrova S. (2002). Use of granular slag columns for lead removal. *Wat. Res.* **36**: 4001-4008.

- 24) Dimitrova S. V. (1996). Metal sorption on blast-furnace slag, *Wat. Res.* **30**(1): 228-232.
- 25) Dimitrova P. G., Mehandjiev D. R. (1994). Active Surface of γ -Al₂O₃-Supported Co₃O₄, *J. of Cat.* **145**(2): 356-363.
- 26) Dimitrova P. G., Mehandjiev D. R. (2000). Interacción of blast-furnace with heavy metals ions in water solutions. *Wat. Res.* **43**(6): 1957-1961.
- 27) Dinesh M., Pittman C. Jr. (2006). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *J. Haz. Mat.* **142**: 1-53.
- 28) Entezari y Petrier C. (2004). A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-biodegradation of phenol. *App. Cat. B: Env.* **53**: 257-263.
- 29) Esplugas S., Jiménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Wat. Res.* **36**: 1034-1042.
- 30) Farias J., Albizzati E.D., Alfano M. O. (2009). Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid: Combined effects of temperature and iron concentration. *Cat. Tod.* **144**(1-2): 117-123.
- 31) Feng J., Hu X., Yue P. L., Zhu H. Y., Lu G. Q. (2003). A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of orange II. *Chem. Eng. Sci.* **58**: 679-685.
- 32) Feng J., Xijun Hu, Po Lock Yue, Zhu H. Y., Gao Q. L. (2003). Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Wat. Res.* **37**(15): 3776-3784.
- 33) Fierro V. Torné-Fernández, A., Celzard, D. (2007). Montané Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid *J. Haz. Mat.* **149**(1): 126-133.
- 34) Førland G. M., Blokhuis A. M. (2007). Adsorption of phenol and benzyl alcohol onto surfactant modified silica. *J. Coll. Int. Sci.* **310**: 431-435.
- 35) Gilchrist J. D. (1985). *Extraction Metallurgy*. Tercera Edición. Editorial Pergamon. United Kindom.
- 36) Gorai, Premchand J. R. K. (2003). Characteristics and utilization of copper slag—a review, *Res., Conser. and Rec.* **39**(4): 299-313.
- 37) Gumy D., Fernández-Ibañez P., Malato S., Pulgarin C., Enea O., Kiw J. (2005). Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. *Cat. T.*, **101**(3-4): 375-385.
- 38) Gupta V.K., Suhas I. A., Mohan D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbent. *J. Coll. Int. Sci.* **265**(2): 257-264.
- 39) Habashi F. (1989). *Principles of extractive metallurgy: pirometallurgy*. Editorial Gordon and Breach Science Publisher. vol 3. Coudad Inglaterra.
- 40) Higgins R. A. (1967). *Ingeniería Metalúrgica, Tomo I Metalurgia Física Aplicada*. Editorial Continental. Tercera Edición. Ciudad de México.
- 41) Huang J., Xing L., Wang H., Li G., Wu S., Wu T., Kan Q. (2006). Tertiary butylation of phenol over hexagonal p6mm mesoporous aluminosilicates with enhanced acidity. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **259**(1-2): 84-90.
- 42) Hubbard A. T. (2004). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Update Supplement. Editorial CRC Press.
- 43) Institut für Baustoff- Forschung e.VIB. (2000). Research association for Iron and Steel Slag.
- 44) IUPAC. (1972). *Manual os Symbols and Terminology*. Appendix 2. Pt. 1. *Colloid and Surface Chemistry Pure Appl. Chem.* 31: 578.
- 45) Izquierdo J. F., Izquierdo Torres J. F. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Universidad de Barcelona. Editorial Illustrated. Publicado por Edicions Universitat Barcelona Barcelona. España.
- 46) Jain A. K., Gupta V. K., Bhatnagar A., Suhas. (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, *J. Haz. Mat.* **101**(1): 31-42.
- 47) Kambham K., Sangameswaran S., Datar S.R., Kura B. (2007). Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting, *J. Clean. Prod.* **15**(5): 465-473.

- 48) Kamble S. P., Mangrulkar P. A., Bansiwala A. K., Rayalu S. S. (2007). Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. *Chem. Eng. J.* **138**(1-3): 73-83.
- 49) Kennedy L. J., Vijaya J. J., Kayalvizhi K., Sekaran G. (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. *Chem. Eng. Jour.* **132**(1-3): 279-287.
- 50) Kim J. K., Martínez F., Metcalfe I. S. (2007). The Beneficial Role of Use of Ultrasound in Heterogeneous Fenton – like System over Supported Copper Catalysts for Degradation of p-chlorophenol. *Cat. T.* **124**: 224–231.
- 51) Kim J.K., Metcalf I.S. (2007). Investigation of the degradation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts. *Chem.* **69**: 689-696.
- 52) Koninberg J.C., Asbeck B.S., Faassen van E., Wiegman L.J.J.M., Hattum van J., Berge Henegouwen van G.P., Marx J.J.M.(1994). Copper, zinc-superoxide dismutase and hydrogen peroxide: A hydroxyl radical generation system. *Clin. Chim. Acta.* **230** (1): 51-61.
- 53) Kostura B., Kulveitová H., Leško J. (2005). Blast furnace slag as sorbents of phosphate from water solutions. *Wat. Res.* **39**(9): 1795-1802.
- 54) Kovačios I. D., Paraskeva C. A., Koutsoukos P. G., Payatakes A. Ch. (2006). Adsorption of atrazine on soils: Model study. *J. Coll. Int. Sci.* **299**(1): 88-94.
- 55) Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, part I. *J. Am. Chem. Soc.* **38**: 2221-2295.
- 56) Lee S., Oh J., Park Y. (2006). Degradation of phenol with Fenton-like treatment by using heterogeneous catalyst (modified iron oxide) and hydrogen peroxide. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **27**: 489-495.
- 57) Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. (2009). Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Haz. Mat.* **162**(2-3): 588-606.
- 58) Lipczynska-Kochani E., Sprah G., Harms S. (1995). Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chem.*, **30**(1): 9-20.
- 59) Lua A. C., Jiaa Q. (2009). Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed. *Chem. Eng. J.* En imprenta.
- 60) Manahan S. E. (1993). *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Editorial Lewis Publisher. EEUUA.
- 61) Mann R., Bravo, H. (1993). Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. *Wat. Sci. Tech.* **27**(1): 107-113.
- 62) Martínez E.C. y López G.D. (2000). Tratamiento Químico de contaminantes orgánicos el proceso Fenton. INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional, ciudad Santa Fe, Argentina.
- 63) Martínez de la Cuesta P. J. y Martínez E. R. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química*. Editorial Pearson Prentice Hall. España.
- 64) Montgomery D. C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Editorial Limusa Wiley. México.
- 65) *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. (2001). John Wiley & Sons; 13 Edición. Ciudad N.J.
- 66) Mantzayinos D. (2003). Removal of cinnamic acid derivatives from aqueous effluents by fenton and fenton-like processes as an alternative to direct biological treatment. *Wat., Air, Soil Poll.* **3**: 211–221.
- 67) Morral F.R., Jimeno E., Molera P. (1982). *Metalurgia General*. Editorial Reverté. Ciudad España. Capitulo 2.
- 68) Mukherjee S., Kumar S., Misra A. K., Fan M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem. Eng. J.* **129**(1-3): 133-142.
- 69) National Institute of Standards and Technology Gaithersburg (NIST). (2005). Maryland, EEUUAA Congreso Internacional ACI- IBRACON. 25-27 abril. Sao Paulo, Brazil.
- 70) Nippon Slag Association, NSA. (2005), <http://www.slg.jp/e/index.htm>.

- 71) Norma Oficial Mexicana. NOM-054-ECOL-1993. Que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la norma oficial mexicana. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.
- 72) Norma Oficial Mexicana. NOM-052-SEMARNAT-1993. Características de los residuos peligrosos, límites de un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.
- 73) Norma Oficial Mexicana. NOM-001-1996. Que establece los 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.
- 74) Noorjahan M., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Panda L. (2005). Immobilized Fe (III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *App. Cat. B: Env.* **57**(4): 291-298.
- 75) Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A. M. (1999). Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Proc.* **36**(5): 397-405.
- 76) Ortiz N., Pires M., Bressiani J. (2001). Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment. *W. Man. (Oxford)* **21**: 631-635.
- 77) Ozawa T., Hanaki A. (1991). The first ESR spin-trapping evidence for the formation of hydroxyl radical from the reaction of copper(II) complex with hydrogen peroxide in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (5): 330-332.
- 78) Parra S., Guasaquillo I., Enea O., Mielczarski E., Mielczarki J. Albers P., Kiwi-Minsker L., Kiwi J. (2003). 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. *J. Phy. Chem. B.* **107**(29): 7026-7035.
- 79) Pimentel M., Oturan N., Dezotti M., Oturan M. A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *App. Cat. B: Env.* **83**(1-2): 140-149.
- 80) Prato-García D., Vasquez-Medrano R., Hernandez-Esparza M. (2009). Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Sol. En.* **83**(3): 306-315.
- 81) Praus P., Turicová M., Valášková M. (2008). Study of Silver Adsorption on Montmorillonite, *J. B. Chem. Soc.* **19**(3): 549-556.
- 82) Proctor D. M., Erin C. Shay, Kurt A. Fehling, Brent L. (2002). Finley assessment of human health and reological risks posed by the uses of steel-industry slags in the environment. *Hum. Ecol. I R. Ass.* **8**(4): 681-711.
- 83) Ramakrishna KR, Viraraghavan T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.*, **36**: 189-196.
- 84) Rios-Enriquez M. Shahin N., Durán-de-Bazúa C., Lang J., Oliveros E., Bossmann S. H., Braun A. M. (2004) Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylydine using the optimal experimental design methodology. *Sol. En.* **77**(5): 491-501.
- 85) Rodríguez-Ramírez A de J. (2008). Valoración de escorias de acero como adsorbentes para remover compuestos orgánicos presentes en agua. Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM. México, D.F.
- 86) Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1999). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodologies, and applications. *Ed. Ac. Press.* **6**(25): 118-160.
- 87) Sabhi S. y Kiwi J. (2001). Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Wat. Res.*, **35**(8): 1994-2002.
- 88) Sancho J., Verdeja L. F., Ballester A. (2003). Metalurgia extractiva: Procesos de obtención. Vol II. Editorial Síntesis. España.
- 89) Satyawali Y., Balakrishna M. (2007). Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. *Biores. Tech.* **98**(14): 2629-2635.
- 90) Simkins S., Alexander M. (1984). Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density. *Appl. Env. Micro.* **47**: 1299-1306.

- 91) United States Geological Survey (2007).
http://mineral.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/index
- 92) Valdés-Curiel A. (2008) 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.
- 93) Vásquez-Rodríguez G. A., Beltrán - Hernández R. I. (2004). Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de sustancias químicas, una revisión. *INCI*. **29**(10): 568-573.
- 94) Venkatadri R., Peters R. W. (1993). Chemical Oxidation technologies: Ultra Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's reagent, an Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. *Haz. W. & Haz. Mat.* **10** (2): 107-149.
- 95) Vinay K. J., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. (2008). Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution. *J. Haz. Mat.* **156**: 156-162.
- 96) Viraraghavan T, Ramakrishna KR, Viraraghavan T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.* **36**: 189-196.
- 97) Xiao-yan L., Yu-hong C., Yu-jie F., Zhao-Ming X., Ji-Dong G. (2005). Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Wat. Res.* **39**: 1972-1981.
- 98) Xu L., Zhu L. (2007). Structures of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol. *Coll. Sur. A: Phy. Eng. Asp.* **307**(1-3): 1-6.
- 99) Xue Y., Hou H., Zhu S. (2008). Competitive adsorption of Copper (II), Cadmium (II), Lead (II) and Zinc (II) onto basic oxygen furnace slag. *J. Haz. Mat.* **152**(1): 391-401.
- 100) Yi-Ming K., Jian-Wen W., Chih-Ta W., Cheng-Hsein T. (2008). Effect of water quenching and SiO₂ addition during vitrification of fly ash. Part 1: On the crystalline characteristics of slag. *J. Haz. Mat.* **152**: 994-1001.
- 101) Yuan-Shen L. (1999). The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *W. Man.* **19**(7-8): 495-502.
- 102) Yuranova T., Mielczarski E. O., Mielczarski J., Albers P., Kiwi J. (2004). Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *App. Cat. B: Env.* **49**(1): 39-50.
- 103) Zwiebel Imre and Norman H. (1975). Adsorption and ionic exchange, Editores Zuisos, ciudad de Nueva York. American Institute of Chemical Engineers.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

PUBLICACIONES

Huanosta-Gutiérrez T., Rodríguez A., Valdés-Curiel A., García Montes de Oca L., Ramírez Zamora R.M., (2008), Utilization of iron and steel slag as adsorbents to remove Phenol and Atrazine present in water [En revision].

Huanosta-Gutiérrez T., Falcao-Dantas R., Ramírez-Zamora R.M., Esplugas S., Oxidación catalítica de fenol mediante los sistemas escoria de cobre/H₂O₂ y escoria de cobre /H₂O₂/UV: Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad aguda, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Barcelona, España- [En revisión]

CONGRESO NACIONAL

9-11 Abril, 2008, Ponencia oral- *1st IWA Mexico National Young Water Professionals Conference, Mexico City, Mexico*. -Utilization of iron and steel slag as adsorbents to remove Phenol and Atrazine present in water.

CONGRESO INTERNACIONAL

15 de Junio, 2008, Ponencia oral- *IWA Chemical Industries 2008 International Conference, Beijing, China* - Valorization of (iron and steel) slags as catalysts in the heterogeneous Fenton's reaction to remove Phenol from water.

ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN

Oxidación catalítica de fenol mediante los sistemas escoria de cobre/H₂O₂ y escoria de cobre /H₂O₂/UV: Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad aguda

T. Huanosta-Gutiérrez, R. Falcao-Dantas^a, R. Ramírez-Zamora^b, S. Esplugas^a

^aDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Barcelona, Martí i Franques, 108028 Barcelona, ESPAÑA

^bInstituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CP 04510, México D.F.

RESUMEN

Los objetivos de la estancia de investigación se dividieron en tres etapas. La primera etapa consistió en evaluar la capacidad de la escoria de cobre para fungir como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno y degradar fenol en solución sintética, utilizando los siguientes sistemas: Escoria/H₂O₂/UV, Escoria/H₂O₂, Escoria/UV y H₂O₂/UV. La segunda etapa consistió en evaluar el efecto del tratamiento de los sistemas: Escoria/H₂O₂/UV y Escoria/H₂O₂, en la biodegradabilidad (DBO₅) del efluente a diferentes tiempos. Y la última etapa consistió en evaluar el efecto del tratamiento de los sistemas: Escoria/H₂O₂/UV y Escoria/H₂O₂, en la toxicidad aguda del efluente a diferentes tiempos. El sistema experimental para la degradación de fenol consistió en un reactor de vidrio pyrex de 2 l de capacidad, proveído de un sistema de refrigeración que mantenía la temperatura constante a 25°C. La prueba se realizó en fase heterogénea poniendo en contacto 1.5 l de una solución de fenol 50 mg/L (previo ajuste de pH a 3), [H₂O₂] = 160 mg/L y 2.487 g/l de escoria cobre malla [200-325], por espacio de 224 minutos a 300 rpm. El monitoreo de los parámetros se realizó a diferentes tiempos mediante la extracción de una muestra representativa del reactor. El sistema se encontraba aislado de la luz de día por medio de papel aluminio. Para las pruebas asistidas con luz UV se utilizaron tres lámparas de 4W con una λ [350-400nm] con un máximo en 365nm y una emisión de fotones de 5.67 a 6.85 μ Einstein s⁻¹. Los parámetros monitoreados a lo largo de la reacción fueron: la concentración de fenol (HPLC), la remoción COT (%), [H₂O₂] (valoración yodométrica), el pH, Cu y Fe lixiviado (AA).

En la primera etapa, en la que se estudió la degradación de fenol en los sistemas: Escoria/H₂O₂/UV, Escoria/H₂O₂, Escoria/UV y H₂O₂/UV, se encontraron como principales resultados: que la degradación de fenol (50 mg/L) se completa a 50 min en el sistema Escoria /H₂O₂/UV y en 100 min con el sistema Escoria/H₂O₂, siendo dos veces más rápida la degradación de fenol al utilizar la luz UV a una λ [350-400 nm]. Cabe mencionar que la reacción de Fenton asistida por luz UV ha demostrado ser más eficiente a esta longitud de onda (365 nm) (Oliveros *et al.* 1999). La contribución de la degradación de fenol por parte de los sistema Escoria/UV y H₂O₂/UV no es significativa. La mineralización del fenol por efecto del sistema Escoria/H₂O₂/UV fue de 46.8% y del sistema Escoria/H₂O₂ fue de 26.6%. El mecanismo de degradación de fenol para el sistema Escoria/ H₂O₂ y Escoria/H₂O₂/UV presumiblemente es similar al

de la reacción de Fenton que es por radicales hidroxilo, por lo que es importante mantener el pH ácido. La fluctuación libre del pH a lo largo de la reacción fue de 3 a 4, por lo que siempre se trabajó a pH ácido donde se favorece la reacción de Fenton. La velocidad de consumo de peróxido es mayor para el sistema Escoria/H₂O₂/UV que para el sistema Escoria/H₂O₂, siendo coherente que el sistema que tuvo el mayor consumo de peróxido de hidrógeno fue el más eficiente. En la reacción de Fenton clásico se utilizan concentraciones típicas de Fe de 10 a 25 mg/L. En el sistema experimental la lixiviación de Cu a lo largo de la reacción no superó los 5 mg/L y la lixiviación de Fe alcanzó concentraciones de 25 mg/L para los dos sistemas evaluados: Escoria/H₂O₂ y Escoria/H₂O₂/UV.

En la segunda etapa se estudió el efecto del tratamiento de los sistemas: Escoria/H₂O₂/UV y Escoria/H₂O₂, en la biodegradabilidad (DBO₅) del efluente a diferentes tiempos, a partir de pruebas respirométricas de DBO₅ (Oxitop DBO₅ instrumentation®). Los resultados encontrados fueron que el sistema Escoria/H₂O₂/UV, resultó ser más eficiente al presentar mayores valores de biodegradabilidad a lo largo del tiempo. La biodegradabilidad de los dos sistemas evaluados (Escoria/H₂O₂, Escoria/H₂O₂/UV) decae en los primeros 10 minutos de reacción, hasta valores inferiores a < 3 mg O₂/l (DBO₅). La biodegradabilidad para ambos sistemas evaluados (Escoria/H₂O₂ – 7 mg O₂/l DBO₅, Escoria/H₂O₂/UV- 8 mg O₂/l DBO₅) resulta ser menor para el efluente al compararla con la del influente de 45 mg O₂/l DBO₅.

En la tercera etapa se estudió el efecto del tratamiento de los sistemas: Escoria/H₂O₂/UV y Escoria/H₂O₂, en la ecotoxicidad del efluente a diferentes tiempos, utilizando la prueba del decaimiento de la luminiscencia emitida por *Photobacterium phosphoreum* (Microtox®), al término de 15 minutos. Los resultados principales fueron que el efecto del tratamiento con el sistema Escoria/H₂O₂ en la ecotoxicidad es su aumento en 45 veces el valor inicial, dentro de los primeros 10 minutos de reacción y el decaimiento a 2 veces la ecotoxicidad de la solución de partida. La ecotoxicidad del efluente se asocia a la presencia de los productos primarios de degradación de fenol (catecol, p-hidroquinona, bezoquinona) para los cuales se reporta una toxicidad mayor a la del fenol (Santos *et al.*, 2004).

Referencias

Santos A., Yustos P., Quintanilla A., García-Ochoa F., (2004), Lower toxicity route in catalytic wet oxidation of phenol at basic pH by using bicarbonate media, *Applied Catalysis B: Environmental*, **53**- 38, (181-19).

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A. M., (1999), Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *Chemical Engineering and Processing*, **36**-5, (397-405).

ANEXOS

ANEXO A.I-Cálculo de la basicidad de escorias

La basicidad de las escorias puede ser calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$basicidad = \frac{CaO}{SiO_2} \text{-----Ecuación (A.1)}$$

CaO = Obtenido del análisis por XRF (%)

SiO₂= Obtenido del análisis por XRF (%)

Para el caso de la escoria A.H el cálculo sería el siguiente

$$basicidad = \frac{32.99}{39.69} = 0.83$$

A continuación se presenta la **tabla A.I** que muestra los contenidos de CaO y SiO₂ en la escoria, así como el índice de basicidad y acidez de la escoria.

Tabla A.I. Cálculo del carácter básico de las muestras de escorias de la industria de hierro, acero y cobre

Muestra	%SiO ₂	%CaO	Índice de basicidad	Carácter
A.H.	39.69	32.99	0.83	Ácida
ND	53.75	2.65	0.05	Ácida
CU	26.26	0.48	0.02	Ácida
CR	18.13	37.26	2.06	Básica
ACER	12.57	39.16	3.12	Básica
MIT	13.80	22.42	1.62	Semibásica

Donde si esta relación es mayor que 2 la escoria es básica; de 1.0 a 2.0 es semibásica y si es menor de 1.0 se considera ácida (Morral, 1982).

ANEXO A.II-Cálculo de la cantidad de escoria a adicionar de acuerdo a la relación másica Escoria/H₂O₂ y al contenido de hierro

La reacción de Fenton se realiza comúnmente con una relación másica de Fe: H₂O₂ que se encuentra entre 1:5 y 1:10 (masa/masa) (Kang y Hwang, 1999). En el caso particular de este estudio se proponen tres valores de relaciones másicas: 1 mg de Fe_{ESCORIA} por 4 mg de peróxido, 1 mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de peróxido y 4 mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de peróxido.

A partir de la cantidad de hierro presente en la escoria, determinado por la técnica de AA, se sabe que el hierro presente en la muestra es de 36.02% peso/peso. Si se considera que la cantidad de peróxido necesaria para llevar a la mineralización de 50 mg/L de fenol es de 224 mg/L, se muestra a continuación un ejemplo del cálculo de la cantidad de escoria necesaria a aplicar en la reacción.

Para la relación másica 1 a 4 Fe_{ESCORIA} :H₂O₂, para el caso de C H₂O₂ 224 mg/L

$$224 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{H}_2\text{O}_2 * \frac{1 \text{ vez Fe}}{4 \text{ veces H}_2\text{O}_2} * \frac{1 \text{ mg Escoria}}{0,3602 \text{ mg Fe}} * 0,25 \text{ l} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,0389 \text{ g}$$

Para la relación másica 1 a 4 Fe_{ESCORIA} :H₂O₂, para el caso de C H₂O₂ 224 mg/L

$$224 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{H}_2\text{O}_2 * \frac{4 \text{ veces Fe}}{1 \text{ vez H}_2\text{O}_2} * \frac{1 \text{ mg Escoria}}{0,3602 \text{ mg Fe}} * 0,25 \text{ l} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,6218 \text{ g}$$

Cabe aclarar que según el diseño de experimentos que se planea para este estudio se manejaron las dosis de C H₂O₂ 224 mg/L, 150 mg/L y 74 mg/L.

ANEXO A.III-Matriz experimental

A continuación se presenta la matriz de experimentos que se realizó por duplicado, para el estudio de la capacidad catalítica de la escoria más eficiente en la prueba preliminar.

Tabla A.III. Matriz de experimentos para la degradación de fenol mediante la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por escorias

Núm. de experimento	Valores codificados	pH	H ₂ O ₂ [mg/L]	Tiempo (min)	Relación másica de Fe ³⁺ :H ₂ O ₂
1	0,0,0,0	6	150	150	1 ^a
2	1,1,1,-1	8	224	224	0.25 ^b
3	1,1,-1,-1	8	224	76	0.25
4	-1,-1,-1,1	4	76	76	4 ^c
5	-1, 1,1,-1	4	224	224	0.25
6	-1,-1,1,1	4	76	224	4
7	-1,1,-1,1	4	224	76	4
8	1,1,1,1	8	224	224	4
9	-1,-1,-1,-1	4	76	76	0.25
10	1,-1,-1,1	8	76	76	0.25
11	-1,-1,1,-1	4	76	224	0.25
12	1,-1,1,-1	8	76	224	0.25
13	1,-1,1,1	8	76	224	4
14	-1,1,1,1	4	224	224	4
15	1,-1,-1,-1	8	76	76	0.25
16	-1,1,-1,-1	4	224	76	0.25
17	1,1,-1,1	8	224	76	4
18	0,0,0,0	6	150	150	1

^aSe refiere a 1 mg de Fe_{ESCORIA} por 4 mg de H₂O₂

^b Se refiere a 1mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

^c Se refiere a 4 mg de Fe_{ESCORIA} por 1 mg de H₂O₂

ANEXO A.IV. Resultados de las pruebas de oxidación de fenol con H₂O₂/Escoria de cobre

Tabla A.IV Resultados de las pruebas de oxidación de fenol con H₂O₂/Escoria de cobre y sus combinaciones de factores con su valor natural

FACTORES				[g/l] Esc. Teórico	EXPERIMENTOS				DUPLICADO DE EXPERIMENTOS			
pH	H ₂ O ₂ (mg/L)	Tiempo (min)	Fe:H ₂ O ₂ (masa/masa)		Eficiencia	%Consumo H ₂ O ₂	Fe lixiviado	Cu lixiviado	Eficiencia	%Consumo H ₂ O ₂	Fe lixiviado	Cu lixiviado
4	224	224	4 a 1	2.487	100	84.05	0.815	4.58	100	84.64	0.207	0.69
4	224	76	4 a 1	2.487	83	85.78	0.223	1.29	74	87.85	0.2	1.297
4	76	76	4 a 1	0.844	52	63.83	0.123	0.357	38	64.66	0.063	0.347
4	76	224	4 a 1	0.844	46	92.81	0.31	0.687	41	87.21	0.207	0.69
4	224	224	1 a 4	0.155	35	88.05	0.143	0.107	35	87.72	0.123	<0.1
4	224	76	1 a 4	0.155	29	88.78	0.1	<0.1	35	87.94	0.037	<0.1
4	224	224	1 a 4	0.155	27	66.55	<0.05	<0.1	30	64.01	0.03	<0.1
4	76	76	1 a 4	0.052	19	63.59	0.05	0.127	20	65.3	0.043	0.1
8	224	224	4 a 1	2.487	27	87.43	0.133	0.16	14	86.4	0.187	<0.1
8	224	76	4 a 1	2.487	16	85.43	0.103	<0.1	14	88.4	0.12	0.11
6	150	150	1 a 1	0.416	12	77.86	0.08	<0.1	10	82.28	0.07	<0.1
6	150	150	1 a 1	0.416	9	81.47	0.037	<0.1	6	81.98	0.06	<0.1
8	76	76	1 a 4	0.052	6	65.3	<0.05	<0.1	4	62.18	0.033	<0.1
8	76	224	1 a 4	0.052	4	60.435	<0.05	<0.1	5	60.71	0.01	<0.1
8	76	76	4 a 1	0.844	4	66.19	<0.05	<0.1	4	64.78	0.02	0.1
8	76	224	4 a 1	0.844	4	58	0.05	<0.1	5	60.97	0.1	<0.1
8	224	76	1 a 4	0.155	2	88.2	<0.05	<0.1	3	87.14	0.027	<0.1

8	224	224	1 a 4	0.155	2	83.29	<0.05	<0.1	2	87.35	0.03	<0.1
---	-----	-----	-------	-------	---	-------	-------	------	---	-------	------	------

ANEXO A.V. Curvas de calibración de fenol, catecol, p-bezoquinona, e hidroquinona en HPLC

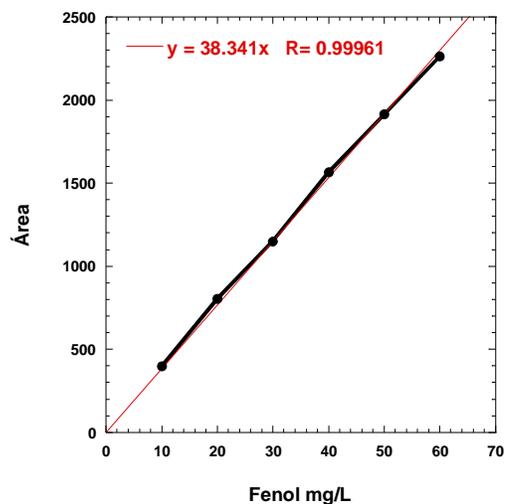


Fig.A.V.1. Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar fenol a las condiciones cromatográficas MeOH:H₂O₂ 30:70

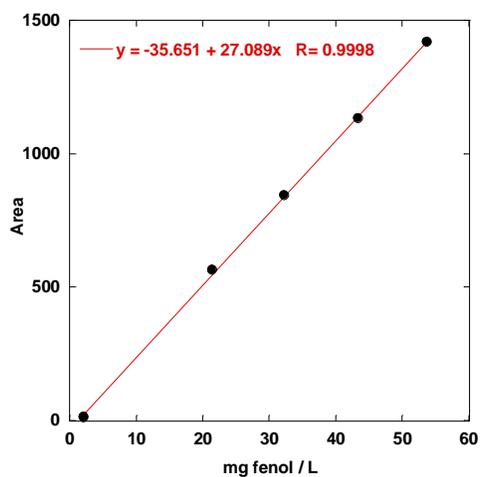


Fig.A.V.2. Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar fenol a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)

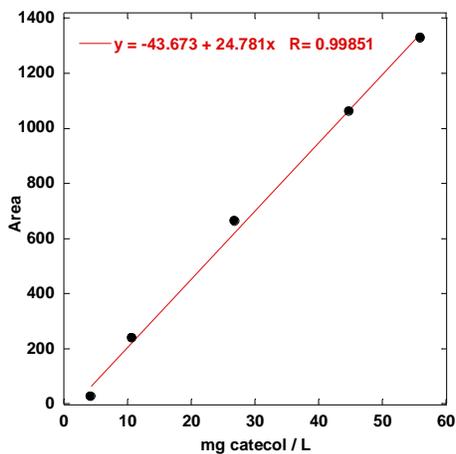


Fig.A.V.3. Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar catecol a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)

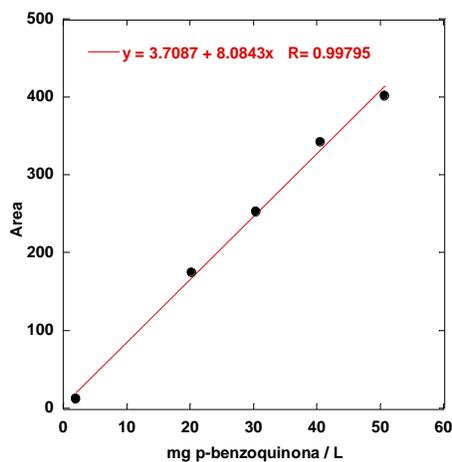


Fig.A.V.4. Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar p-benzoquinona a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)

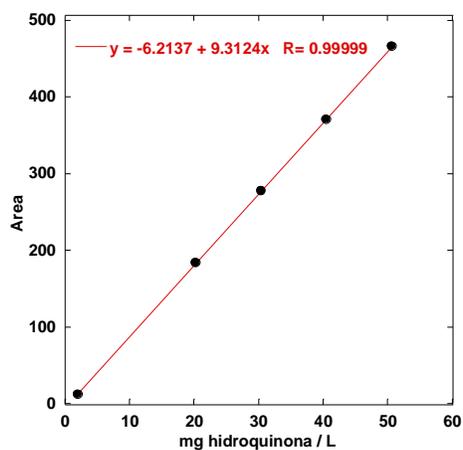


Fig.A.5. Curva de calibración de la técnica HPLC para cuantificar hidroquinona a las condiciones cromatográficas de Acetonitrilo:MeOH:Buffer fosfatos pH=3 (5:30:70)

ANEXO A.VI. Isotermas de BET para la adsorción de nitrógeno en escorias

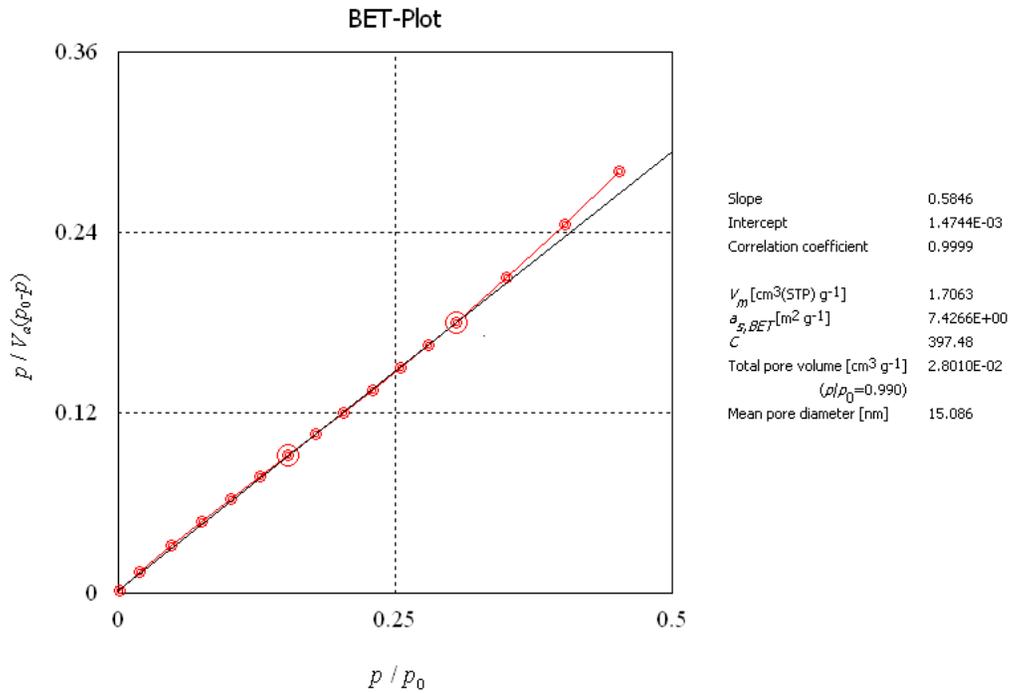


Fig.A.VI.1. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria ACER

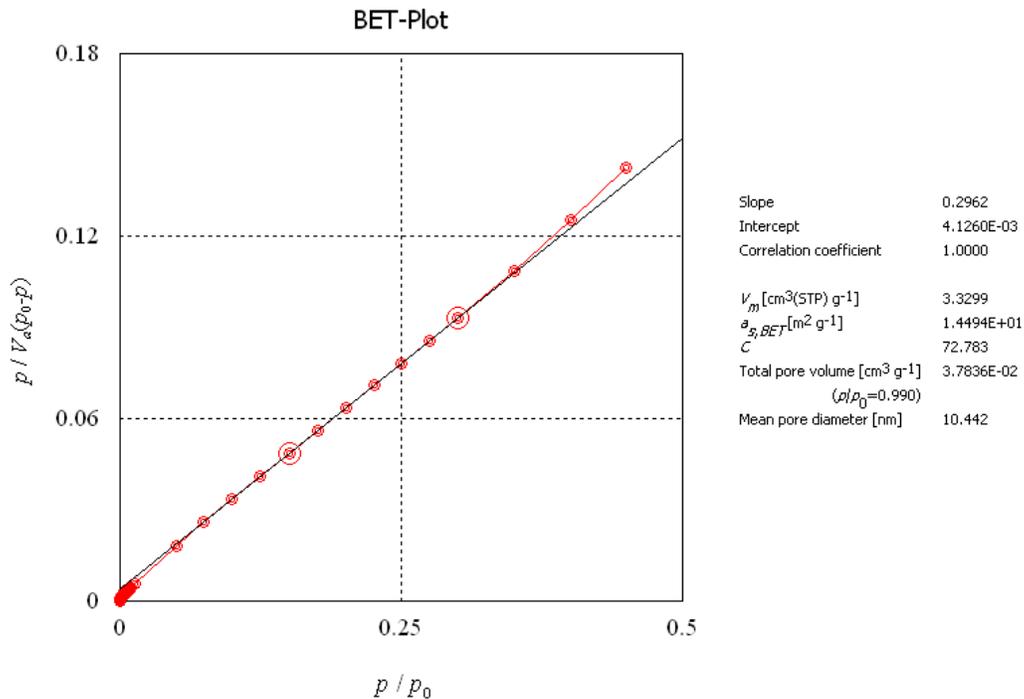


Fig.A.VI.2. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria AH

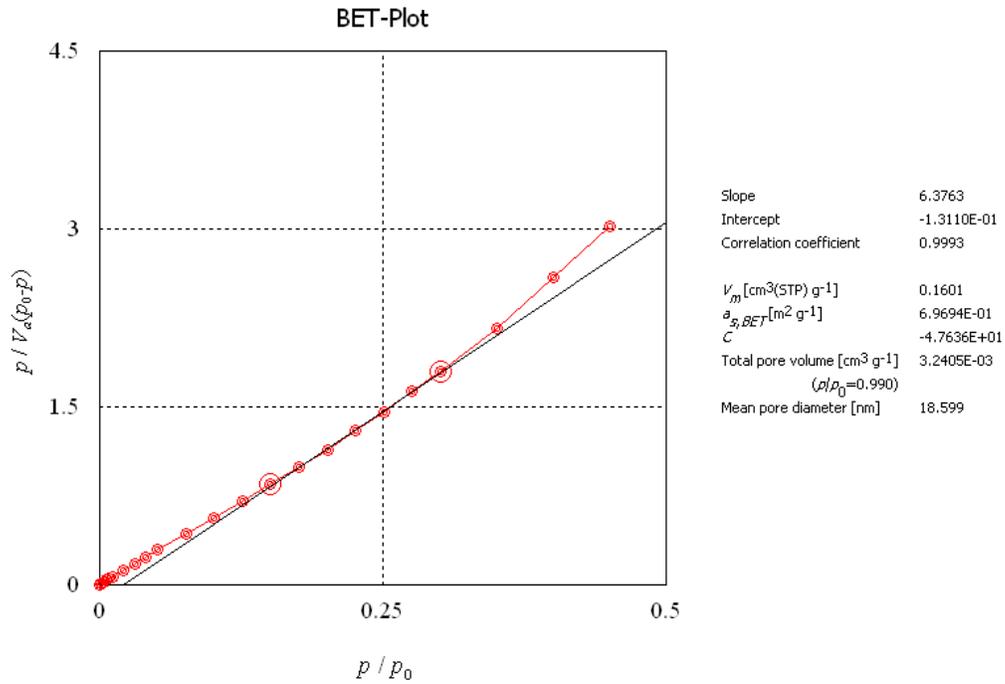


Fig.A.VI.3. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria CU

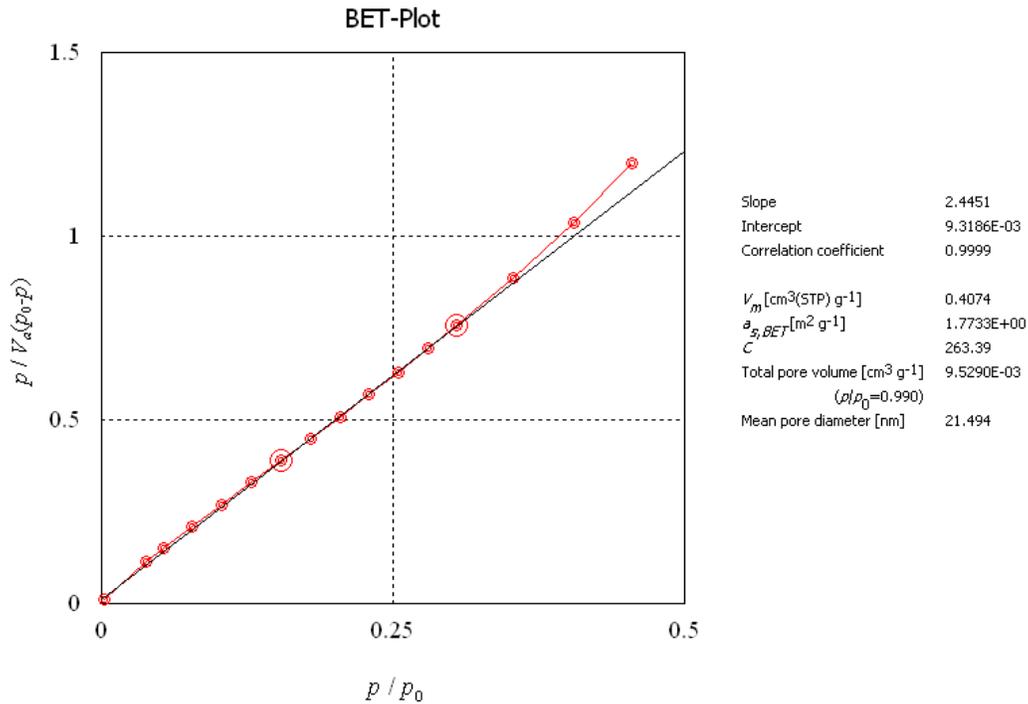


Fig.A.VI.4. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria CR

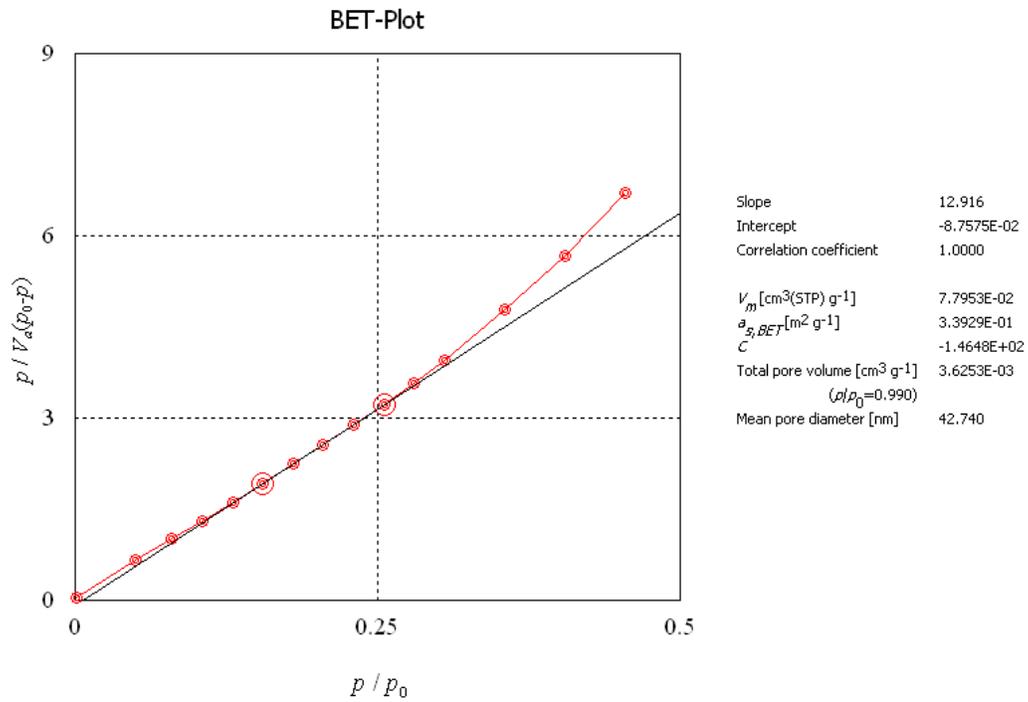


Fig. A.VI.5. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria MIT

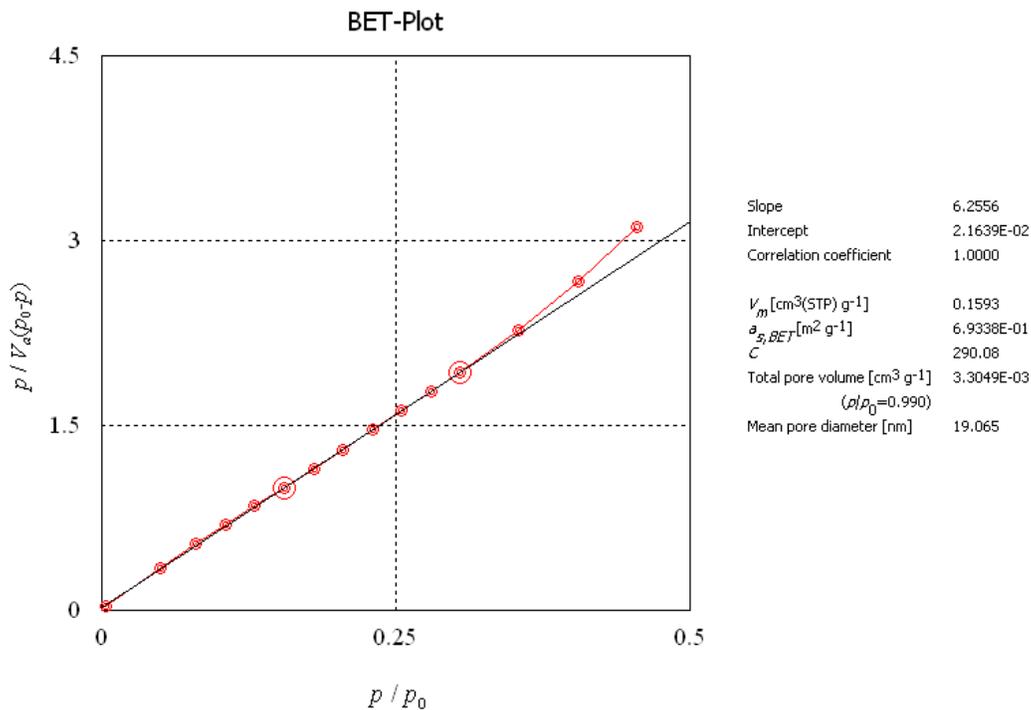


Fig.A.VI.6. Isoterma de BET para la adsorción de nitrógeno en escoria ND