

10530



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES N.
CUAUTITLÁN FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



ANÁLISIS DE ESCORIAS DE LA INDUSTRIA METALÚRGICA.
Escuelas de Estudios Superiores Cuautitlán

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

GRISelda AVILA ENRÍQUEZ

ASESORA: Q. VICTORIA O. HERNÁNDEZ PALACIOS.
COASESORA: DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO.

2002.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A



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.

PAGINACION

DISCONTINUA





UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Análisis de Escorias de la Industria Metalúrgica.

que presenta la pasante: Griselda Avila Enríquez
con número de cuenta: 9405670-3 para obtener el título de :
Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 8 de Julio de 2002

PRESIDENTE

Q.M. Cecilia González Ibarra

VOCAL

Dr. Armando Aguilar Márquez

SECRETARIO

Q. Victoria O. Hernández Palacios

PRIMER SUPLENTE M. en C. Julio Cesar Botello Pozos

SEGUNDO SUPLENTE Q. Mercedes Montemayor García

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B

Este trabajo de Tesis lo dedico *con todo mi corazón* a:

Dios,

a mis Papás,

a mis Hermanos,

a cada uno de mis Grandes Amigos,

a Toda mi Familia,

a mis sabios maestros y

sobre todo a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Porque cada uno de ustedes *son parte esencial de mi ser.*

Los quiero mucho.

GAE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Índice

Índice.	I
Introducción.	IV
Objetivos.	VII
Capítulo 1 Generalidades.	-
1. La Industria Metalúrgica.	2
1.1 Metalurgia Extractiva.	3
1.1.1 Etapa de concentración.	3
1.1.2 Reducción del mineral.	4
1.1.3 Refinación o purificación de los metales.	10
1.2 Metalurgia Adaptiva.	11
1.2.1 Formación de aleaciones.	11
2. Residuos de la Industria Metalúrgica.	13
2.1 Ejemplo de residuos generados en las Industrias Fundidoras de metales ferrosos y no ferrosos.	14
2.2 Legislación Ambiental Mexicana.	21
2.2.1 Legislación aplicada a las escorias producidas en la Industria Metalúrgica.	23
3. Disposiciones finales de las escorias.	24
Capítulo 2 Marco Teórico.	
1. Análisis cualitativo inorgánico.	29
1.1 Análisis preliminar.	29
1.2 Análisis sistemático.	31
2. Métodos Instrumentales	34
2.1 Espectroscopia Atómica.	35
2.1.1 Principios de la Absorción atómica.	36
2.1.2 Principios de la Emisión atómica.	37
2.1.3 Principios de los Rayos X.	37
2.1.4 Principios de la Fluorescencia y Fosforescencia.	38

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2	Métodos de atomización en Absorción y Emisión atómica	38
2.3	Métodos de Fluorescencia de Rayos X.	42
3.	Análisis Estadístico.	43
Capítulo 3 Desarrollo Experimental.		
1.	Origen de la muestra.	47
2.	Análisis Cualitativo.	47
2.1	Análisis Químico.	49
2.1.1	Análisis Preliminar.	49
2.1.2	Análisis Sistemático de Cationes.	50
2.2	Análisis Instrumental.	52
3.	Análisis Cuantitativo.	54
3.1	Disolución de la muestra.	56
3.1.1	Digestión ácida.	57
3.1.2	Fusión alcalina seguida de una digestión ácida.	58
3.2	Cuantificación por Absorción Atómica y Emisión de Plasma.	59
Capítulo 4 Resultados y Discusión.		
1.	Análisis Cualitativo.	64
1.1	Análisis Químico.	64
1.2	Análisis Instrumental.	68
1.3	Discusión del análisis cualitativo.	69
2.	Análisis Cuantitativo.	71
2.1	Disolución de la muestra.	71
2.2	Cuantificación por Absorción Atómica a partir de la digestión ácida con HCl/HNO ₃ .	73
2.3	Cuantificación a partir de la digestión ácida con HNO ₃ /HF/H ₂ SO ₄ .	78
2.3.1	Absorción Atómica.	78
2.3.2	Emisión de Plasma.	78
2.4.	Cuantificación por Absorción Atómica a partir de la fusión alcalina con Na ₂ O ₂ /NaOH seguida por digestión ácida con HCl 1:1.	79
2.5	Cuantificación a partir de la fusión alcalina con Na ₂ O ₂ /NaOH seguida por digestión ácida con HCl 1:1.	82

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.5.1	Absorción Atómica.	83
2.5.2	Emisión de Plasma.	83
2.6	Discusión de los resultados del Análisis Cuantitativo.	84
Capitulo 5	Conclusiones.	93
Anexo y Bibliografía		97

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

En la industria Metalúrgica, se realizan un conjunto de procedimientos y técnicas dedicadas a la extracción, elaboración y tratamiento de los metales y sus aleaciones.

En términos generales, los procedimientos y las técnicas metalúrgicas comprenden las siguientes operaciones: obtención del metal a partir de uno de sus minerales (Mena); afino o purificación del metal; preparación de aleaciones y tratamientos mecánicos, térmicos o termoquímicos para su mejor utilización.

En cada uno de sus procesos se generan residuos que según su origen y características, pueden clasificarse como peligrosos o no peligrosos según la normatividad mexicana.

Un residuo peligroso es aquel que sin importar su estado físico, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables y biológicas-infecciosas representan un peligro para el equilibrio ecológico y el ambiente y un residuo no peligroso es aquel que no representa un riesgo a la salud ni al medio ambiente. ^(1,3)

En la industria metalúrgica, uno de sus residuos que se generan en sus diversos procesos, son las escorias de fundición, las cuales dependiendo de sus componentes y propiedades, se pueden utilizar para obtener mezclas de sustitución de cemento Pórtland ^(1,4), en la producción de ladrillos, hormigones, morteros y en mezcla con asfalto ⁽⁶⁾ e inclusive las escorias básicas con alto

contenido de calcio y magnesio se pueden utilizar en la recuperación de suelos sulfatoácidos. (15)

Para determinar si una escoria es útil o no, es necesario conocer tanto su composición química, como sus características físicas y para ello es necesario realizar una serie de análisis químicos y pruebas físicas a la muestra.

En la parte química, los análisis que se llevaron a cabo son de dos tipos: el cualitativo y el cuantitativo. El primero consiste en identificar los constituyentes de los materiales o muestras y el segundo consiste en determinar la cantidad de uno o más constituyentes que se encuentra en dichos materiales y para ello se puede emplear tanto métodos químicos como instrumentales.

Algunos de los métodos instrumentales que se utilizan tanto en el análisis cualitativo y cuantitativo están relacionados con los fenómenos que se producen al interactuar la radiación electromagnética con el analito. Los métodos utilizados fueron: Absorción Atómica, Emisión de Plasma, Disparo de Emisión y Fluorescencia de Rayos X.

Una parte fundamental de la experimentación, es el tratamiento o disolución de la muestra, para ello, se probaron algunas técnicas de digestión ácida y de fusión alcalina seguida de una digestión ácida.

A partir de los resultados obtenidos del análisis cualitativo, se cuantificaron cinco metales de interés: Hierro, Manganeso, Estaño, Cobre y Cromo a través de dos métodos instrumentales como Absorción Atómica y Emisión de Plasma.

La experimentación se realizó en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana* y en la *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1*.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra lado, este trabajo es parte de un proyecto multidisciplinario en donde a partir de los resultados obtenidos y con el estudio de las propiedades intensivas de la muestra de escoria, se busca proponer un método de reuso o de reciclaje.

Además, se espera que con este trabajo se contribuya al establecimiento de las Prácticas de Laboratorio de la materia de Tratamiento y Disposición de Residuos Peligrosos del Paquete Terminal en el área Ambiental de la carrera de Química Industrial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

OBJETIVO GENERAL

- Identificar y cuantificar los metales más abundantes en una muestra de escoria de fundición, a través de métodos químicos e instrumentales.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo la identificación de los metales más abundantes en una muestra de escoria de fundición a través de tres métodos de análisis cualitativo.
- De acuerdo a los metales identificados, llevar a cabo la cuantificación de aquellos que por su importancia sean de interés, por dos métodos de cuantificación: Absorción Atómica y Emisión de Plasma.
- Realizar el análisis estadístico para comparar los diferentes tipos de disolución de la muestra y los dos métodos de cuantificación.
- Contribuir al establecimiento de las Prácticas de Laboratorio de la materia de Tratamiento y Disposición de Residuos Peligrosos del Paquete Terminal en el área de Ambiental de la carrera de Química Industrial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1

GENERALIDADES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. La Industria Metalúrgica

La Metalurgia es la ciencia y la tecnología que se utiliza para extraer metales de sus fuentes naturales o menas con el fin de darles una forma apropiada para el consumo humano y comercial. El inicio de la metalurgia se remota al primer uso de los metales nativos como el cobre y el oro por el hombre prehistórico para producir armas y utensilios. ^(3,12)

Casi todos los metales se presentan en la Naturaleza en combinaciones químicas con otros elementos en forma de compuestos llamados minerales. Estos minerales metalíferos están a su vez asociados con otros minerales. El mineral o mezcla de minerales que puede beneficiarse para el aprovechamiento de un metal se llama Mena. Algunos metales, como el cobre, el oro, el estaño, la plata y los metales del grupo del platino se presentan a veces en estado elemental o metálico y se conocen entonces con el nombre de metales nativos.

Actualmente la metalurgia se distingue en extractiva o de producción y en adaptiva o de utilización. La primera tiene por objeto extraer los metales de sus menas por diversos métodos mecánicos y químicos. La segunda se ocupa de la fusión y el trabajo de los metales y sus aleaciones, la obtención de las formas deseadas y la fabricación de esas formas para producir máquinas, utensilios y otros objetos deseados por el hombre. ⁽¹²⁾ Las etapas de ambos procesos se presentan en la Figura 1.1.

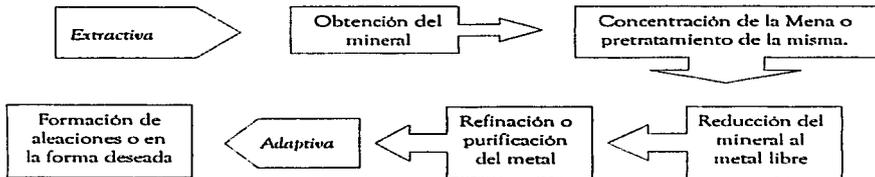


Figura 1.1 Diagrama de las etapas del proceso Metalúrgico.

1.1 METALURGIA EXTRACTIVA

1.1.1 Etapa de concentración

La preparación de los minerales es el primer paso en la producción de los metales. Se define como la separación mecánica de un mineral en dos o más productos, uno de los cuales contiene la mayor parte del componente útil llamado concentrado. Para obtener este concentrado, primero se reduce el tamaño del sólido por medio de la trituration y la molienda. ⁽¹²⁾

Esta etapa se basa en la diferencia de las propiedades físicas y fisicoquímicas de los minerales y del material indeseable que le acompaña, el cual se llama ganga. Por ejemplo, la magnetita, un mineral de hierro, se puede concentrar moviendo la Mena finamente dividida sobre una banda transportadora que pasa por una serie de imanes, es decir se aprovecha las propiedades magnéticas del hierro; otro proceso de separación es la flotación la cual se basa en las diferentes capacidades del mineral y de las partículas de la ganga para ser "humedecidas" por agua. ⁽²¹⁾

El proceso se emplea para separar minerales cuyas superficies son hidrofóbicas (no se humedecen por el agua) y hidrofílicas de la ganga. El proceso es particularmente importante para tratar procesos de menas de sulfuro. En este

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

proceso, la Mena triturada se alimenta a un tanque que contiene una mezcla de agua, aceite y detergente, donde se agita mientras se le inyecta aire. La ganga se hunde, en tanto que se forman burbujas en los minerales sulfuro recubiertos por el aceite. Las burbujas flotan entonces hacia la superficie, donde se separan los minerales. ⁽¹²⁾ La Figura 1.2 muestra el proceso de flotación.

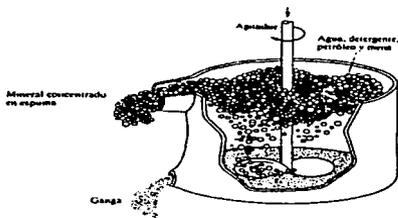


Figura 1.2 Esquema de la flotación, por medio de la cual un mineral se separa de una gran cantidad de ganga.

1.1.2 Reducción del mineral

El método que se emplea para la reducción o purificación de minerales, depende de la fuerza del enlace del ion metálico con el anión. Cuando el enlace es más fuerte, o más activo, se requiere más energía para reducir a los metales, por tanto, el proceso es más costoso.

Los metales menos activos se encuentran en estado libre y por lo tanto, no requieren reducción, algunos ejemplos son Au, Ag y Pt. ⁽²¹⁾ En la Tabla 1.1, se muestra algunos procesos de reducción para algunos iones metálicos.

Existen varios métodos para la reducción de los minerales como la pirometalurgia, hidrometalurgia, electrometalurgia, etc.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aumento de actividad de los metales ↑

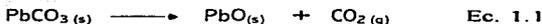
ION METÁLICO	PROCESOS DE REDUCCIÓN CARACTERÍSTICOS
Litio, Li ⁺ Potasio, K ⁺ Calcio, Ca ²⁺ Sodio, Na ⁺ Magnesio, Mg ²⁺ Aluminio, Al ³⁺	Electrólisis de la sal fundida
Manganeso, Mn ²⁺ Zinc, Zn ²⁺ Cromo, Cr ²⁺ , Cr ³⁺ Hierro, Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Reacción del óxido con coque (carbono) o monóxido de carbono (CO)
Plomo, Pb ²⁺ Cobre, Cu ²⁺ Plata, Ag ⁺ Mercurio, Hg ²⁺ Platino, Pt ²⁺ Oro, Au ⁺	El elemento se encuentra en libertad o se obtiene fácilmente por tostación del sulfuro o del óxido

Tabla 1.1 Procesos de reducción para algunos metales.

El empleo de calor para alterar o reducir al mineral se llama **pirometalurgia**. Los productos acabados de este proceso son la mata, speiss, metales o aleaciones listos para fabricación o uso, o bien metales impuros que después son refinados electrolíticamente. Las operaciones más importantes en la pirometalurgia son:

☐ **Calcínación**

Es el calentamiento de la Mena para provocar su descomposición y la eliminación de un producto volátil, el cual puede ser CO₂ o H₂O. Con frecuencia los carbonatos son calcinados para eliminar el CO₂ y formar el óxido del metal. La Ecuación 1.1 muestra esta reacción.

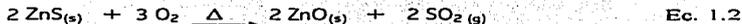


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

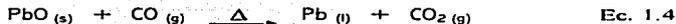
☑ Tostación

La tostación o torrefacción es la operación de calentar minerales o concentrados sin llegar a fundirlos con el fin de producir algún cambio químico o físico que facilite el tratamiento en algunas operaciones posteriores.

El tostado puede producir oxidación o reducción y estar acompañado de calcinación. Uno de los procesos, pueden ser la oxidación de menas de sulfuros en donde el metal se convierte en óxido o en metal libre, como se muestra en la Ecuación 1.2 y 1.3.



También se puede producir el metal libre cuando hay una atmósfera reductora. El monóxido de carbono proporciona esa atmósfera. ^(3,12) La Ecuación 1.4 muestra esta reacción.



☑ Sinterización o aglomeración

En este método, el material finamente dividido se aglutina formando una masa porosa celular; esta aglomeración es ideal para los altos hornos, ya que, el tamaño de partícula es más difícil que sea arrastrada por el viento fuera del horno, además la porosidad contribuye a exponer más superficie a los gases que toman parte de la reacción e impide que los materiales se apelmacen en el horno. ⁽¹²⁾

☒ Fusión

Es un proceso en el cual los materiales formados en el curso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. Con frecuencia la fusión comprende una etapa de tostado en el mismo horno. La reducción en la fusión suele hacerse con carbón o con monóxido de carbono. En este proceso se forman dos capas importantes en los hornos de fundición, el metal fundido y la escoria. El metal fundido puede consistir casi completamente de un solo metal o bien, de una solución de dos o más metales.

La escoria fundida, es el producto residual de la fusión de los minerales, consta principalmente de minerales de silicato fundidos con aluminatos, fosfatos, fluoruros y otros compuestos iónicos como constituyentes. La escoria se forma cuando el óxido de un metal básico, por ejemplo el CaO, reacciona a altas temperaturas con sílice fundido, SiO₂ ⁽³⁾, como se muestra en la Ecuación 1.5.



☒ Conversión

Es el proceso de eliminar impurezas de un metal o de un compuesto metálico en fusión mediante la inyección de aire a través del líquido. Las impurezas se transforman en compuestos gaseosos que se volatilizan y líquidos que se eliminan en forma de escorias.

La conversión tiene dos aplicaciones importantes: la conversión del arrabio en acero por oxidación de las impurezas, como el silicio y el manganeso, y además del carbono; y en segundo lugar la conversión de matas de cobre para eliminar el hierro y el azufre y un porcentaje de las impurezas secundarias usuales, que son el plomo, el arsénico, el antimonio y el selenio. Como las oxidaciones que ocurren

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en la conversión son muy exotérmicas, proporcionan el calor necesario para llevar a acabo el proceso sin la adición de combustible. ⁽¹²⁾

☐ Destilación

Es la vaporización de metales o compuestos metálicos con recuperación subsiguiente del vapor condensado en forma líquida o sólida. La destilación suele conducirse en un sistema cerrado de retortas y condensadores. El proceso de destilación se usa solamente para los metales o los compuestos metálicos que tienen puntos de ebullición relativamente bajos, como el mercurio, el cadmio y el zinc.

La operación pirometalúrgica más importante en la industria de la Siderurgia es la reducción del hierro. El hierro se presenta en muchos minerales diferentes, pero las fuentes más importantes son los minerales de óxido de hierro, hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4 . La reducción de estos óxidos se efectúa en un alto horno, como el que se muestra en la Figura 1.3. Un alto horno es esencialmente un reactor químico capaz de una operación continua. Los hornos mayores son de más de 60 m de alto y 14 m de ancho. Cuando funcionan a toda su capacidad producen hasta 10 000 toneladas de hierro al día. El alto horno se carga desde la parte superior con una mezcla de Mena de hierro, coque y piedra caliza. El coque sirve como combustible, produciendo calor a medida que se quema en la parte inferior del horno, la piedra caliza ($CaCO_3$) sirve como fuente del óxido básico para la formación de la escoria; el aire que entra al alto horno por el fondo después de un precalentamiento, es necesario para la combustión del coque.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

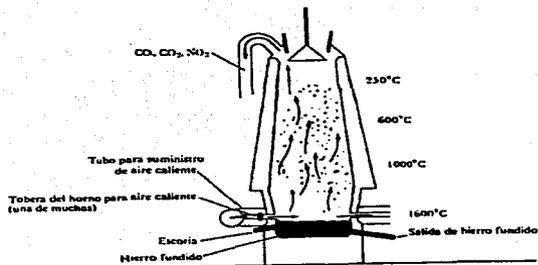


Figura 1.3 Alto horno para la reducción de Hierro.

En el horno, el oxígeno y el vapor de agua reaccionan con el carbono del coque para formar monóxido de carbono; en la parte superior del horno se calcina la piedra caliza y los óxidos de hierro son reducidos por el CO y H₂. La reducción de otros elementos que haya en la Mena se efectúa en las partes más calientes del horno, donde el carbono es el principal agente reductor.

El hierro fundido se recoge en la base del horno, este está cubierto por una capa de escoria fundida, formada por la reacción de CaO con la sílice existente en la Mena. La capa de escoria sobre el hierro fundido ayuda a protegerlo de reaccionar con el aire que entra. El hierro producido en el horno puede moldearse en lingotes sólidos o se pueden utilizar directamente en la fabricación de acero. (3,12)

Las operaciones pirometalúrgicas requieren de grandes cantidades de energía y suelen ser una fuente de contaminación atmosférica, otra forma de extraer, reducir o en ocasiones purificar los metales es mediante reacciones acuosas o también conocido como los procesos de hidrometalurgia; el más importante es la lixiviación, donde el compuesto que contiene el metal que se desea se disuelve en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

forma selectiva; entre las soluciones acuosas más comunes se encuentran los ácidos, las bases o una sal. Con frecuencia, el proceso de disolución comprende la formación de un ion complejo, el cual se precipita ya sea como el metal libre o como un compuesto iónico insoluble.

Los métodos electrolíticos que se suelen utilizar para reducir un compuesto metálico permiten obtener el metal libre o refinado, este proceso se conoce como electrometalurgia.

Los procedimientos electrometalúrgicos se pueden diferenciar de acuerdo a si comprenden la electrolisis de una sal fundida o de una solución acuosa. Los métodos electrolíticos son muy importantes para obtener los metales más activos, como el sodio, el magnesio y el aluminio en estado libre. (3)

1.1.3 Refinación o purificación de los metales

Los metales que se obtienen de los procesos de reducción casi siempre son impuros; por ello es preciso someterlos a otros procesos de purificación (refinación). Esto puede consistir en la destilación del metal cuando es más volátil que sus impurezas, también se pueden purificar electrolíticamente en donde el metal impuro es el ánodo y la muestra más pequeña de metal puro es el cátodo. Ambos se sumergen en una solución del ion metálico deseado.

La refinación por zona suele emplearse cuando se desea obtener metales de alta pureza para usarse como celdas solares y semiconductores. Un calentador de inducción se encuentra en torno a una barra de sólido impuro y se desplaza lentamente de uno a otro extremo de la misma. Al desplazarse, funde porciones de la barra que recristalizan lentamente cuando el elemento de calentamiento se aleja. La impureza no puede adaptarse al cristal con tanta facilidad como el elemento de interés, por lo que en su mayoría se desplaza a lo largo de la porción

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

fundida hasta llegar al extremo. Los pasos repetidos del elemento de calentamiento permiten obtener una barra de alta pureza. (21)

1.2 METALURGIA ADAPTIVA

1.2.1 Formación de aleaciones

La metalurgia adaptiva se ocupa de la utilización de los materiales y las aleaciones. Comprende todos los procesos relacionados con el uso de metales y objetos metálicos para el hombre. Las operaciones principales son la fundición, el tratamiento térmico, toda clase de procedimientos de conformación y fabricación y los ensayos de laboratorio con el microscopio, los rayos X y otros medios físicos.

Una aleación puede definirse como una mezcla con propiedades metálicas formadas por dos o más elementos, uno de los cuales tiene que ser un metal. Las aleaciones se hacen generalmente mezclando, fundiendo y colando la mezcla resultante, por ejemplo al acero se añaden ferroaleaciones para producir los diversos aceros de aleación. Las aleaciones suelen tener propiedades superiores que no pueden alcanzarse en los componentes metálicos. Las aleaciones se llaman binarias, ternarias, cuaternarias, etc., según el número de elementos de que se componen. Las propiedades de las aleaciones dependen en gran parte de la naturaleza y el número de fases sólidas, como soluciones sólidas, metales puros, eutécticas, euctectoides, etc.

En los tratamientos térmicos se aplican las operaciones de calentamiento y enfriamiento que se realizan en metales sólidos y aleaciones, con el fin de cambiar sus propiedades físicas. Son operaciones de tratamiento térmico el recocido, la refinación del grano, el temple y el revenido. Los cambios de las propiedades de los metales y las aleaciones provocadas por tratamiento térmico pueden derivar de la formación de una solución sólida o de la precipitación de las

fases componentes de una solución sólida. Estos cambios pueden ir o no ir acompañados por la transformación alotrópica de los cristales metálicos. ⁽¹²⁾

Los metales y las aleaciones se usan en gran variedad de formas, perfiles y tamaños. Estas se producen principalmente por vaciado y por el trabajo mecánico.

El proceso más sencillo para formar un objeto es el vaciado o fundición. Esta operación implica vaciar el metal o la aleación en un molde y dejar que solidifique en él. Los principales métodos de vaciado son el vaciado en arena, en molde permanente, el vaciado centrifugo, continuo, a cera perdida y el vaciado en matriz o a presión.

El proceso mecánico incluye el laminado, la forja, el estirado de alambre, el estirado por presión, el prensado y otros métodos mecánicos de conformación. Las propiedades metálicas de los metales trabajados son, por lo general, superiores a los de vaciado.

Los polvos metálicos, se producen por precipitación en un líquido, granulación, vaporización y condensación subsiguiente y metalización. Los metales en polvo se usan como pigmentos y para otros usos químicos variados. ^(16,21)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Residuos de la Industria Metalúrgica

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan al mundo y surge cuando, por presencia cuantitativa o cualitativa de materia o energía, se produce un desequilibrio ambiental. Es decir, es la adición de cualquier sustancia al medio ambiente, en cantidades tales, que cause efectos adversos en los seres humanos, animales, vegetales o materiales que se encuentren expuestos a dosis que sobrepasen los niveles de los que se encuentran regularmente en la naturaleza. ⁽⁹⁾

Cuando se refiere a una contaminación antropogénica, es el resultado del desfase en la relación consumo de energía y explotación de mano de obra y materias primas, bajo un esquema de desperdicio. Es una forma en donde se demuestra la ineficiencia de los sistemas de producción, en los que no se toma en cuenta el valor del sustento natural y los mecanismos de ahorro indispensables para la subsistencia de este proceso. Siendo una de las consecuencias más graves la producción de los residuos. ^(7,9)

Por definición de la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), se entiende que un residuo es cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó, es decir se entiende como el remanente del sistema productivo.

Un residuo peligroso de acuerdo a la LGEEPA, son todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas, representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente. ⁽¹³⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El problema de los residuos peligrosos, desde el punto de vista jurídico, es que todos los mecanismos de control se dan en una forma generalizada desde el esquema legal de su existencia y pocos son los mecanismos de control para evitar su generación, y casi nulos los mecanismos de ahorro y eficiencia en el sector que los genera.

2.1 EJEMPLO DE RESIDUOS GENERADOS EN LAS INDUSTRIAS FUNDIDORAS DE METALES FERROSOS Y NO FERROSOS

El presente ejemplo, es citado del texto: *Concepto de Manejo de Residuos Peligrosos para el giro de la Fundición: Manual de Minimización, Tratamiento y Disposición*⁽⁶⁾, establecida en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, dicho manual es realizado por la Comisión Ambiental Metropolitana en colaboración con la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ) y la industria emplazada en esta zona.

El manejo y minimización de los residuos industriales, se sustentan en la identificación de los puntos críticos de generación del proceso productivo y de la logística interna de la empresa; las empresas consideradas son fundidoras de metales ferrosos principalmente de hierro, acero y hierro dúctil, así como de metales no ferrosos tales como aluminio, plomo, bronce, estaño, magnesio, latón, cobre, Zamak (aleación de aluminio, zinc y manganeso) y zinc.

A continuación se describe brevemente los puntos críticos de generación de residuos y los tipos de residuos que se generan en ambos tipos de industrias.

Industria Fundidora de Metales Ferrosos

Las etapas importantes por la generación de residuos en el proceso de la fundición de metales ferrosos, son:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- La fabricación de los moldes y corazones a base de arena y diferentes aglutinantes (moldeo).
 - La fundición de los metales y el vaciado del metal líquido en los moldes (fundición).
 - La limpieza de las piezas fundidas (maquinado).
 - La recirculación de las arenas gastadas.
- *Fundición.*

La etapa de fundición de los metales se lleva a cabo en hornos de calentamiento (hornos de cubilote, hornos de inducción, hornos eléctricos) con incorporación de diferentes elementos de aleación y sustancias adicionales. Para el vaciado del metal, cuya temperatura debe estar naturalmente por encima del punto de fusión, el metal líquido se transfiere a un caldero. Los residuos generados en esta etapa son escorias, pedacería de material refractario y otros materiales, los cuales se registran bajo los siguientes conceptos en la Tabla 1.2.

Polvos.	Tierras de recuperación.
Escorias.	Escorias de fundición.
Lodos.	Lodos con contenido de metales del lavado de gases.
Materiales gastados de Producción.	Material refractario del horno (ladrillo y piedra caliza) y crisoles.

Tabla 1.2 Residuos generados en el proceso de fundición de metales ferrosos.

Las escorias son mezclas fundidas formadas por óxidos y silicatos metálicos que pueden contener fosfatos, boratos, sulfuros, carburos o haluros.

Las escorias se forman durante la fusión de las menas o durante la refinación de los metales brutos, y generalmente, contienen elementos que no se reducen durante el proceso de reducción o elementos que se oxidan durante el proceso de refinación; por lo cual la escoria recoge algunos de los componentes indeseables

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de la Mena y debido a su inmiscibilidad con el fundido metálico se separa el metal de sus componentes indeseables. Para dar a la escoria los valores deseados de punto de fusión, viscosidad, densidad o propiedades químicas se añaden a veces fundentes como la sílice en la fusión de la Mena de cobre, la cal y la magnesita en la fabricación de acero, etc.

Los refractarios son materiales resistentes al calor que se utilizan como recubrimiento de hornos, en techos y ductos para gas, etc. Los crisoles y tubos de laboratorio están hechos de refractario de alta calidad. Al igual que las escorias, los refractarios están compuestos generalmente de los óxidos de los metales menos nobles como la sílice, alúmina, magnesita, cal u óxido de cromo, en una composición tal que se alcance el más alto punto de fusión posible. También se utiliza como refractarios ciertos materiales que no son óxidos como el carbón y el carburo de silicio.

Actualmente los residuos generados son depositados tanto en basureros que no cuentan con medidas de seguridad, como en rellenos sanitarios con sistema de impermeabilización y recolección de lixiviados.

- *Moldeo y desmoldeo (Moldes de arena)*

En la fabricación de los moldes de arena se generan restos de material que contienen aglutinantes no endurecidos todavía. Durante la colada (vaciado) se generan escorias y restos de metales. En el desmoldeo se generan arenas gastadas que estaban expuestas a diferente tensión térmica. Durante el proceso de fundición, las arenas de corazones están más expuestas a tensiones y efectos térmicos por lo cual presentan granos fracturados y aglutinantes quemados. Las arenas de moldeo, excepto de algunas áreas no son tan expuestas a tensiones y efectos térmicos por lo cual son más aptos a un proceso de recuperación. Por este motivo, las cajas de moldeo y las arenas de corazones deben mantenerse, en la

medida de lo posible separadas, en especial, cuando contienen diferentes aglutinantes. La Tabla 1.3 muestra estos residuos.

Arenas de fundición gastadas.	Arenas quemadas o gastadas de moldeo y desmoldeo, arena sílica quemada.
Escorias.	Escorias de fundición de hierro y acero.

Tabla 1.3 Residuos generados durante el moldeo y desmoldeo en fundidoras de metales ferrosos

La disposición de los residuos generados en el moldeo y desmoldeo se lleva a cabo, siempre y cuando las arenas no sean sometidas a una recuperación interna, en basureros o rellenos sanitarios.

• *Maquinado (esmerilado y pulido)*

La limpieza y ajuste de las piezas fundidas se realiza mediante procesos de maquinado que incluyen operaciones de esmerilado y pulido, así como el impacto con arena o partículas metálicas (granallado), generando los polvos presentados en la Tabla 1.4.

Polvos.	De hierro mezclado, polvos del granallado y del sand-blasteo, residuos metálicos de operaciones de esmerilado, residuos del pulido (pasta y pelusa de tela), cepillos impregnados de pasta y metales.
---------	---

Tabla 1.4 Residuos generados durante el proceso de maquinado de las piezas fundidas en la fundición de metales ferrosos.

Estas operaciones son básicamente mecánicas, por lo que muchas requieren de aceites de corte y lubricantes para facilitar el trabajo, así como evitar el desgaste prematuro del equipo. Las operaciones de maquinado encontradas en las industrias varían ampliamente entre sí, por lo que la generación de residuos dependerá de la operación de maquinado a la que el producto se vea sujeta.

Actualmente estos polvos se reciclan y reusan parcialmente, de lo contrario se depositan en los basureros o rellenos sanitarios.

- *Residuos asociados al mantenimiento de la planta fundidora*

En el manejo de la maquinaria o el mantenimiento de la misma, especialmente de las mallas de cribado, mezcladoras de arena, prensas, pulidoras y esmeriles se generan aceites gastados, utensilios de trabajo impregnados con aceites y grasas como trapos, estopas y guantes; estos residuos son depositados generalmente en los basureros o rellenos sanitarios, sin embargo de acuerdo con la legislación mexicana, se consideran residuos peligrosos (NOM-052-ECOL-1993 y PROY-NOM-052-ECOL-1999) y uno de sus tratamientos es el confinamiento controlado.

17 Industria Fundidora de Metales No Ferrosos

En las fundidoras de metales no ferrosos se utilizan principalmente aluminio, bronce (estaño-cobre), plomo, magnesio, latón (zinc-cobre), zamak y zinc. Los procesos de fundición más frecuentemente usados son:

- * Fundición de metales no ferrosos.
- * Vaciado en moldes de arena y por máquinas de inyección a presión, en el cual el metal ya líquido se prensa en moldes de acero.
- * Maquinado (esmerilado y pulido).

- *Fundición de metales no ferrosos*

La fundición de los diferentes metales se lleva a cabo en hornos de crisol, de cubilote, de piso, de inducción o de reverbero. Los residuos generados se presentan en la Tabla 1.5.

Polvos.	Polvos recolectados del horno.
Escorias.	Escorias de bronce, aluminio, cobre, estaño, zinc y aleaciones de zamak, latón y bronce.
Lodos.	Lodos del lavador de gases.
Materiales gastados de producción.	Material refractario del horno (piedra caliza y ladrillo) y crisoles.

Tabla 1.5 Residuos generados durante el proceso de fundición de metales no ferrosos.

- *Proceso de Vaciado (Colada)*

En el caso de que se empleen moldes de arena para las piezas a fundir, el tipo de arenas quemadas que se generan es comparable a las generadas en la fundición de metales ferrosos, salvo que estas contienen residuos de metales pesados.

En el proceso de fundición en máquinas de inyección a presión se generan otro tipo de residuos. Si la instalación de fundición se encuentra separada de la de inyección y el metal líquido se transfiere del caldero de fusión hacia la instalación de inyección manualmente con una cuchara, la cantidad de natas y escorias se incrementa considerablemente. Ya que en el momento de extraer el metal, la nata que se encuentra en la superficie del metal fundido se debe apartar y consecuentemente se forma inmediatamente una nueva capa de natas sobre la superficie del metal reluciente que se mezcla con la nata ya existente y aumenta de esta forma el volumen de residuos. Si el horno de fundición y el área de inyección se encuentran en una misma instalación, se evita la formación de escorias. Los residuos generados en el proceso de vaciado se muestran en la **Tabla 1.6**.

Arenas.	Arenas de moldeo, desmoldeo y de corazones quemadas o gastadas (fabricados a base de aglutinantes como bentonita, silicatos de sodio y resinas orgánicas).
Escorias.	Escorias de aluminio, cobre, plomo estano y zinc y escorias de bronce, latón y de zamak, natas de aluminio y de zamak y salpicaduras de zamak.
Medios de producción gastados.	Crisoles de carburo de silicio, fibras cerámicas y material refractario del horno.
Aceites y/o materiales impregnados con aceite	Aceites lubricantes de mantenimiento gastados y desmoldantes.

Tabla 1.6 Residuos generados en el proceso de vaciado y desmoldeo en la fundición de metales no ferrosos.

Actualmente, la mayor parte de las arenas de moldeo se depositan en rellenos sanitarios o basureros municipales. Las escorias y natas se tratan internamente, o bien se venden para tratamiento externo o se depositan también en basureros, sin embargo al igual que los residuos asociados al mantenimiento, estos se consideran peligrosos y uno de sus tratamientos es el confinamiento controlado.

• *Maquinado (Esmerilado y Pulido)*

En la Tabla 1.7 se presentan los principales residuos generados en procesos mecánicos como esmerilado, pulido y afilado de los metales. La mayor parte de las partículas metálicas que se generan son directamente reincorporadas al proceso de fundición.

Actualmente de los residuos generados, en algunos casos las rebabas se reintegran al proceso en las mismas empresas o se venden para su reuso o reciclaje externo. Los residuos del pulido y afilado se depositan en basureros o confinamientos controlados o se venden o entregan para ser reciclados externamente. Los aceites de enfriamiento o lubricantes gastados se reutilizan en su mayor parte en las cementeras como combustible alterno. Las estopas impregnadas de aceite y los guantes se acopian en tambos mientras se mandan a

confinamiento o se lavan y se reusan. El lavado se recomienda solamente cuando las aguas generadas en este proceso puedan ser tratadas de manera adecuada.

Polvos.	Polvos y pelusas.
Residuos de maquinado.	Restos de esmerilado.
Residuos de metales.	Rebaba de ductos de inyección, chatarra, recortes y rebaba de las diferentes aleaciones.
Aceites o utensilios de trabajo impregnados con aceite.	Trapos, estopas y guantes viejos de lona usados.

Tabla 1.7 Residuos generados durante el proceso de maquinado de las piezas fundidas en fundidoras de metales no ferrosos.

2.2 LEGISLACIÓN AMBIENTAL MEXICANA

Al definirse como material peligroso a los elementos, sustancias, compuestos, residuos o mezcla de ellos que independientemente de su estado físico, representan un riesgo al ambiente, la salud o a los recursos naturales, por sus características CRETIB, se plantea que los residuos son parte del ciclo de vida de los materiales y que ambos son peligrosos porque poseen las mismas características.

Esto lleva a plantear la necesidad de establecer un enfoque integral en la gestión de los materiales químicos peligrosos, que lleve a lograr su manejo seguro y ambientalmente adecuado a lo largo de su ciclo de vida: desde que se extrae de la corteza terrestre, se sintetizan o procesan en las industrias, se transportan, almacenan, comercializan, utilizan, reciclan o convierten en residuos que se tratan o confinan y además también se plantea el clasificar a las actividades altamente riesgosas por su vinculación con dichos materiales y residuos peligrosos, ya que en el manejo de estos en grandes volúmenes y en ciertas condiciones pueden propiciar un accidente.

TEMA CON
FALLA DE ORIGEN

En la actualidad, en nuestro país la regulación y el control del manejo de los materiales y residuos peligrosos así como de las actividades altamente riesgosas es una competencia federal a cargo de la SERMANAT, a través de sus dos órganos desconcentrados, el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), así como de otras secretarías con competencia como la Secretaría de Salud (SSA), de Trabajo y Previsión Social (STPS), de Comunicaciones y Transporte (SCT), entre otras. (7)

El manejo de los materiales y residuos peligrosos así como las actividades altamente riesgosas son regulados por la LGEEPA, en la Tabla 1.8 se muestra los apartados.

Definición.	Título Primero. Capítulo I. Artículo 2°. Fracción XXXII.
Competencia.	Título Primero. Capítulo II. Artículo 5°. Fracción VI.
Actividades consid. Alt. Riesg.	Título Cuarto. Capítulo V.
Lineamientos generales.	Título Cuarto. Capítulo VI.
Regulación del manejo.	Título Cuarto. Capítulo VI. Artículo 150.
Responsabilidad.	Título Cuarto. Capítulo VI. Artículo 151.
Control de la Generación .	Título Cuarto. Capítulo VI. Artículo 141 y 142.
Evaluación del Impacto Amb.	Título Primero. Capítulo IV. Sección V. Artículo 28 y 29.
Otros lineamientos.	Reglamento de la LGEEPA en Materia de Residuos Peligrosos (DOF, 7 de abril de 1993).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las normas y acuerdos que regulan a los residuos peligrosos se muestran en la **Tabla 1.9.**

Normas Oficiales Mexicana para el Control de Residuos Peligrosos.	
PROY-NOM-052-ECOL-1999	Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y el listado de los Residuos Peligrosos.
NOM-053-ECOL-1993	Determinación de Residuos Peligrosos por su Toxicidad al ambiente.
NOM-054-ECOL-1993	Incompatibilidad entre dos o más Residuos Peligrosos.
NOM-055-ECOL-1993	Confinamiento controlado de Residuos Peligrosos, excepto los radiactivos.
NOM-056-ECOL-1993	Obras complementarias de un confinamiento controlado
NOM-057-ECOL-1993	Diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento.
NOM-058-ECOL-1993	Operación de un confinamiento controlado.
NOM-083-ECOL-1993	Condiciones que debe de reunir los sitios destinados a la disposición final de los Residuos Sólidos.
NOM-087-ECOL-1993	Separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos Peligrosos Biológicos-Infecciosos.
Acuerdos para el control de Residuos Peligrosos.	
Acuerdo en donde se expide el Primer Listado de Actividades altamente riesgosas, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 28 de marzo de 1990.	
Acuerdo en donde se expide el Segundo Listado de Actividades altamente riesgosas, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 4 de mayo de 1992.	

Tabla 1.9 Normas Oficiales Mexicanas y Acuerdos para el Control de Residuos Peligrosos.

2.2.1 Legislación aplicada a las escorias producidas en la Industria Metalúrgica

Como se ha visto anteriormente, las escorias generadas en la Industria Metalúrgica, son el producto residual que se forma durante la fusión de las menas o durante la refinación de los metales en bruto y generalmente contienen elementos que no se reducen durante este proceso o elementos que se oxidan durante el proceso de refinación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Según el PROY-NOM-052-ECOL-1999, se considera a las escorias como Residuo Peligroso por el Giro Industrial de Beneficio de Metales al cual pertenece, en donde independientemente el fin del metal, representan un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente.

3. Disposiciones finales de las escorias

El "tirar" los residuos sin ningún control, ha tenido como consecuencia situaciones graves de contaminación ambiental, lo anterior ha traído consigo el costo y la pérdida de la capacidad de los suelos de sustentar los procesos de degradación de la materia orgánica, así como de la fertilidad, o bien el deterioro de la calidad del agua. A esto se suma los costos del monitoreo de contaminantes para determinar la magnitud del problema y priorizar las acciones de remediación, así como los derivados de dichas acciones.

Por ejemplo en México existen 134 sitios abandonados e ilegales con residuos peligrosos que la PROFEPA ha encontrado⁽⁷⁾ antes de 1999. La Tabla 1.10 muestra estos sitios.

Para evitar esta contaminación desmedida, es necesario implementar una correcta administración de todos los residuos que se generan, cualquiera que sea su origen. En la actualidad, el esquema ambientalista aceptado para la disposición de residuos peligrosos se muestra en la Figura 1.4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estado	No. de Sitios	Principales residuos
Baja California Norte	8	Solventes, metales pesados, polvo de fundición, aceites.
Baja California Sur	2	Jales, escorias de fundición.
Campeche	4	Acetate quemado, residuos biológico-infecciosos, lodos de perforación.
Chiapas	17	Plaguicidas, hidrocarburos, residuos hospitalarios, solventes.
Chihuahua	13	Hidrocarburos, compuestos químicos, aceites gastados
Coahuila	15	Metales pesados, jales, acetate residual, hidrocarburos, biológico-infecciosos, compuestos químicos.
Durango	3	Hidrocarburos, insecticidas.
Estado de México	10	Escorias de fundición, biológicos-infecciosos, compuestos químicos, lubricantes gastados.
Guanajuato	10	Acetate, metales pesados, organoclorados, lodos, escorias de fundición, aceites gastados.
Hidalgo	6	Escorias de fundición, natas de pinturas.
Jalisco	7	Tierras de blanqueo, tetracloroetileno, lodos, residuos de bacterias, tierra contaminada con diesel y combustible.
Morelos	1	Tambores metálicos vacíos y llenos sin identificación.
Nayarit	5	Residuos hospitalarios, jales, hidrocarburos.
Nuevo León	22	Escorias de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, acetate, cianuros, hidrocarburos.
Oaxaca	1	Industriales peligrosos.
San Luis Potosí	10	Residuos hospitalarios, asbesto, escorias de fundición, níquel, lodos, botes de pintura.

Tabla 1.10 Sitios abandonados e ilegales con residuos peligrosos que ha encontrado la PROFEPA antes de 1999. ⁽⁷⁾

Según el esquema de la Figura 1.4, se debe primero buscar la manera de no generar residuos peligrosos, o bien minimizarlos, es decir, que la materia prima utilizada dé el mayor rendimiento posible, además de buscar la manera de no utilizar como materia prima sustancias peligrosas.

En segundo lugar, se debe buscar la manera de reciclar o reutilizar los residuos que se generen, de tal forma que se vea a éstos como materia prima y no como desechos.

TEJES CON
FALLA DE ORIGEN

Aprovechamiento Integral
de la materia prima.

Reciclamiento y
reutilización de
residuos.



Disposición final en
confinamiento seguro.

Incineración.

Figura 1.4 Esquema de la disposición de los Residuos Peligrosos.

En tercer lugar, se debe de tratar los residuos cuya reutilización no es posible, a fin de nulificar su potencial nocivo sobre el medio ambiente a través de la aplicación de métodos químicos, físicos, biológicos o combinación de todos ellos. En esta etapa también se contempla la incineración de los residuos, el cual tiene la conveniencia de reducir el volumen de éstos y por lo tanto el espacio que ocupan; sin embargo, los gases de combustión, que en ocasiones pueden incluir gases sumamente tóxicos, tales como las dioxinas, contaminan la atmósfera, por lo que estos contaminantes podrían depositarse nuevamente en el suelo, o bien en los cuerpos de agua; además, las cenizas generadas durante dicho proceso requieren de una disposición especial, dada su naturaleza tóxica.

En cuarto lugar, se debe contemplar un confinamiento para aquellos residuos cuya situación no fue solucionada en alguna de los tres pasos anteriores. Este confinamiento debe de garantizar el estado natural del medio circundante (aire, agua, suelo) imposibilitando la aparición de fugas y/o accidentes que deriven en derrames fuera de control. ⁽⁹⁾

Idealmente, estos dos últimos, deberían de suprimirse para evitar cualquier daño futuro al medio ambiente y así tener bases sustentables en la utilización de recursos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando se busca la manera de reciclar o reutilizar los residuos que se generan, es necesario caracterizarlos según sus componentes y propiedades. Las Escorias dependiendo de su caracterización, se pueden utilizar para:

- a) Obtener una mezcla de sustitución de cemento Pórtland. Una de las propiedades más importantes de las escorias granuladas de alto horno es su hidráulicidad, o sea la capacidad de reaccionar con el agua. ⁽¹⁴⁾
- b) Preparación de hormigones y morteros.
- c) Reuso de las escorias y de las arenas gastadas de fundición en la producción de cementos y ladrillos y en mezclas con asfalto. ⁽⁶⁾
- d) Las escorias y natas producidos en la fundición pueden molerse y el metal se recupera a través de diferentes métodos de separación magnéticos o neumáticos. La fracción metálica se puede volver a fundir.
- e) Las escorias básicas de siderúrgica, subproducto de la industria del acero de reacción alcalina y con suficiente contenido de calcio y magnesio, se puede utilizar en la recuperación de suelos sulfatoácidos. Este tipo de escoria tiene un excelente poder neutralizante de la acidez del suelo. ⁽¹⁵⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2

MARCO TEÓRICO

1. Análisis cualitativo inorgánico

El análisis cualitativo es una rama de la química analítica que se ocupa de la identificación de los diferentes constituyentes de un compuesto o mezcla de compuestos.

Se basa en la observación de ciertas propiedades físicas y químicas de los metales, no metales y sus compuestos, en su equilibrio químico, en los distintos tipos de reacciones ácido-base, redox y soluciones saturadas de sales ligeramente solubles, ⁽⁴⁾ este tipo de análisis identifica partes del compuesto, como son: los elementos libres, los cationes y aniones.

1.1 ANÁLISIS PRELIMINAR

Un análisis cualitativo completo de una sustancia desconocida comprende desde la toma de muestra hasta el análisis sistemático de cationes y aniones pasando por el análisis preliminar.

Para fines de análisis, ya sea la muestra un sólido, líquido o suspensión, después de haber obtenido una muestra bruta, es necesario tomar una muestra de laboratorio; cuando éste es un líquido, no ofrece la complejidad de un sólido por la facilidad con la que se consigue una muestra media homogénea. Basta agitar

bien el líquido y proceder a su filtración si contiene materias sólidas o precipitados en suspensión.

Si se trata de un fragmento sólido, se le debe pulverizar a fin de que la muestra de laboratorio tenga la misma composición que la muestra bruta, esto se puede hacer con un mortero y pistilo de acero o de ágata, existen otros morteros más económicos, pero tienden a ser más porosos y a rayarse con más facilidad, lo cual provoca la contaminación de la muestra con el material del mortero o restos de muestras tratadas antes con el instrumento.

Antes del análisis, los sólidos suelen secarse a 110 C a fin de eliminar el agua absorbida, en algunos casos el agua se retiene a estas condiciones, y en otros casos la eliminación del agua causa cambios significativos en las propiedades de la muestra. El calentamiento puede provocar la evaporación de componentes volátiles de la muestra, o bien hacer que se descomponga. ⁽¹⁰⁾ Una vez obtenida la muestra de laboratorio, se realizan las siguientes pruebas:

- Estado físico, color, olor, etc.
 - Ensayos por vía seca: calentamiento en tubo de ensaye y pruebas a la flama (en este tipo de análisis también se puede incluir la prueba de las perlas de bórax)
- Ensayos previos por vía seca

Este tipo de ensayos se denominan “por vía seca”, porque se realizan sobre la sustancia seca y no se llevan a solución, en el caso del *calentamiento en tubo de ensaye*, se observan los cambios que se producen, primero con calor débil y después por calentamiento al rojo vivo, los fenómenos que se pueden observar son cambios de color, desprendimiento de vapores, formación de sublimado en las paredes, etc.

Las pruebas a la flama, se basan en el hecho de que los compuestos de algunos metales, cuando son volatilizados por una flama, emiten vapores que imparten a la flama misma, colores característicos. Estas coloraciones aparecen mucho más fácilmente cuando más volátiles son las sales, los cloruros son los más aptos para colorear la flama; por ello es conveniente humedecer la sustancia con HCl antes de examinarla a la flama.

El análisis preliminar también incluye ensayos por vía húmeda en donde a través del tratamiento con ácidos y álcalis, se observa el desprendimiento de gases, los cuales son identificados con pruebas específicas, se utiliza este ensayo para identificar aniones como nitritos, nitratos, carbonatos, cloruros, sulfuros, etc. ⁽²⁾

1.2 ANÁLISIS SISTEMÁTICO

El análisis de una sustancia se puede realizar mediante *reacciones específicas* o mediante un *procedimiento sistemático*. Una reacción específica para un ion determinado puede usarse, en determinadas condiciones experimentales, aún en presencia de otros iones, sin que estos interfieran.

Sin embargo, las reacciones específicas no son muchas, no obstante hay reacciones que no siendo específicas en sí, pueden hacerse específicas operando en condiciones experimentales adecuadas; por ejemplo la reacción de la dimetilglioxima con el níquel (II) es específica cuando se elimina el hierro(II), etc. Por otra parte, las reacciones que dan un mismo resultado con varios iones son más numerosas.

Las reacciones que dan un mismo resultado sólo con pocos iones se llaman *selectivas*. Cuanto menor es el número de los iones que reaccionan de este modo, tanto más selectiva es una reacción determinada.

Cuando no es posible o conveniente usar reacciones específicas, la investigación de los diferentes iones se logra sólo después de haber investigado y eliminado

todos los otros iones que puedan interferir; en tal caso, se debe proceder según un orden determinado, este procedimiento se denomina análisis sistemático.

En el análisis sistemático los iones se separan no aisladamente sino en grupos, es decir, se aprovecha del mismo comportamiento de un cierto número de iones respecto a un determinado reactivo, denominado *reactivo de grupo*.

El uso de este tipo de reactivo, permite subdividir el complejo procedimiento del análisis en varias operaciones más simples y sobre todo permite el análisis de sustancias de composición desconocida. De hecho, si se añade a la muestra un determinado reactivo de grupo y no da un precipitado, se excluye por lo tanto la presencia de todos los iones del grupo en cuestión. Los métodos de análisis por reconocimiento individual (F. Feigl, G. Charlot, etc.) evitan las subdivisiones de los grupos y de las separaciones relativas y todo ion es investigado directamente con reacciones de reconocimiento específico, sin embargo tienen sus desventajas.

La subdivisión tradicional del análisis sistemático, propuesta por Bunsen y Fresenius, quienes la idearon alrededor de 1840, tienen cierta similitud con el sistema periódico Mendeleiev (creada 30 años después); sin embargo la diferencia sustancial, reside en que el sistema periódico se basa en la estructura electrónica de los elementos y de los grupos analíticos y el sistema tradicional se basa en cuestiones de orden práctico, es decir se aprovecha de analogías particulares o de diferencias sutiles en el comportamiento químico

Sin embargo las propiedades de los compuestos están estrechamente ligadas a las posiciones de los elementos en el sistema periódico, es decir a su estructura electrónica. Por ejemplo, por lo general los sulfuros más solubles están formados por cationes con estructura de gas noble, mientras los insolubles están formados por cationes que no tienen esta estructura. ⁽²⁾ Actualmente la subdivisión analítica de los elementos se basa en sus propiedades periódicas, quedando como se presenta en la Tabla 2.1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.1 Esquema resumido de la investigación sistemática de cationes. (2)

Sustancia por examinar. Se trata con HCl (1er. reactivo).					
Precipitado: Oxido de W ⁶ y cloruros de Ag, Pb, Hg ²⁺ , insolubilización de sílice y silicatos.	Solución filtrada. Se redissuelve en HCl y se trata con H ₂ S (pH≈0.5) (2do. Reactivo).				
	Precipitado:		Solución filtrada: Se oxida al Fe(II) a Fe(III). La solución se trata con NH ₄ Cl + NH ₄ OH (pH≈9) (3er. Reactivo).		
	Sulfuro de:		Precipitado:	Solución filtrada que contiene NH ₄ Cl + NH ₄ OH, se trata con (NH ₄) ₂ S o con H ₂ S (4to. Reactivo).	
	As, Sb, Sn . Pb, Bi, Cu, Hg, Cd Sn ¹		Hidróxidos de Al, Fe, Cr, Mn. Se disuelve en HCl y se analiza con ensayos específicos.	Precipitado:	Solución filtrada de Zn, Co, Ni, Mn. Se disuelve en HNO ₃ y se analiza con ensayos específicos.
Se disuelve en agua regia y se analiza con ensayos específicos.		4° Grupo	Subgrupo de los hidróxidos.	Subgrupo de los sulfuros.	5° Grupo.
1° Grupo.	2° Grupo	3° Grupo	Subgrupo de los hidróxidos.	Subgrupo de los sulfuros.	5° Grupo.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

2. Métodos Instrumentales

A mediados de los años treinta, o antes, los químicos empezaron a explorar las propiedades físicas de los analitos como la conductividad, potencial eléctrico, absorción o emisión de la luz, razón masa a carga, fluorescencia, etc., para la resolución de los problemas analíticos. Muchos de estos fenómenos en los que se basan los métodos instrumentales se conocían desde hace más de un siglo, sin embargo su aplicación se retrasó por falta de una instrumentación sencilla y fiable.

En la Tabla 2.2 se enumera la mayoría de las señales analíticas que se suelen utilizar en el análisis instrumental. Las seis primeras señales están relacionadas con la radiación electromagnética. En la primera, el analito origina la señal radiante; las cinco restantes implican cambios en el haz de radiación producidos a su paso por la muestra. Las cuatro siguientes son eléctricas. Por último, cuatro señales diversas se agrupan conjuntamente.⁽¹⁷⁾ Además de los numerosos métodos indicados en la Tabla 2.2, existe un grupo de procedimientos instrumentales que se utilizan para separar y resolver compuestos estrechamente relacionados como son por ejemplo la cromatografía.

Señal	Métodos Instrumentales
Emisión de radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones, Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y visible)
Absorción de radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico.
Dispersión de la radiación	Turbidimetría; nefelometría; espectroscopia Raman
Refracción de la radiación	Refractometría; interferometría
Difracción de la radiación	Métodos de difracción de rayos X y de electrones
Rotación de la radiación	Polarimetría, dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Coulombimetría
Corriente eléctrica	Polarografía; amperometría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Razón masa a carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Conductividad térmica y métodos de entalpia
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución isotópica

Tabla 2.2 Señales utilizadas en los métodos instrumentales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1 ESPECTROSCOPÍA ATÓMICA

Históricamente, el término espectroscopía se refería a una rama de la ciencia en la que la luz, o radiación visible, se descomponía en sus longitudes de onda componentes, originándose así espectros, que se usaban para estudios teóricos de la estructura de la materia o para análisis cualitativos y cuantitativos. Sin embargo, con el tiempo, el significado de espectroscopía se amplió para incluir la utilización de no sólo la luz sino también de otros tipos de radiación electromagnética. La Tabla 2.3, muestra los intervalos de longitud de onda y de frecuencia de las regiones del espectro que interesan para fines analíticos así como los nombres de los diversos métodos espectroscópicos asociados con cada uno.

Tipo de espectroscopía	Intervalo habitual de longitud de onda*	Intervalo habitual de número de onda cm ⁻¹	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0,005 - 1,4 Å	-	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X	0,1 - 100 Å	-	Electrones internos
Absorción ultravioleta de vacío	10 - 180 nm	1x10 ⁶ a 5x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción, emisión, fluorescencia y ultravioleta visible	180 - 780 nm	5x10 ⁴ a 1,3x10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción y dispersión Raman infrarrojo	0,78 - 300 µm	1,3x10 ⁴ a 3,3x10 ³	Rotación/vibración de moléculas
Absorción de microondas	0,75 - 3,75 mm	13-27	Rotación de moléculas
Resonancia de espín electrónico	3 cm	0,33	Espín de los electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0,6 - 10 m	1,7x10 ⁻² a 1x10 ³	Espín de los núcleos en un campo magnético

* 1 Å = 10⁻¹⁰ m = 10⁸ cm
 1 nm = 10⁻⁹ m = 10⁷ cm
 1 µm = 10⁻⁶ m = 10⁴ cm

Tabla 2.3 Métodos espectroscópicos generales basados en la radiación electromagnética.

Por lo tanto la espectroscopía se basa en la medida de la radiación electromagnética ya sea de absorción, emisión o fluorescencia de la materia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se muestra en la Figura 2.1, el espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencias, pero hay dos regiones del espectro que dan información atómica: la ultravioleta/visible y la de rayos X. (17,18)

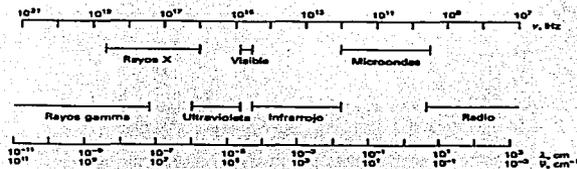


Figura 2.1 Regiones del espectro electromagnético.

2.1.1 Principios de la Absorción atómica

Los métodos de absorción, se basan en la disminución de la potencia (o atenuación) de la radiación electromagnética como consecuencia de la absorción que se produce en su interacción con el analito. Es decir, cuando la radiación pasa a través de una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas constitutivas de la muestra. La absorción promueve a estas partículas desde su estado normal a temperatura ambiente, o estado fundamental, a uno o varios estados excitados de energía más elevada.

La excitación sólo puede producirse mediante un proceso electrónico en el que uno o varios de los electrones del átomo se promocionan a un nivel de energía más alto. Las longitudes de onda ultravioleta y visible tienen energía suficiente para originar transiciones sólo de electrones más externos o electrones de enlace.

(17)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.2 Principios de la Emisión atómica

Los métodos de emisión, utilizan la radiación emitida cuando un analito es excitado por energía térmica, eléctrica o energía radiante, es decir, la radiación electromagnética se origina cuando las partículas excitadas (iones, átomos o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos medios, tales como el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, la chispa de corriente alterna de potencial elevado, el tratamiento térmico en un arco o una llama, o la absorción de radiación electromagnética.

Las partículas elementales radiantes (átomos o iones atómicos) que están muy separados entre sí, como en el estado gaseoso, se comportan como cuerpos independientes y, a menudo, producen radiaciones que contienen sólo unas pocas longitudes de ondas específicas. Por tanto el espectro resultante es discontinuo y se denomina un espectro de líneas, por otro lado, un espectro continuo es aquél en el que todas las longitudes de onda están tan próximas entre sí que la resolución no es factible por medios ordinarios. Tanto los espectros continuos como los de líneas tienen importancia en química analítica; los primeros se emplean con frecuencia como fuentes en métodos basados en la interacción de la radiación de la materia, como la espectrofotometría; los segundos son importantes porque permiten la identificación y determinación de las especies emisoras. ⁽¹⁷⁾

2.1.3 Principios de los Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de energía elevada o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos.

Los rayos X para usos analíticos se obtienen de tres maneras, (1) por bombardeo de blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía, (2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X y por último, (3) utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores del ultravioleta y visible, producen un espectro continuo y otro discontinuo, ambos tipos tienen interés en análisis. ⁽¹⁷⁾

2.1.4 Principios de la Fluorescencia y fosforescencia.

La fluorescencia y la fosforescencia son procesos de emisión, de importancia analítica, en los que átomos o moléculas se excitan por medio de la absorción de radiación electromagnética; la emisión radiante se produce cuando las especies excitadas regresan al estado fundamental. La fluorescencia ocurre más rápidamente que la fosforescencia y suele finalizar unos 10^{-9} s o menos después de la iniciación de la excitación. ⁽¹⁷⁾

2.2 MÉTODOS DE ATOMIZACIÓN EN ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

Los métodos atómicos se clasifican según el método de atomización proceso por el cual, los constituyentes de una solución se convierten en átomos o en iones elementales al estado gaseoso. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de la etapa de atomización.

La Tabla 2.4 enumera los métodos comunes de atomización y los nombres de los procesos que se asocian a cada uno de ellos. ⁽¹⁸⁾

Metodos de atomización	Temperatura típica de atomización C	Fundamento del método	Denominación del método
Llama	1700-3150	Absorción Emisión	E. de Absorción Atómica EAA E. de Emisión Atómica EEA
Electrotérmica	1200-3000	Fluorescencia Absorción	E. de Fluorescencia Atómica EFA E. de Absorción Electrotérmica
Plasma de Argón de acoplado por inducción	4000-6000	Fluorescencia Emisión	E. de Fluorescencia Atómica Electrotérmica E. de plasma Acoplado Inductivamente ICP
Plasma de Argón de corriente continua	4000-6000	Emisión	E. de fluorescencia de plasma Acoplado por inducción
Arco Eléctrico	4000-5000	Emisión	E. de emisión de fuente de arco
Chispa eléctrica	40000(?)	Emisión	E. de emisión de fuente de chispa

Tabla 2.4 Clasificación de los métodos ópticos espectrales y atómicos

El principio para cada uno de los métodos empleados en el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra de escoria es el siguiente.

☐ *Método de Absorción Atómica basado en la atomización con llama*

En la atomización con llama, una disolución de la muestra se pulveriza en una llama mediante un nebulizador, el cual transforma la disolución de la muestra en un aerosol constituido por diminutas gotitas de líquido, que se mezclan con los gases combustible y oxidante y son arrastrados hacia un mechero-quemador. La evaporación del disolvente se produce en la base de la llama, que se localiza justo encima del extremo del mechero o quemador. Las partículas sólidas finamente divididas resultantes, son arrastradas hacia la región situada en el centro de la llama, denominada como interior. En esta zona, que es la parte más caliente de la llama, se disocia en átomos e iones elementales. Finalmente estos son conducidos hasta la parte más exterior del mechero o cono exterior, donde puede tener lugar la oxidación antes de que las partículas atomizadas se dispersen en la atmósfera. Debido a que la velocidad de la mezcla combustible-oxidante es elevada, sólo una fracción de la muestra experimenta todos estos procesos. ⁽¹⁸⁾

Método de Emisión atómica basada en fuente de Plasma y Arco.

Las fuentes de plasma, arco y chispa presentan algunas ventajas con respecto a los métodos de llama y electrotérmicos, entre sus ventajas está la menor interferencia entre elementos, que es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas; en segundo lugar se pueden obtener buenos espectros para la mayoría de los elementos con unas mismas condiciones de experimentación; además otra de las ventajas de las fuentes más energéticas es que permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar compuestos refractarios esto es, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica o por otros tratamientos rigurosos. Por otra parte, las fuentes de plasma permiten la determinación de no metales como cloro, bromo, yodo y azufre.

A pesar de sus ventajas, es poco probable que los métodos de emisión basados en fuentes de alta energía desplacen totalmente a la absorción atómica de llama y electrotérmica. Esto se debe a que los métodos de absorción atómica son más simples y menos caros, con menos costes de operación y mayor precisión.

Las fuentes de plasma presentan diversas ventajas respecto a los métodos de emisión clásicos de arco y chispa, ya que este tiene mayor reproducibilidad de las condiciones de atomización, lo que da como consecuencia precisiones mayores. La mayor ventaja de las fuentes de arco y de chispa es de que se adaptan más fácilmente a la atomización directa de muestras difíciles como materiales refractarios, minerales, vidrios y aleaciones, sin necesidad de un tratamiento laborioso de la muestra.

Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones, la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero. En el plasma de argón que se emplea en los análisis de emisión, los iones de argón y los

electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad. Los iones de argón, una vez que se han formado en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente.

Existen tres tipos de fuentes de alimentación, una consiste en una fuente de corriente continua (dc) capaz de mantener una intensidad de varios amperios entre los electrodos sumergidos en una corriente de argón, las otras dos utilizan potentes campos de radiofrecuencia y de microondas a través de los cuales fluye el argón.

En el caso de las fuentes de arco y chispa, la excitación de la muestra tiene lugar en el pequeño espacio existente entre el par de electrodos. El paso de electricidad entre los electrodos a través de este pequeño espacio, proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y excitar los átomos resultantes a estados electrónicos más altos.

Las fuentes de arco usual para un análisis espectroquímico está constituidas por un par de electrodos de grafito o metal separados unos pocos milímetros. El arco se pone en ignición mediante una chispa de baja corriente que provoca la momentánea formación de iones que transforman en conductor el espacio entre los electrodos; una vez iniciado el arco, la ionización térmica mantiene la corriente. Alternativamente, puede iniciarse el arco juntando los electrodos para producir el calor necesario para la ionización, luego, se separa en la distancia deseada.

Algunas de las características de las fuentes de arco es la formación de este por medio de electricidad, la cual produce el movimiento de los electrones y los iones que se forman por ionización térmica; la elevada temperatura que se produce es el resultado de la resistencia de los cationes a este movimiento en el espacio donde

se produce el arco. La precisión que se puede obtener con el arco, es por lo general menor a la que se logra con la chispa y muy inferior a la que se obtiene con un plasma o una llama. Por otra parte, una fuente de arco es más sensible a las trazas de un elemento en una muestra, que una fuente de chispa. ⁽¹⁷⁾

2.3 MÉTODO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Como se había visto anteriormente, los rayos X para usos analíticos se pueden obtener de tres maneras:

- Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de energía elevada.
- Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

En los dos últimos dos casos, la excitación se produce normalmente por irradiación de la muestra con el haz de rayo X de un tubo de rayos X o una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra son excitados por absorción del haz primario y emite sus propios rayos X fluorescentes característicos. La fluorescencia de rayos X es uno de los métodos más ampliamente utilizados de entre todos los métodos analíticos para la identificación cualitativa de elementos que tienen número atómico mayores que el oxígeno (>8); además también se utiliza para el análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo. ⁽¹⁷⁾

Una de las grandes ventajas de este tipo de análisis, es que la muestra no es destruida y se puede utilizar sin la necesidad de un tratamiento previo. Este método es muy bien adaptado al análisis cualitativo, donde la identificación

automática de las líneas, se puede hacer en pantallas visuales. Para el análisis semicuantitativo, el software puede estimar la composición de la muestra. Sin embargo el análisis cuantitativo puede causar serios problemas, sobre todo en la referencia de los estándares. ⁽⁵⁾

3. Análisis Estadístico

En un análisis químico, habitualmente se busca que los datos obtenidos sean precisos y exactos, sin embargo, cada medida física esta sujeta a un grado de incertidumbre que, en el mejor de los casos puede ser reducido a un nivel aceptable.

Los errores que pueden afectar un análisis son de dos tipos: determinados (es decir, aquellos en donde se conocen las causas y se pueden corregir u obtener un valor definido) e indeterminados (aquellos en donde no se puede identificar la causa y se pueden analizar estadísticamente).

La estadística clásica proporciona una descripción matemática de los procesos aleatorios como los errores indeterminados y se aplica a un número infinito de observaciones, es decir cuando se aplica a pequeñas series de datos (2 a 30 resultados) conduce a menudo a conclusiones falsas, sin embargo se han desarrollado modificaciones a las relaciones estadísticas, como es la *estimación de la proporción de la media*, en donde el teorema del límite central (intervalo de confianza), esta dado por una distribución alternativa a la normal, como es la *distribución de t Student*. ⁽¹⁷⁾

El cálculo de la media de las concentraciones de cada elemento y el intervalo de confianza al 95%, nos indica el mejor valor central para una serie de datos así como el intervalo en el cual se espera encontrar la media verdadera.

En el caso del intervalo de confianza cuando se conoce el tamaño de la población, se hace una corrección por población finita, para este análisis, no es necesario hacer la corrección pues se desconoce dicha población. La Ecuación 1 muestra la forma de calcular el Intervalo de Confianza.

$$\text{Intervalo de confianza: } \bar{x} \pm \left(t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \right) \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Parte del análisis estadístico, consiste en establecer un criterio para descartar una observación que parece estar fuera del grupo. Algunos de los criterios más recomendados son: ⁽⁸⁾

- Se rechaza cuando se sabe que se ha cometido un error.
- Por medio de la *regla 2.5d*. En donde se calcula la media y la desviación promedio de los resultados buenos, posteriormente se calcula la desviación del resultado sospechoso a partir de la media de los resultados buenos y si la desviación del resultado sospechoso es por lo menos 2.5 veces la desviación promedio de los resultados buenos, se descarta el resultado sospechoso. En esta regla el límite para descartar es demasiado bajo y frecuentemente son rechazados datos válidos.
- Por medio de la *regla 4d*. Esta regla es similar a la anterior. Ambas reglas sirven para excluir un resultado de un grupo de cuatro a ocho resultados.
- Por medio de la *Prueba Q*. Esta prueba es estadísticamente correcta con una confianza elevada del 90% de que el resultado sospechoso estuvo ligado en realidad a un error especial. Se aplica para 10 observaciones.
- Por medio del *Método de Dixon*. Prueba estadística ⁽²⁰⁾
- Por medio del *Método de Grubbs*. Prueba estadística ⁽²⁰⁾

Estas dos últimas pruebas estadísticas se basan en aceptar o rechazar el dato mayor o menor del conjunto de datos. Ambas pruebas se utilizan para descartar datos.

En el Método de Dixon ⁽²⁰⁾ se llevan a cabo los siguientes pasos:

1. Se ordenan en forma creciente los valores.
2. Se selecciona el valor máximo y mínimo.
3. Se busca el valor de $\Gamma_{(n)}$ en la Tabla 2.5, de acuerdo al número de muestras se utiliza las ecuaciones, ya sea para el valor más alto o más bajo. ($\Gamma_{\text{calc.}}$)

N	t	Si se sospecha de X_n (valor máximo)	Si se sospecha de X (valor mínimo)
$3 \leq n \leq 7$	Γ_{10}	$(X_n - X_{n-1}) / (X_n - X_1)$	$(X_2 - X_1) / (X_n - X_1)$
$8 \leq n \leq 10$	Γ_{11}	$(X_n - X_{n-1}) / (X_n - X_2)$	$(X_2 - X_1) / (X_{n-1} - X_1)$
$11 \leq n \leq 13$	Γ_{21}	$(X_n - X_{n-2}) / (X_n - X_2)$	$(X_1 - X_1) / (X_{n-1} - X_1)$
$14 \leq n \leq 25$	Γ_{22}	$(X_n - X_{n-2}) / (X_n - X_3)$	$(X_3 - X_1) / (X_{n-2} - X_1)$

Tabla 2.5 Método de Dixon.

4. Se compara el valor de $\Gamma_{\text{calc.}}$ y se compara con el valor de Γ_n a un % de riesgo que se encuentra en la Tabla 2 del anexo.
5. El criterio de aceptación es el siguiente $\Gamma_{\text{calc.}} \leq \Gamma_n$.

El Método de Grubbs ⁽²⁰⁾ se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se calcula la media y la desviación estándar.
2. Se calcula Γ tanto para el valor más alto y el más bajo con la Ecuación 2.2 y 2.3 respectivamente.

$$\text{Valor más alto} \quad \Gamma_{\text{calc.}} = \frac{(x_n - \bar{x})}{S} \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$\text{Valor más bajo} \quad \Gamma_{\text{calc.}} = \frac{(\bar{x} - x_1)}{S} \quad \text{Ec. 2.3}$$

3. El criterio de aceptación es $\Gamma_{\text{calc.}} \leq \Gamma_{\text{tabla}}$; en donde Γ_{tabla} se obtiene de la Tabla 3 del anexo.

Otros estudios estadísticos comprenden la formulación y prueba de Hipótesis para no más de dos parámetros poblacionales y de las técnicas de análisis de variancia.

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Desarrollo Experimental

1. Origen de la muestra

Para el análisis cualitativo y cuantitativo se cuenta con tres muestras de Escorias de Fundición, las cuales se encuentran trituradas.

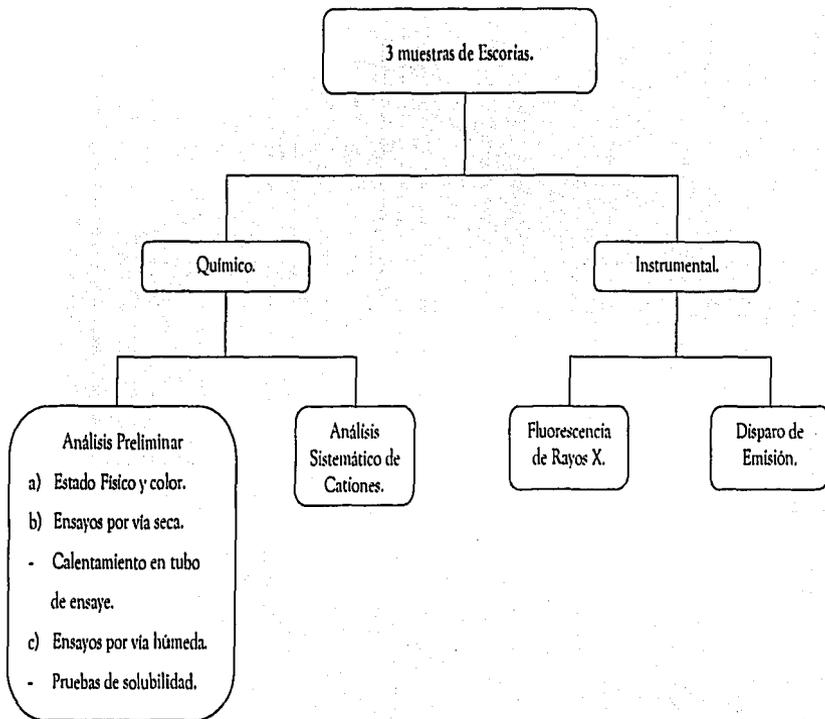
Dichas muestras, provienen de una Industria Metalúrgica en México, los procesos de los cuales se generan las escorias, pueden ser de la fusión de las menas o de la refinación de los metales brutos, las cuales se llevan a cabo en hornos de calentamiento como los hornos de cubilete, de inducción, eléctricos, etc.

2. Análisis Cualitativo

La identificación cualitativa de los elementos presentes en la muestra, se llevó a cabo por métodos tanto químicos como instrumentales. En la Figura 3.1 se muestra a través de un diagrama, los pasos del análisis cualitativo realizado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1 Diagrama del *Análisis Cualitativo* empleado a las muestras de Escoria.



2.1 ANÁLISIS QUÍMICO

2.1.1 Análisis Preliminar

Las pruebas que se realizaron en el análisis preliminar son:

- Estado físico y color
- Ensayos por vía seca

• *Calentamiento en tubo de ensaye:* Se introduce una pequeña cantidad de la sustancia en el tubo, se calienta con cuidado sobre la llama manteniendo el tubo horizontalmente y se observan los cambios que se producen, primero con calor débil y después por calentamiento al rojo vivo, los fenómenos que se pueden observar son: cambios de color, desprendimiento de vapores, formación de sublimado en las paredes, etc. ⁽²⁾

- Ensayos por vía húmeda

• *Pruebas de solubilidad:* A la muestra se le trata con diferentes ácidos y álcalis en frío y en caliente, los reactivos que se utilizan son:

- * Agua (en frío y en caliente).
- * Ácido Clorhídrico (en frío y en caliente).
- * Ácido Sulfúrico (en frío y en caliente).
- * Ácido nítrico (en frío y en caliente).
- * Hidróxido de sodio (en frío y en caliente).
- * Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico (en frío y en caliente).

2.1.2 Análisis Sistemático de Cationes

La investigación sistemática de los cationes por vía húmeda requiere que la sustancia por analizar se disuelva en un disolvente o en una mezcla de disolventes, así también, es importante investigar y eliminar eventualmente sustancias que puedan interferir en el análisis como son los silicatos, dióxido de silicio y cianocomplejos.

En la preparación de la solución en la que se deben investigar los cationes, se consideraron los resultados de las pruebas de solubilidad, antecedentes de la muestra y los procedimientos tradicionales sugeridos en la literatura (Aráneo, 1981, Burriel, 1998).

Como se ha visto anteriormente las escorias son mezclas de sólidos fundidos formadas por óxidos y silicatos metálicos, por lo cual, se separan los silicatos en una cápsula de porcelana, para ello se trata una cierta cantidad de la muestra con HCl y se lleva a sequedad a fuego lento; el residuo seco se humedece eventualmente y finalmente se retoma con una pequeña cantidad de HCl por dos o tres veces; con este tratamiento la sílice permanece como residuo completamente insoluble, al mismo tiempo se destruyen o volatilizan los siguientes ácidos: HClO, HClO₃, HBr, HBrO, HF, HI, H₂S, H₂SO₃, H₂S₂O₃, H₂S₂O₄, H₂S₂O₈, HNO₃, H₂CO₃, HCN, SCN, los cloruros volátiles como AsCl₃, SbCl₃, y HgCl₂, pueden perderse total o parcialmente en esta operación. ⁽²⁾

1er. reactivo: HCl

Dado que, en el tratamiento de la muestra se emplea HCl, el análisis sistemático de cationes se inicia a partir de la solución filtrada y del residuo que se generan en este. Véase la Tabla 2.1 para verificar el seguimiento del análisis sistemático.

El residuo obtenido de la separación de la sílice y los silicatos se trata con HCl diluido y se calienta ligeramente se espera que formen los precipitados de los elementos del sexto grupo Pb, Ag, Hg y W, los cuales se pueden encontrar en forma de cloruros, su precipitado es de color blanco.

☑ 2do. reactivo: H_2S

A la solución filtrada se trata con H_2S en un pH ácido, se espera que precipiten como sulfuros los elementos que se muestran en la Tabla 3.1.

Precipitado	Color	Precipitado	Color
As_2S_5 y As_2S_3	Amarillo	HgS	Negro
Sb_2S_5 y Sb_2S_3	Naranja	Bi_2S_3	Negro
SnS_2	Amarillo marrón	CuS	Negro
PbS	negro	CdS	Amarillo

Tabla 3.1 Colores y precipitados esperados en el empleo del 2do. Reactivo del análisis sistemático.

☑ 3er. reactivo: NH_4Cl / NH_4OH

A la solución filtrada se elimina el exceso de H_2S por calentamiento y se adiciona HNO_3 para oxidar el Fe, se adiciona el NH_4Cl / NH_4OH , se ebulle para flocular el precipitado y eliminar el exceso de NH_3 . Se esperan los hidróxidos de los elementos que se muestran en la Tabla 3.2.

Precipitado	Color	Precipitado	Color
$Al(OH)_3$	blanco	$Fe(OH)_3$	marrón
$Cr(OH)_3$	Gris/verde	$Mn(OH)_2$	Blanco/marrón

Tabla 3.2 Colores y precipitados esperados en el empleo del 3er. Reactivo del análisis sistemático.

☑ 4to. reactivo: H_2S .

La solución anterior, se satura con H_2S y Na_2S , (esta solución se encuentra en un pH básico), se agita y se calienta hasta que el precipitado haya coagulado. Se esperan los sulfuros de los elementos mostrados en la Tabla 3.3.

Precipitado	color
ZnS	Blanco
CoS	Negro
NiS	Negro
MnS	rosa

Tabla 3.3 Colores y precipitados esperados en el empleo del 4to. Reactivo del análisis sistemático.

☑ Solución filtrada

La solución filtrada resultante, se concentra para eliminar la mayor parte de amoníaco, se le añade un mililitro de HCl y se evapora para eliminar el H_2S , Na_2S y el exceso de HCl, se disuelve el residuo en ácido acético ($pH \approx 4,5$) y se investigan los cationes alcalino-terreos y alcalinos en forma de acetato, de Ba, Sr, Ca, Mg, K y Na. ⁽²⁾

2.2 Análisis Instrumental

El análisis cualitativo instrumental por los métodos de Fluorescencia de Rayos X y Disparo de Emisión, se realizaron en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana*, para ambas técnicas la muestra sólida se analizó directamente.

El análisis por el método de Fluorescencia de Rayos X, se realizó en un equipo *SRS 303 Espectrómetro Secuencial de Fluorescencia de Rayos X Siemens* con

cambiador de 10 y 72 muestras, mientras que el análisis de Disparo de Emisión se efectuó en un *Spectrographic analyzer ARL (Applied Research Laboratory), modelo 26100-2*.

En el caso del equipo de Fluorescencia, se cuenta con el software *Spectra Plus*, el cual puede identificar los elementos en forma individual o por programas; para el análisis de la muestra se identificaron de ambas formas. Dicho software cuenta con 6 programas preestablecidos, en donde se agrupan los elementos de interés para el laboratorio. Los programas se muestran en la Tabla 3.4.

Nombre del Programa	Elementos
Fertilizantes	Si, P y K
EL1P1PET	Cl, Si, P, S y Al
EL12L1j ²	Ba, Fe, Ti, Cu y K
METALICOSIS	Sb, Sn, Cd, Zr, Sr, Pb, Zn, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr y Ti
REF1L1j ²	Zn, Cr y Ca
REF2PET	Si y Al

Tabla 3.4 Programas empleados en el software *Spectra Plus* del equipo de Fluorescencia de rayos X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. Análisis Cuantitativo

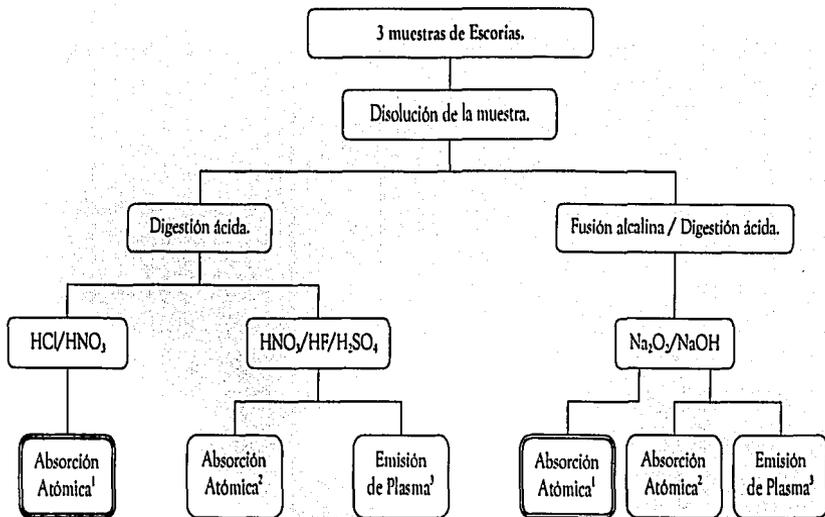
A partir de los resultados obtenidos en el análisis cualitativo, se seleccionaron cinco elementos: cobre, manganeso, cromo, hierro y estaño; los cuales, se cuantificaron por Absorción Atómica y por Emisión de Plasma.

La cuantificación por Absorción Atómica se llevó a cabo en la *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1*, empleando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica SpectrAA-200, Varian.

En el caso de la cuantificación por Emisión de Plasma se llevó a cabo en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana*, el equipo utilizado es un Espectrómetro de Emisión de Plasma Termo Jarrell Ash, Iris Advantage.

En la Figura 3.2, se muestra los pasos del análisis cuantitativo que se llevaron a cabo.

Figura 3.2 Diagrama del *Análisis Cuantitativo* empleado a las muestras de Escoria.



¹ Se analiza por cuatuplicado cada muestra, teniendo un total de 12 muestras. La disolución y cuantificación se realizaron en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

² Se analiza una vez cada muestra, teniendo un total de 3 muestras. La disolución se realiza en los laboratorios de la Aduana y se cuantifica en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

³ Se analiza una vez cada muestra, teniendo un total de 3 muestras. La disolución y cuantificación se realiza en los laboratorios de la Aduana.

3.1 DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA

Para la disolución de la muestra se consideran los resultados obtenidos en las pruebas de solubilidad, en donde se observa, que la muestra tratada simplemente con ácidos o mezcla de estos, no se disuelve por completo. Esto se debe a la presencia de silicatos y sílice que como se ha visto anteriormente son componentes de las escorias.

Se prueban tres tipos de digestiones ácidas, de las cuales, se seleccionan dos para cuantificar los elementos y de igual forma se prueban tres fusiones alcalinas y se selecciona una para la cuantificación, como se muestra en la Figura 3.2.

Una de las digestiones ácidas seleccionada, es con HCl y HNO_3 , en donde se espera que con el HCl se insolubilice los silicatos; y que con el HNO_3 se asegure la disolución de todos los elementos.

El otro método es una mezcla de HNO_3 , HF y H_2SO_4 ; se escoge esta mezcla, por que en la disolución o "ataque" de la muestra queda muy poco residuo, además una de las propiedades del HF, es que disuelve los silicatos y la sílice.

En el caso de la Fusión alcalina, se elige la mezcla de Na_2O_2 y NaOH, seguida de la digestión ácida, para permitir que se disuelva toda la muestra.

Las digestiones ácidas que utilizan HF, se realizaron en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana*, al igual que la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ y con KHSO_4 por la disponibilidad del material necesario. Sólo el método de la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ se repite en la FES Cuautitlán.

3.1.1 Digestión ácida

En las digestiones ácidas con HF, las muestras se pulverizaron en un mortero con pistilo de ágata, posteriormente se tamizaron en una malla de 75 μm o 0.0029 pulgadas.

HCl / HNO₃

En este caso se adicionó 1g de muestra seca a un matraz de bola de 100 mL, aproximadamente 3 mL de agua desionizada para formar una pasta, 7.5 mL de HCl 6M y 2.5 mL de HNO₃ concentrado, el matraz se deja tapado toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla se calienta moderadamente con un condensador de reflujo de aproximadamente 40 cm por dos horas y se deja enfriar. El condensado se enjuaga con un poco de agua desionizada. La solución se filtra a través de un filtro de celulosa resistente a los ácidos, lo recolectado se lleva a aforo de 100 mL con HNO₃ 1M o HCl 1M dependiendo del elemento.

HNO₃ / HF / H₂SO₄

Se pesan 0.1g de muestra pulverizada y tamizada en un vaso de teflón de 100 mL, se adiciona 3 mL de HNO₃ concentrado y posteriormente 2 mL de HF concentrado, se cubre con papel Parafilm y se calienta casi a sequedad, se adiciona 1.5 mL de H₂SO₄, se vuelve a tapar y se calienta brevemente. Se lleva a aforo de 100 mL con agua desionizada.

HNO₃ / HCl / HF

Se pesan 0.1g de muestra pulverizada y tamizada en un vaso de teflón de 100 mL, se adiciona 10 mL de HNO₃ concentrado, 5 mL de HCl concentrado y 3 mL de HF concentrado, se cubre con papel Parafilm y se calienta. Se lleva a aforo de 100 mL con agua desionizada.

3.1.2 Fusión Alcalina seguida de una digestión ácida

Las muestras que se utilizaron para la fusión se pulverizaron en un mortero de ágata con pistilo, posteriormente se tamizaron en una maya de 75 μm o 0.0029 pulgadas.

Na_2CO_3

Se pesan 0.5g de muestra en un crisol de Platino y se adiciona aproximadamente 2g de Na_2CO_3 , se llevan a la mufla a 900 C por 2 horas. Se deja enfriar y el sólido se pasa a un vaso de precipitado de 100 mL y finalmente se recupera con HNO_3 1M y se afora a 50 mL con este mismo ácido.

Na_2O_2 / NaOH

En un crisol de Zirconio se pesan 0.1g de muestra pulverizada y tamizada, se adiciona aproximadamente 2.5g de NaOH y Na_2O_2 respectivamente; con la flama de un mechero Fisher se calienta hasta que se funde la mezcla, es decir, cuando se tornan de un color rojo. Se deja enfriar y se recupera transfiriendo el crisol a un vaso de precipitado de 500 mL, se tapa con un vidrio de reloj de costilla, se adiciona lentamente 100 mL de HCl 1:1 y cuando termine de reaccionar la base con el ácido, se enjuaga el crisol y el vidrio de reloj con agua desionizada. Nuevamente se tapa el vaso de precipitado con el vidrio de reloj y se calienta hasta que se halla evaporado una parte de la solución. Se lleva a aforo de 250 mL con HCl 1M.

KHSO_4

En un crisol de Platino se pesan 0.1g de muestra pulverizada y tamizada, se adiciona aproximadamente 2.5g de KHSO_4 y se llevan a cabo los mismos pasos que la fusión anterior.

3.2 CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA Y EMISIÓN DE PLASMA

Una vez que se han seleccionado los elementos y los métodos de disolución, se cuantifica por Absorción Atómica y se comparan por Emisión de Plasma.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de los pasos empleados en el análisis cuantitativo de las muestras de escoria; como se puede observar se llevaron a cabo dos métodos de disolución: digestión ácida y fusión alcalina/digestión ácida. De los cuales, los resultados principales en la cuantificación son los obtenidos por la digestión ácida con HCl/HNO_3 y de la fusión alcalina analizados por Absorción Atómica. Cada una se analiza por cuatuplicado en la Nave de LEM de Química, teniendo un total de 12 muestras por disolución.

Con la digestión ácida de $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$, se pretende observar si se cuantifica en su totalidad cada elemento, a pesar del residuo que queda en la digestión. Los resultados se comparan con los de la fusión alcalina y se analizan por Emisión de Plasma para comparar entre los dos métodos de cuantificación. Se analiza una vez cada muestra, teniendo un total de 3 muestras; la digestión se realiza en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana*, al igual que la cuantificación por Emisión de Plasma y la cuantificación por Absorción Atómica se realiza en la *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1*.

Para el caso de la fusión alcalina, se realiza la disolución tanto en la FESC como en la *Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana*, de esta última se analiza una vez cada muestra, teniendo un total de 3 muestras, con el fin de observar la reproducibilidad del método, así también, esas mismas muestras se cuantificaron por Absorción Atómica y Emisión de Plasma para comparar entre los dos métodos.

La cuantificación por cada método se realizó de la siguiente manera:

Absorción Atómica

Para cada elemento se elabora una curva patrón; las longitudes de onda se seleccionan cuidando que no se encontraran cercanas entre sí para evitar cualquier interferencia.

La forma en que se realiza la curva patrón de cada elemento, tanto para la digestión ácida como para la fusión alcalina/digestión ácida es la siguiente:

- Curvas de calibración para la Digestión Ácida con HCl / HNO₃

El método utilizado para disolver cada uno de los metales de las curvas de calibración fue similar al empleado en la digestión y el aforo fue con HNO₃ 1M para todos los elementos excepto para el Hierro, el cual requiere que se encuentre en soluciones de HCl (misma concentración), para evitar que la absorbancia tenga una depresión en sus valores. El blanco tiene el mismo procedimiento de la digestión pero sin muestra y se afora con el respectivo ácido. Los parámetros utilizados en el equipo para cada elemento analizado se muestran en la Tabla 3.5.

- Curva de calibración para la Fusión Alcalina con Na₂O₂ / NaOH

El método utilizado para disolver cada uno de los metales de las curvas de calibración fue el sugerido en los manuales del equipo, se aforó con HCl 1M. El blanco se prepara con el mismo procedimiento de una fusión pero sin muestra problema; esto es para tener una referencia del efecto del sodio en las absorbancias. En estas mismas curvas se leyeron las muestras de la digestión ácida con HNO₃/HF/H₂SO₄; el blanco es de HCl 1M. Los parámetros utilizados en el equipo para cada elemento analizado se muestran en la Tabla 3.6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

HIERRO			
Estándar: Hierro metálico purificado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	386 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	5
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-40 ppm

ESTAÑO			
Estándar: estaño metálico granulado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	235.5 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	7
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-50 ppm

CROMO			
Estándar: Dicromato de Potasio grado analítico			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	425.4 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	7
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-12 ppm

MANGANESO			
Estándar: Dióxido de Manganeso			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	403.1 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	5
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-12 ppm

COBRE			
Estándar: Cobre metálico purificado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	217.9 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	4
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-18 ppm

Tabla 3.5 Parámetros ^{III} utilizados en el equipo de Absorción Atómica, para la Curva de Calibración de la Digestión Ácida con HCl/HNO₃

HIERRO			
Estándar: Hierro metálico purificado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	372 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	5
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-31 ppm

ESTAÑO			
Estándar: estaño metálico granulado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	235.5 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	7
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-2.1 ppm

CROMO			
Estándar: Dicromato de Potasio grado analítico			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	425.4 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	7
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-1.91 ppm

MANGANESO			
Estándar: Dióxido de Manganeso			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	403.1 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	5
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-12 ppm

COBRE			
Estándar: Cobre metálico purificado			
Parámetros instrumentales utilizados			
Método	Flama	Long. de onda	324.8 nm
Combustible	Acetileno	mA de la lamp.	4
Soporte	N ₂ O	Rango de Conc.	0-1.7 ppm

Tabla 3.6 Parámetros ^{III} utilizados en el equipo de Absorción Atómica, para la Curva de Calibración de la Fusión Alcalina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Emisión de Plasma

El equipo utilizado es un Espectrómetro de Emisión de Plasma Termo Jarrell Ash, Iris Advantage, dicho equipo, cuenta con el software *Termo SPEC/CID Versión 2.2*, en donde a través de varios programas preestablecidos, se agrupan los elementos de interés para el laboratorio. Dos de ellos se muestran en la Tabla 3.7.

Nombre del Programa	Elementos
Acero	Al, Cr, Mn, Mo, Ni, P, Si, Ti, V, Zn
Aluminio	B, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sr, Ti, Zn

Tabla 3.7 Elementos que contienen los programas de Acero y Aluminio del Termo SPEC/CID

Los resultados que no son de interés, pero que se cuantificaron por este método, se presentan en la sección de anexo en la Tabla 1. Así como las propiedades físicas y químicas de los metales cuantificados por ambos métodos.

4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados y Discusión

1. Análisis Cualitativo

1.1 ANÁLISIS QUÍMICO

Los resultados se presentan en el orden mostrado en el diagrama de la Figura 3.1.

Análisis Preliminar

• <i>Estado Físico</i>	Las tres muestras de Escoria son sólidos de textura mixta.	
• <i>Color</i>	Negro y gris.	
• <i>Ensayos por vía seca</i>		
Calent. en tubo de ensaye:	No se observa desprendimiento de gases, no sublima, no funde y a temperaturas altas, el sólido se hace incandescente (color rojo).	
• <i>Ensayo por vía húmeda</i>		
	Solubilidad	
<i>Disolvente</i>	<i>Frio</i>	<i>Caliente</i>
H ₂ O	Insoluble.	Insoluble
HCl	Parcialmente soluble, solución amarilla clara con desprendimiento de gas.	Parcialmente soluble, solución amarilla con desprendimiento de gas.
HNO ₃	Parcialmente soluble.	Parcialmente soluble, cambio de color de algunos granitos a verde.
H ₂ SO ₄	Insoluble, solución incolora.	Insoluble, solución incolora.
NaOH	Insoluble.	Insoluble.
HCl/HNO ₃	Parcialmente soluble, solución amarilla clara con desprendimiento de gas.	Parcialmente soluble, solución amarilla clara con desprendimiento de gas.

Tabla 4.1 Resultados del Análisis Preliminar.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Análisis Sistemático de Cationes

Los pasos del análisis sistemático, se muestran en la Tabla 2.1. A continuación se muestra los resultados y la forma en que fueron identificados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Resultados del Análisis Sistemático.	
<i>1er. reactivo HCl</i>	
Elemento	<i>Plomo, Plata y Mercurio.</i>
Resultado	Negativo para los 3 elementos.
Método:	Separación de $PbCl_2$ por solubilidad (esta sal es mucho más soluble en agua caliente que la sales correspondientes a Ag y Hg) y posterior precipitación con H_2SO_4 en este caso no precipita. En los casos de Hg y Ag, se separan e identifican con una solución de amoniaco, en donde la plata se hace soluble y el mercurio forma partículas negras; estas no se forman; la plata no se identifica.
Elemento	<i>Silice.</i>
Resultado:	Positivo debido a la naturaleza de la muestra.
Método:	Insolubilización de la silice y silicatos con HCl.
<i>2do. reactivo H_2S</i>	
El color del precipitado	es amarillo claro, por lo cual se descarta la existencia de Hg, Bi, Pb y Cu.
Elemento	<i>Arsénico.</i>
Resultado	Negativo.
Método	A unas gotas de As que se encuentra en forma de AsO_4^{3-} , se adiciona HNO_3 dil y 10 gotas de molibdato amonico 10%, se calienta a baño maria, se forma un precipitado y solución amarilla.
Elemento	<i>Antimonio</i>
Resultado	Negativo
Método	2-3 gotas de Sb^{3+} con 4-5 gotas de rodamina B al 0.01% se anade 5-6 gotas de benceno y se agita; se espera en la fase orgánica un color violáceo.
Elemento	<i>Estano.</i>
Resultado	Positivo, coloración verde.
Método	5-6 gotas se le adiciona una pequeña cantidad de Fe en polvo para reducir el Sn de IV a II, se centrifuga y al líquido limpio, se le adiciona unas gotas de una solución de azul de metileno, se espera un cambio de coloración.
Elemento	<i>Cobre.</i>
Resultado	Negativo.
Método	Se trata con 5-6 gotas de NH_3 concentrado, se espera una coloración azul por la formación de $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Continuación de la Tabla 4.2 Resultados del Análisis Sistemático.

3er. reactivo NH₄Cl / NH₄OH

Se obtiene un precipitado de color marrón.

Elemento	Hierro.
Resultado	Positivo, precipitado de color azul
Método	A unas gotas se le adiciona unas gotas de hexacionoferrato (II) de potasio, precipitado de color azul.
Elemento	Cromo.
Resultado	Positivo, precipitado de color amarillo y otro blanco.
Método	A unas gotas se vierten en un exceso de NaOH. Se agita, se calienta suavemente y se le adiciona 2-3 gotas de H ₂ O ₂ y se calienta, la solución se torna de color amarillo, se centrifuga y al liquido se le adiciona 2-3 gotas de acetato de plomo, el precipitado es de color amarillo.
Elemento	Aluminio.
Resultado	Positivo, precipitado blanco.
Método	5-6 gotas se le adiciona una pequeña cantidad de NaOH hasta llegar a un pH = 6.
Elemento	Manganeso.
Resultado	Negativo.
Método	Se evaporan unas gotas, para eliminar el HCl, se retoma con HNO ₃ y se añade una pequeña cantidad de PbO ₂ , se calienta en baño maría, el liquido debe tornarse violeta característico del permanganato.

4to. reactivo H₂S

El precipitado que se obtiene es de color blanco amarillento, se descarta el Co y Ni.

Elemento	Zinc.
Resultado	Positivo, precipitado de color blanquecino.
Método	Se evapora a sequedad para eliminar el HNO ₃ , el residuo se retoma con ácido acético, añadiendo eventualmente unas gotas de acetato de sodio hasta un pH = 2.5, se trata con Na ₂ S; precipitado blanco.
Elemento	Manganeso.
Resultado	Negativo.
Método	Se repite la reacción de PbO ₂
Elemento	Níquel.
Resultado	Negativo.
Método	Se trata con NH ₃ hasta un pH = 9, se añade unas gotas de dimetilglioxima, se forma un precipitado rojo-fresa.

Continuación de la Tabla 4.2 Resultados del Análisis Sistemático.	
<i>Solución filtrada</i>	
A la solución filtrada resultante, se concentra para eliminar la mayor parte de amoníaco, se le añade 1 ml. de HCl y se evapora para eliminar el H ₂ S, Na ₂ S y el exceso de HCl, se disuelve el residuo en ácido acético (pH=4,5) y se investiga los cationes alcalino-terreos y alcalinos en forma de acetato.	
Elemento	<i>Bario.</i>
Resultado	Negativo.
Método	Se trata dos o tres gotas de la muestra con cromato potásico, se forma un precipitado amarillo de cromato de bario (reacción específica).
Elemento	<i>Estroncio.</i>
Resultado	Negativo.
Método	De la solución precipitada de Ba, se centrifuga y se separa, al líquido se le añade un volumen igual de etanol, en presencia Sr, se forma un precipitado amarillo de SrCrO ₄ .
Elemento	<i>Calcio.</i>
Resultado	Positivo.
Método	A unas gotas, se añade 2-3 gotas de oxalato de amonio, se forma un precipitado blanco de oxalato de calcio.

Los elementos que se identificaron a través del análisis sistemático se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Elementos identificados cualitativamente			
Cr	Sn	Fe	Si
Zn	Al	Ca	

1.2 ANÁLISIS INSTRUMENTAL

☑ Disparo de Emisión

Los elementos que se identificaron por medio de este método se presentan en la Tabla 4.4

Disparo de Emisión			
Cr	Sn	Ti	Si
Cu	Al	W	Fe
Zn	Mn	Mg	Ca

Tabla 4.4 Resultados del Análisis Instrumental por Disparo de Emisión.

☑ Fluorescencia de Rayos X

Las lecturas reportadas son Cps (Cuentas por segundo); este valor no es representativo de la cantidad de elemento presente en la muestra, sin embargo da una idea (no exacta) de la proporción en que se encuentra. Los elementos que se identificaron por este método se presentan en la Tabla 4.5.

Fluorescencia de Rayos X			
Elemento	Cps	Elemento	Cps
Al	30550	Ca	92540
Cr	923	Cu	3868
Fe	88480	Mn	11850
Sn	200	Sr	2719
Ti	1933	Zn	748
Zr	10640	As	2714
Ni	565	K	2145

Tabla 4.5 Resultados del Análisis Instrumental por Fluorescencia de Rayos X.

1.3 DISCUSIÓN DEL ANÁLISIS CUALITATIVO

La Tabla 4.6, muestra los resultados del análisis cualitativo, de acuerdo al procedimiento utilizado.

Método		
Químico	Disparo de Emisión	Fluorescencia de Rayos X
Cr	Cr	Cr
Zn	Zn	Zn
Sn	Sn	Sn
Fe	Fe	Fe
Ca	Ca	Ca
Si	Si	Si
Al	Al	Al
	Cu	Cu
	Mn	Mn
	Ti	Ti
	Mg	Ni
	W	Sr
		As
		Zr
		K

Tabla 4.6 Resultados del Análisis Cualitativo.

Como se puede observar casi la mitad de los elementos presentes en la muestra de escoria de fundición, fueron identificados por el análisis químico, dicho análisis es útil, ya que permite tener una idea del comportamiento de la muestra. Sin embargo, a pesar de que es un buen método, está limitado por la cantidad presente de los elementos (concentración límite), de la disponibilidad de los reactivos necesarios y de que en el procedimiento del ensayo no se contamine la muestra.

Por otro lado, el análisis instrumental, tiene la capacidad de identificar un mayor número de elementos, sin requerir algún tratamiento extra de la muestra, esto es una gran ventaja, pues se evita que en el tratamiento de está se pierdan (se volatilicen), enmascaren o sean difíciles de separar. Pero va estar en función del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

número de placas de identificación con que se cuente para el equipo de disparo de emisión o de los programas establecidos, como en el caso de fluorescencia de rayos X.

De acuerdo con los elementos identificados en la muestra de escoria, ésta puede provenir de una industria que manufactura el hierro en alto horno. Por lo general, este tipo de escoria está constituida de FeO , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , además de algunas impurezas en cantidades variables de MnO , TiO_2 , S , P_2O_5 , ZnO , Pb , Cu y metales alcalinos. ⁽¹⁶⁾

Pero además en este tipo de horno, es común que se lleve a cabo la reducción de otras menas de óxidos que cumplen con los mismos principios de fabricación del hierro como son los óxidos de los metales de Pb , Sn , Cu y Ni los cuales son más nobles que el hierro. ⁽¹⁶⁾

2. Análisis Cuantitativo

Los resultados se presentan en el orden mostrado en el diagrama de la Figura 3.2. Los elementos que se seleccionaron para cuantificar, a partir de los resultados del análisis cualitativo y que además son de interés, para la continuación de este proyecto multidisciplinario son cinco: Hierro, Manganeso, Estaño, Cobre y Cromo

2.1 DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA

Se consideran los resultados obtenidos en las pruebas de solubilidad, en donde se observa, que la muestra tratada simplemente con ácidos o mezcla de éstos, no se disuelve por completo. Esto se debe a la presencia de silicatos y sílice que como se ha visto anteriormente son componentes de las escorias de acuerdo a los resultados del análisis cualitativo y de la bibliografía consultada.

Por ello se prueban tres tipos de digestión ácida, a dos de ellas en las mezclas se les adiciona HF; este ácido tiene la capacidad de disolver los silicatos y la sílice; la otra digestión, es similar al método de precipitación de la sílice. También se prueban tres tipos de fusión alcalina seguida de una digestión ácida.

☑ Digestión ácida

La Tabla 4.7 muestra los resultados de la digestión ácida.

Disolución	Digestión Ácida		
	HCl/HNO ₃	HNO ₃ /HF/H ₂ SO ₄	HNO ₃ /HCl/HF
Completa			
Incompleta	✱	✱	✱

Tabla 4.7 Resultados de la digestión ácida.

Los residuos de cada digestión tienen la siguiente apariencia:

- HCl/HNO₃: sólido parecido a la arena, de color blanco con algunos granitos rosas.
- HNO₃/HF/H₂SO₄: sólido en forma de granitos de color Negro.
- HNO₃/ HCl/HF: sólido en forma de granitos de color Negro.

Como se puede observar, las dos muestras en las que se utiliza HF en la digestión, no se disolvieron en su totalidad, sin embargo en la digestión con H₂SO₄ quedó menos residuo.

La forma de actuar del HF, es que al entrar en contacto con la sílice de la muestra, se desprende en forma de SiF₄, y en contacto con el agua forma el H₂SiF₆ el cual se disuelve y se forma además H₂SiO₃, un silicato soluble que en medio ácido puede dar soluciones coloidales; en el caso de las muestras no se formó ningún coloide, pero existe la posibilidad que dicho sólido sea de este silicato.

Λ partir de estos resultados, se selecciona para cuantificar los elementos, la digestión con HCl/HNO₃ y HNO₃/HF/H₂SO₄, en donde la primera es similar al método de precipitación de la sílice y en la segunda se espera que el residuo sea el H₂SiF₆. Los resultados se comparan con la fusión alcalina.

Fusión alcalina seguida de una digestión ácida

La Tabla 4.8 muestra los resultados de la fusión alcalina seguida de la digestión ácida.

Disolución	Fusión Alcalina / Digestión ácida		
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O ₂ /NaOH	KHSO ₄
Completa		⊛	
Incompleta	⊛		⊛

Tabla 4.8 Resultados de la fusión alcalina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los residuos de las fusiones tienen la siguiente apariencia.

- Na_2CO_3 : sólido mixto de color negro, blanco y algunos granitos de color amarillo.
- KHSO_4 : sólido en forma de granitos de color negro.

De las tres fusiones alcalinas probadas, sólo una disolvió a la muestra de escorias; por lo cual, se decidió utilizar ésta para cuantificar los elementos seleccionados. Este método, es la base para comparar los resultados. Las otras dos se descartan porque es deficiente la disolución de la muestra.

2.2 CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA A PARTIR DE LA DIGESTIÓN ÁCIDA CON HCl/HNO_3

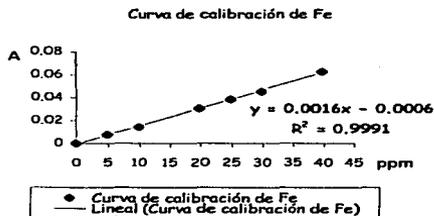
Como se mencionó anteriormente, se hicieron cuatro repeticiones por muestra. La nomenclatura para referirse a las muestras es la siguiente:

nRm en donde n indica el número de muestra,
 m indica la repetición.

Las concentraciones en ppm de cada muestra y el promedio de estas, así como el análisis estadístico para cada elemento se presenta a continuación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Hierro



Gráfica 4.1 Curva de calibración de Fe en A.A.

Muestra	Λ^{610nm}	ppm de Fe
1R1	0.0323	170.6375
1R2	0.0350	184.8437
1R3	0.0343	181.6074
1R4	0.0355	187.9457
2R1	0.0293	155.4494
2R2	0.0500	263.1995
2R3	0.0340	180.0643
2R4	0.0333	175.5967
3R1	0.0310	164.0420
3R2	0.0356	187.0639
3R3	0.0347	183.5788
3R4	0.0330	174.3375

Tabla 4.9 Concentración en ppm de Fe en la muestra de escoria

En este caso debido a que las tres muestras de laboratorio son submuestras, se considera que las doce mediciones, pertenecen a una sola muestra.

Como se puede observar el valor máximo de la muestra 2R2 y mínimo de 2R1, se pueden encontrar fuera del conjunto de valores. Según el Método de Dixon y Grubbs, se determina que:

- Método de Dixon

Para $n = 12$ con un 5 % de riesgo.

$$\text{Valor máximo} = \frac{(X_n - X_{n-2})}{(X_n - X_2)} = \frac{(263.1995 - 187.0639)}{(263.1996 - 164.0420)} = 0.7678$$

$$\text{Valor mínimo} = \frac{(X_3 - X_1)}{(X_{n-1} - X_1)} = \frac{(170.6375 - 155.4494)}{(187.9457 - 155.4494)} = 0.4674$$

$$\text{Criterio } \Gamma_{\text{calc}} \leq \Gamma_n$$

0.7678 \leq 0.546 Se descarta el valor de 263.1995 ppm.
0.4674 \leq 0.546 Se conserva el valor de 155.4494 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

• Método de Grubbs

Para $n = 12$ con un 5% de riesgo.

Media = 184.0305 ppm.

Desviación estándar = 26.7575 ppm.

Valor máximo $T_{\text{calc}} = (X_n - \bar{x}) / S \rightarrow (263.1995 - 184.0305) / 26.7575 = 2.9588$

Valor mínimo $T_{\text{calc}} = (\bar{x} - x_1) / S \rightarrow (184.0305 - 155.4494) / 26.7575 = 1.0682$

Criterio $T_{\text{calc}} \leq T_{\text{tabla}}$

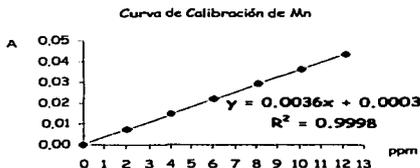
Máximo $2.9588 \leq 2.176$ Se descarta el valor de 263.1995 ppm.

Mínimo $1.0682 \leq 2.176$ Se conserva el valor de 155.4494 ppm.

Sólo se descarta el valor máximo de 263.1995 ppm y se calcula los valores de media, desviación estándar, coeficiente de variación e intervalo de confianza.

- **Media:** 176.8333 ppm.
- **Desviación estándar:** 3.0727 ppm.
- **Int. Conf. al 95%:** 176.8333 \pm 2.0617 ppm.

☒ Manganeso



• Curva de calibración de Manganeso
— Lineal (Curva de calibración de Manganeso)

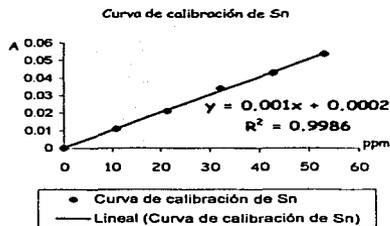
Muestra	A^{403nm}	ppm de Mn
1R1	0.0342	119.2906
1R2	0.0483	168.2285
1R3	0.0349	122.1123
1R4	0.0349	122.1734
2R1	0.0354	123.7356
2R2	0.0369	128.9990
2R3	0.0360	125.9409
2R4	0.0369	128.4601
3R1	0.0353	123.2045
3R2	0.0380	131.9438
3R3	0.0374	130.7067
3R4	0.0381	132.8286

Gráfica 4.2 Curva de calibración de Mn en A.A.

Tabla 4.10 Concentración en ppm de Mn en la muestra de escoria.

- **Método de Dixon y Grubbs:** Al evaluar entre el valor máximo 168.2285 ppm y el valor mínimo 119.2906 ppm por los dos métodos se encuentra que se descarta el valor de 168.2285 ppm.
- **Media:** 126.3087 ppm.
- **Desviación Estándar:** 4.5368 ppm.
- **Int. Confianza al 95%:** 126.3087 \pm 3.0477 ppm.

TRABAJO CON
 FALLA DE ORIGEN

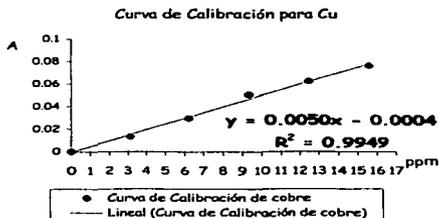
Estaño


Gráfica 4.3 Curva de calibración de Sn en A.A.

Muestras	$A^{2179\text{nm}}$	ppm de Sn
1R1	0.0042	3.9833
1R2	0.0051	4.8849
1R3	0.0048	4.5959
1R4	0.0043	4.0984
2R1	0.0263	26.0531
2R2	0.0255	25.2672
2R3	0.0333	33.0735
2R4	0.0312	30.8304
3R1	0.0308	30.4994
3R2	0.0352	34.7257
3R3	0.0338	33.5497
3R4	0.0318	31.4804

Tabla 4.11 Concentración en ppm de Sn en la muestra de escoria.

- **Método de Dixon y Grubbs:** Se descartan las mediciones de las muestras 1R1 a 1R4 debido a que se encuentran por debajo de la media de los valores entre 2R1 a 3R4; esto se puede deber a un error asociado a la lectura en el equipo de absorción atómica.
- **Media:** 30.6849 ppm.
- **Desviación Estándar:** 1.2081 ppm.
- **Int. Confianza al 95%:** 30.6849 ± 1.0102 ppm.

 Cobre


Gráfica 4.4 Curva de calibración de Cu en A.A.

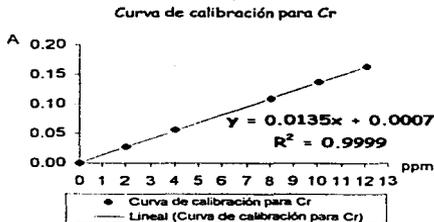
Muestra	$A^{2179\text{nm}}$	ppm de Cu
1R1	0.0480	9.6395
1R2	0.0575	11.5442
1R3	0.0608	12.2290
1R4	0.0530	10.6757
2R1	0.0494	9.9421
2R2	0.0548	11.0257
2R3	0.0581	11.6906
2R4	0.0580	11.6161
3R1	0.0609	12.2197
3R2	0.0595	11.8861
3R3	0.0589	11.8422
3R4	0.0457	9.1851

Tabla 4.12 Concentración en ppm de Cu en la muestra de escoria.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

- **Método de Dixon y Grubbs:** Se aceptan todos los valores, de acuerdo a los dos métodos.
- **Media:** 11.1247 ppm.
- **Desviación Estándar:** 1.0370 ppm.
- **Int. Confianza al 95%:** 11.1247 ± 0.6589 ppm.

☑ Cromo



Gráfica 4.6 Curva de calibración de Cr en A.A.

Muestras	$A^{425.4 \text{ nm}}$	ppm de Cr
1R1	0.0516	3.7546
1R2	0.0490	3.5667
1R3	0.0521	3.8040
1R4	0.0531	3.8799
2R1	0.0537	3.9189
2R2	0.0549	4.0096
2R3	0.0550	4.0190
2R4	0.0552	4.0150
3R1	0.0549	4.0016
3R2	0.0561	4.0715
3R3	0.0553	4.0384
3R4	0.0559	4.0734

Tabla 4.13 Concentración en ppm de Cr en la muestra de escoria.

- **Método de Dixon y Grubbs:** Se evalúa el valor máximo de 4.0734 ppm y el valor mínimo de 3.5667 ppm y se descarta este último.
- **Media:** 3.9625 ppm.
- **Desviación Estándar:** 0.1080 ppm.
- **Int. Confianza al 95%:** 3.9625 ± 0.0725 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3 Cuantificación a partir de la digestión ácida con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Los resultados para absorción atómica se calcularon a partir de las ecuaciones de las rectas de las curvas de calibración, utilizadas para la fusión alcalina seguida de la digestión ácida. Se analiza cada muestra, teniendo un total de tres submuestras.

2.3.1 Absorción Atómica

Los resultados obtenidos a través de la cuantificación por absorción atómica para este método de disolución son los siguientes:

Muestra	Hierro		Manganeso		Estaño		Cobre		Cromo	
	$\lambda^{272 \text{ nm}}$	ppm	$\lambda^{407.1 \text{ nm}}$	ppm	$\lambda^{255 \text{ nm}}$	ppm	$\lambda^{728 \text{ nm}}$	ppm	$\lambda^{359 \text{ nm}}$	ppm
1	0.0931	425.2294	0.0527	219.9750	0.0037	19.9676	0.0200	9.5141	0.0237	8.1357
2	0.0807	401.5000	0.0508	231.1364	0.0058	34.1176	0.0100	5.0794	0.0221	8.2641
3	0.0902	444.5545	0.0515	231.9982	0.0084	48.9225	0.0133	6.7578	0.0222	8.2197
Media		423.7613		227.7032		34.3359		7.1171		8.2065
s		21.5647		10.6701		14.4787		1.8864		0.0652
Error max		53.5741		26.5082		35.9700		4.6865		0.1620

Tabla 4.14 Concentración en ppm y análisis estadístico para cada elemento

2.3.2 Emisión de plasma

Se analiza cada muestra, haciendo un total de tres submuestras. Los resultados mostrados en la Tabla 4.15 son concentraciones promedio en ppm, para cada elemento en la digestión ácida con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y cuantificados por emisión de plasma.

Muestra	ppm Fe	ppm Mn	ppm Cu	ppm Cr
1	312.000	143.0000	7.000	4.600
2	254.000	129.0000	3.400	4.200
3	288.000	131.0000	4.600	4.400
Media	284.6667	134.3333	5.000	4.400
s	29.1433	7.5719	1.8330	0.200
Error Max	72.4019	18.8111	4.5539	0.4969

Tabla 4.15 Concentración en ppm y análisis estadístico para cada elemento.

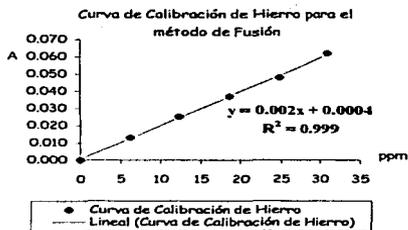
2.4 Cuantificación por Absorción Atómica a partir de la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ seguida por digestión ácida con HCl 1:1

Como se mencionó anteriormente, se hicieron cuatro repeticiones por muestra. La nomenclatura para referirse a las muestras es la siguiente:

$F_n R_m$ en donde F_n indica el número de muestra.
 m indica la repetición.

Las concentraciones en ppm de cada muestra y el promedio de estas, así como el análisis estadístico para cada elemento se presenta a continuación.

Fe Hierro



Gráfica 4.6 Curva de calibración de Fe en A.A.

Muestra	$\Delta^{172 \text{ nm}}$	ppm de Fe
F1R1	0.0453	214.4222
F1R2	0.0349	168.2927
F1R3	0.0349	170.6231
F1R4	0.0393	189.9414
F2R1	0.0335	164.5129
F2R2	0.0353	172.7723
F2R3	0.0374	173.8722
F2R4	0.0337	166.0020
F3R1	0.0401	193.4698
F3R2	0.0342	168.1592
F3R3	0.0342	167.8252
F3R4	0.0345	170.1597

Tabla 4.16 Concentración en ppm de Fe en la muestra de escoria.

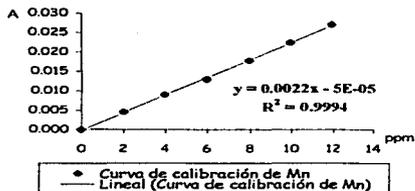
- Método de Dixon y Grubbs:
- Se descarta el valor de 214.4222 ppm.
- Media: 173.2391 ppm.
- Desviación Estándar: 9.5567 ppm.
- Int. Confianza al 95%: 173.2391 \pm 6.4198 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

☑ **Manganeso**

Curva de Calibración de Mn para el método de Fusión



Gráfica 4.7 Curva de calibración de Mn en A.A.

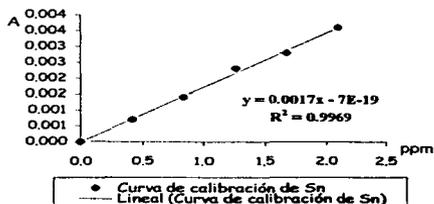
Muestra	$A^{4031\text{ nm}}$	ppm de Mn
FIR1	0.0202	87.9135
FIR2	0.0144	64.0798
FIR3	0.0145	65.4168
FIR4	0.0144	64.1424
F2R1	0.0147	66.6456
F2R2	0.0144	65.0315
F2R3	0.0151	64.7215
F2R4	0.0140	63.6726
F3R1	0.0137	60.9162
F3R2	0.0126	57.2139
F3R3	0.0164	74.2530
F3R4	0.0185	84.1499

Tabla 4.17 Concentración en ppm de Mn en la muestra de escoria.

- *Método de Dixon y Grubbs*: No se descarta ningún valor.
- *Media*: 68.1797 ppm.
- *Desviación Estándar*: 9.2424 ppm.
- *Int. Confianza al 95%*: 68.1797 ± 5.8724 ppm.

☑ **Estaño**

Curva de calibración de Sn para el método de Fusión



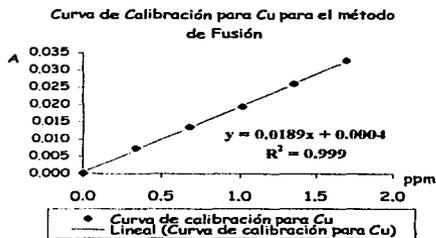
Gráfica 4.8 Curva de calibración de Sn en A.A.

Muestras	$A^{2355\text{ nm}}$	ppm de Sn
FIR1	0.0018	10.1129
FIR2	0.0021	12.0516
FIR3	0.0018	10.4730
FIR4	0.0020	11.4890
F2R1	0.0023	13.4487
F2R2	0.0027	15.7251
F2R3	0.0027	14.9270
F2R4	0.0022	12.9025
F3R1	0.0029	16.6265
F3R2	0.0027	15.8033
F3R3	0.0029	16.9402
F3R4	0.0021	12.3283

Tabla 4.18 Concentración en ppm de Sn en la muestra de escoria.

- *Método de Dixon y Grubbs:* No se descarta ningún valor.
- *Media:* 13.5690 ppm.
- *Desviación Estándar:* 2.3809 ppm.
- *Int. Confianza al 95%:* 13.5690 ± 1.5128 ppm.

Cobre



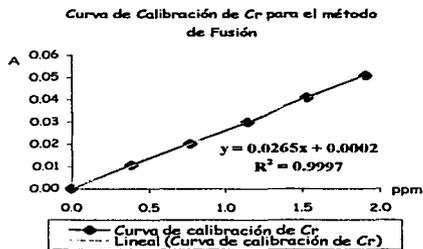
Gráfica 4.9 Curva de calibración de Cu en A.A.

Muestras	$A^{324.8\text{ nm}}$	ppm de Cu
F1R1	0.0084	4.0428
F1R2	0.0061	2.9423
F1R3	0.0065	3.1924
F1R4	0.0101	5.0120
F2R1	0.0024	1.0519
F2R2	0.0031	1.4144
F2R3	0.0030	1.2929
F2R4	0.0026	1.1605
F3R1	0.0037	1.7018
F3R2	0.0052	2.5270
F3R3	0.0052	2.5220
F3R4	0.0054	2.6402

Tabla 4.19 Concentración en ppm de Cu en la muestra de escoria.

- *Método de Dixon y Grubbs:* No se descarta ningún valor.
- *Media:* 2.4584 ppm.
- *Desviación Estándar:* 1.2258 ppm.
- *Int. Confianza al 95%:* 2.4584 ± 0.7789 ppm.

☑ Cromo



Gráfica 4.10 Curva de calibración de Cr en A.A.

Muestras	$A^{4254 \text{ nm}}$	ppm de Cr
F1R1	0.0103	3.6402
F1R2	0.0073	2.6139
F1R3	0.0086	3.1353
F1R4	0.0091	3.2798
F2R1	0.0079	2.8883
F2R2	0.0072	2.6154
F2R3	0.0076	2.6245
F2R4	0.0068	2.4831
F3R1	0.0097	3.4941
F3R2	0.0087	3.1916
F3R3	0.0084	3.0728
F3R4	0.0086	3.1635

Tabla 4.20 Concentración en ppm de Cr en la muestra de escoria.

- *Método de Dixon y Grubbs*: No se descarta ningún valor.
- *Media*: 3.0169 ppm.
- *Desviación Estándar*: 0.3734 ppm.
- *Int. Confianza al 95%*: 3.0169 \pm 0.2372 ppm.

2.5 Cuantificación a partir de la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ seguida por digestión con HCl 1 : 1

Como se mencionó anteriormente, en esta cuantificación se observa por una parte la reproducibilidad del método de digestión y se comparan los métodos de cuantificación en una muestra. Los resultados para absorción atómica se calcularon a partir de las ecuaciones de las rectas de las curvas de calibración, utilizadas para la fusión alcalina. Se analiza una vez cada muestra, haciendo un total de tres muestras.

2.5.1 Absorción Atómica

Muestra	Hierro		Manganeso		Estaño		Cobre		Cromo	
	$A^{472\text{nm}}$	ppm	$A^{4011\text{nm}}$	ppm	$A^{2333\text{nm}}$	ppm	$A^{248\text{nm}}$	ppm	$A^{1979\text{nm}}$	ppm
1	0.0317	151.9417	0.0152	67.2992	0.0021	11.9931	0.0079	3.8527	0.0083	2.9676
2	0.0297	145.0495	0.0146	65.9316	0.0034	19.8020	0.0060	2.9336	0.0077	2.8022
3	0.0300	143.6893	0.0183	80.9797	0.0025	14.2776	0.0063	3.0308	0.0073	2.6012
Media		146.8935		71.4035		15.3576		3.2724		2.7903
s		4.4245		8.3214		4.0149		0.5049		0.1835
Error max.		± 10.9919		± 20.6731		± 9.9743		± 1.2544		± 0.4558

Tabla 4.21 Concentración en ppm y análisis estadístico para cada elemento.

2.5.2 Emisión de Plasma

Se analiza cada muestra, haciendo un total de tres submuestras. Los resultados mostrados en la Tabla 4.22 son concentraciones promedio en ppm, para cada elemento en la fusión alcalina seguida de la digestión ácida y cuantificados por emisión de plasma.

Muestra	ppm Fe	ppm Mn	ppm Cu	ppm Cr
1	182.0000	79.6000	0.9200	2.6400
2	200.8000	96.4000	0.0000	2.1200
3	209.6000	92.0000	0.0000	2.2000
Media	197.4667	89.3333	-	2.3200
s	14.0987	8.7117	-	0.2800
Error Max.	-35.0259	± 21.6428	-	= 0.6956

Tabla 4.22 Concentración en ppm y análisis estadístico para cada elemento.

2.6 Discusión de los resultados del Análisis Cuantitativo

En la Tabla 4.23, se muestran los resultados de las concentraciones promedio en ppm para cada elemento de acuerdo al método de disolución de la muestra y cuantificación.

Tabla 4.23 Concentración Promedio en ppm para cada elemento de acuerdo al método empleado

Elemento	DIGESTIÓN ÁCIDA			FUSIÓN ALCALINA / DIGESTIÓN ÁCIDA		
	HCl/HNO ₃	HNO ₃ /HF/H ₂ SO ₄		Na ₂ O ₂ /NaOH (12)	Na ₂ O ₂ /NaOH (3)	
	A.A	A.A	E.P	A.A	A.A	E.P
Fe	176.8333	223.7613	284.6667	173.2391	146.8935	197.4667
Mn	126.3087	227.7032	134.3333	68.1797	71.4035	89.3333
Sn	30.6849	34.3359	-	13.5690	15.3576	-
Cu	11.1247	7.1171	5.0000	2.4584	3.2724	-
Cr	3.9625	8.2065	4.4000	3.0169	2.7903	2.3200

Como se observa en la tabla, faltan los resultados de la cuantificación de estaño por emisión de plasma para los dos métodos de disolución y los de cobre por el método de fusión alcalina seguida de la digestión ácida por emisión de plasma. En el primer caso no se realizó la cuantificación ya que este elemento no se encuentra incluido en los programas de dicho equipo y en el segundo caso, de las tres cuantificaciones sólo registro un valor; esto se debe a un error de lectura del equipo el cual se puede deber a que la línea de emisión (líneas del patrón) y del analito no se encontraban en la misma región espectral, es decir no estaba "calibrado" y para evitar cometer un error en la estimación de la concentración, se descartan estos resultados. Los bloques de resultados que se analizan son los siguientes:

- Digestión ácida con HCl/HNO₃ y Fusión alcalina con Na₂O₂/NaOH seguida de una digestión ácida cuantificadas por absorción atómica
- Fusión alcalina con Na₂O₂/NaOH (3) seguida de una digestión ácida, cuantificada por absorción atómica y emisión de plasma.
- Digestión ácida con HNO₃/HF/H₂SO₄ cuantificada por absorción atómica y emisión de plasma.

- Fusiones alcalinas con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (12 y 3) seguidas de una digestión ácida cuantificadas por absorción atómica.
- ☑ HCl/HNO_3 vs $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ /digestión ácida cuantificados por absorción atómica

En esta comparación, se considera dos técnicas de disolución de la muestra de escoria, tanto por digestión ácida como por fusión alcalina seguida de una digestión ácida. El método de cuantificación es por absorción atómica.

Elemento	Cuantificación por absorción atómica.	
	HCl/HNO ₃ (ppm)	Na ₂ O ₂ /NaOH/dig. ác. (12) (ppm)
Fe	176.8333	173.2391
Mn	126.3087	68.1797
Sn	30.6849	13.5690
Cu	11.1247	2.4584
Cr	3.9625	3.0169

Tabla 4.24 Concentración en ppm de HCl/HNO₃ vs Na₂O₂/NaOH/digestión ácida por absorción atómica.

Como se puede observar en la Tabla 4.24, los resultados de las dos técnicas de disolución son distintas, excepto para Hierro y Estaño. Esto se corrobora al compararse las medias, por medio de hipótesis estadísticas que implican dos medias, con un 95% de confianza para cada elemento. El planteamiento es el siguiente.

Hipótesis nula	$H_0 = \mu_A = \mu_B$	donde: A es para el método de HCl/HNO ₃ .
Hipótesis alternativa	$H_1 = \mu_A >, <, \neq \mu_B$	B es para el método de Na ₂ O ₂ /NaOH/dig. ác.
Se acepta la	H_0 si $t_c < t_c < t_t$	donde: t_c es t calculada.
Se rechaza la	H_0 si $t_t > t_c > t_t$	t_t es t de tabla de t Student en $n-1$ g.l.
Se reserva la	H_0 si $t_c \pm t_t$	

Los resultados son:

• Hierro	$t_c = 1.1875$	$t_r = \pm 2.086$	Se acepta.
• Manganeso	$t_c = 18.8554$	$t_r = \pm 2.080$	Se rechaza.
• Estaño	$t_c = 18.6758$	$t_r = \pm 2.101$	Se rechaza.
• Cobre	$t_c = 11.2514$	$t_r = \pm 2.086$	Se rechaza.
• Cromo	$t_c = 8.0818$	$t_r = \pm 2.080$	Se rechaza.

Por lo cual, se concluye que el método de disolución de la muestra de escoria, influye en los resultados, esto se puede deber a la forma en que se lleva a cabo o por interferencias, es decir, en el caso de la digestión ácida, al realizar la separación de la sílice, posiblemente los elementos continúen siendo parte de esta. En los resultados se puede ver que en forma general es menor la concentración para el método de fusión alcalina. Para la fusión alcalina, existe la posibilidad de que el sodio del peróxido y del hidróxido, este aumentando o disminuyendo la absorbancia. ⁽²⁰⁾ Sin embargo, estos dos métodos de disolución no parecen influenciar en la cuantificación del Hierro.

☒ Absorción Atómica vs Emisión de Plasma para la disolución con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{digest. ác.}$

En este análisis, se compara los métodos de cuantificación (absorción atómica vs emisión de plasma) para un solo método de disolución $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{digestión ácida}$.

Elemento	Disolución con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{digestión ácida}$ (3)	
	Absorción Atom. (ppm)	Emisión de Plasma (ppm)
Fe	146.8935	197.4667
Mn	71.4035	52.5333
Sn	15.3576	-
Cu	3.2724	-
Cr	2.7903	2.3200

Tabla 4.25 Resultados en ppm de A.A vs E.P para la disolución con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{digestión ácida}$.

En la Tabla 4.25, se puede observar que los resultados de los dos métodos sólo son similares para el Cromo. Esta afirmación se comprueba con una Hipótesis estadística que implican dos medias, con un 95% de confianza para cada elemento. El planteamiento es el siguiente:

Hipótesis nula	$H_0 = \mu_A - \mu_B$	donde: A es para el método de Absorción atómica.
Hipótesis alternativa	$H_1 = \mu_A >, <, \neq \mu_B$	B es para el método de Emisión de plasma.
Se acepta la	H_0 si $t_c < t_c < t_t$	donde: t_c es t calculada.
Se rechaza la	H_0 si $t_t > t_c > t_t$	t_t es t de tabla de t Student en $n-1$ g.l.
Se reserva la	H_0 si $t_c \pm t_t$	

Los resultados son:

- Hierro	$t_c = -5.9279$	$t_t = \pm 4.303$	Se rechaza.
- Manganeso	$t_c = 3.2552$	$t_t = \pm 4.303$	Se acepta.
- Cromo	$t_c = 2.4334$	$t_t = \pm 4.303$	Se acepta.

Por lo cual, se concluye que muy posiblemente para un mismo método de disolución, no influye el método de cuantificación. En el caso de Hierro y Cobre, la diferencia de absorbancia o la falta de esta, se puede deber a una descalibración de la línea de emisión.

☐ Absorción Atómica vs Emisión de Plasma para la disolución con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$

En este análisis, se compara los métodos de cuantificación (absorción atómica vs emisión de plasma) para un solo método de disolución $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Elemento	Disolución con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$	
	Absorción Atom. (ppm)	Emisión de Plasma (ppm)
Fe	423.7613	284.6667
Mn	227.7032	137.3333
Sn	34.3359	-
Cu	7.1171	5.0000
Cr	8.2065	4.4000

Tabla 4.26 Resultados en ppm de A.A vs E.P para la disolución con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Como se puede observar en la Tabla 4.26, los resultados no son tan similares, esto se comprueban con una Hipótesis estadística que implican dos medias, con un 95% de confianza para cada elemento. El planteamiento es el siguiente:

Hipótesis nula	$H_0 = \mu_A = \mu_B$	donde: A es para el método de A.A.
Hipótesis alternativa	$H_1 = \mu_A >, <, \neq \mu_B$	B es para el método de E.P.
Se acepta la	H_0 si $t_c < t_c < t_t$	donde: t_c es t calculada
Se rechaza la	H_0 si $t_t > t_c > t_t$	t_t es t de tabla de t Student en $n-1$ g.l.
Se reserva la	H_0 si $t_c \approx t_t$	

Los resultados son:

• Hierro	$t_c = 6.6379$	$t_t = \pm 4.303$	Se rechaza.
• Manganeso	$t_c = 9.4525$	$t_t = \pm 4.303$	Se rechaza.
• Cobre	$t_c = 1.3941$	$t_t = \pm 4.303$	Se acepta.
• Cromo	$t_c = 31.3419$	$t_t = \pm 4.303$	Se rechaza.

En forma general, se concluye que para un mismo método de disolución ($\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$), influye el método de cuantificación. Esto se puede deber a una inestabilidad de las líneas de emisión.

☐ Reproducibilidad de la técnica de disolución por $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ /dig. ác. por Absorción Atómica

En este análisis se considera la misma técnica de digestión y de cuantificación, pero se varía el lugar en donde se hace la disolución; una se realiza en la Administración Central del Laboratorio y Servicio Científico de la Dirección General de la Aduana y la otra en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

El fin de este análisis es el de reproducir la técnica de digestión en los laboratorios de la FESC para posteriores prácticas.

Elemento	Cuantificación por absorción atómica.	
	Na ₂ O ₂ /NaOH (12) (ppm)	Na ₂ O ₂ /NaOH (3) (ppm)
Fe	173.2391	146.8935
Mn	68.1797	71.4035
Sn	13.5690	15.3576
Cu	2.4584	3.2724
Cr	3.0169	2.7903

Tabla 4.27 Resultados en ppm para la comprobación de la reproducibilidad de la técnica de disolución con Na₂O₂/NaOH/dig. ác. por Absorción atómica.

Como se puede observar en la Tabla 4.27, los resultados parecen ser similares, esto se comprueban con una Hipótesis estadística que implican una media, con un 95% de confianza para cada elemento. El planteamiento es el siguiente:

Hipótesis nula
 Hipótesis alternativa
 Se acepta la
 Se rechaza la
 Se reserva la

$H_0 = \mu_A = \mu_B$ donde: A es para el método realizado en la FESC.
 $H_1 = \mu_A >, <, \neq \mu_B$ B es para el método realizado en ACLSCDGA.
 H_0 si $t_c < t_c < t_t$ donde: t_c es t calculada.
 H_0 si $t_t > t_c > t_t$ t_t es t de tabla de t Student en $n-1$ g.l.
 H_0 si $t_c \pm t_t$

Los resultados son:

- Hierro	$t_c = 4.549$	$t_t = \pm 2.160$	Se rechaza.
- Manganeso	$t_c = -0.5484$	$t_t = \pm 2.160$	Se acepta.
- Estaño	$t_c = -1.0272$	$t_t = \pm 2.160$	Se acepta.
- Cobre	$t_c = -1.1015$	$t_t = \pm 2.160$	Se acepta.
- Cromo	$t_c = 1.0004$	$t_t = \pm 2.160$	Se acepta.

En forma general, se concluye que la técnica de disolución por fusión alcalina seguida de una digestión ácida, es reproducible entre laboratorios. En el caso del hierro, la diferencia se puede deber a una inestabilidad de la flama cuando se atomiza la muestra, en este proceso suele quedarse en la cabeza del quemador residuos de sal, provenientes de la fusión alcalina y de la posterior digestión ácida.

Debido a que la digestión ácida con HNO₃/HF/H₂SO₄ presenta una diferencia de resultados entre los métodos de cuantificación así como entre las técnicas de digestión, se descartan estos resultados.

Los resultados que se utilizan para determinar la concentración promedio de cada uno de los cinco elementos analizados son:

Tabla 4.28 Concentración Promedio en ppm para cada elemento de acuerdo al método empleado				
Elemento	DIGESTION ACIDA	FUSION ALCALINA / DIGESTION ACIDA		
	IIC/IINO ₂	Na ₂ O ₂ /NaOH (12)	Na ₂ O ₂ /NaOH (3)	
	A.A	A.A	A.A	E.P
Fe	176.8333	173.2391	146.8935	197.4667
Mn	126.3087	68.1797	71.4035	89.3333
Sn	30.6849	13.5690	15.3576	-
Cu	11.1247	2.4584	3.2724	-
Cr	3.9625	3.0169	2.7903	2.3200

Utilizando el método de Grubbs y Dixon se descarta el valor mayor y/o menor, para estimar la concentración promedio de cada uno de los metales en la muestra.

Las concentraciones son:

Fe	=	173.6082 ppm.
Mn	=	88.8063 ppm.
Sn	=	14.4633 ppm.
Cu	=	2.8654 ppm.
Cr	=	3.0224 ppm.

Por otra parte, según el proyecto de norma PROY-NOM-052-ECOL-1999 publicada en el Diario Oficial de la Federación el Viernes 22 de Octubre de 1999, uno de los criterios que definen a un residuo como peligroso es la Toxicidad al Ambiente; en dicha norma se establece las concentraciones máximas permitidas de constituyentes inorgánicos cuando se someten a la prueba de extracción. Las concentraciones máximas son:

No. INE	Const. Inorgánico	Concentración máxima permitida (mg/l)
C.1.01	Arsénico	5.0
C.1.02	Bario	100.0
C.1.03	Cadmio	1.0
C.1.04	Cromo hexavalente	5.0
C.1.05	Níquel	5.0
C.1.06	Mercurio	0.2
C.1.07	Plata	5.0
C.1.08	Plomo	5.0
C.1.09	Selenio	1.0

Comparando los resultados obtenidos en la cuantificación, se puede observar que el único metal que se considera tóxico al ambiente es el cromo, el cual no excede la concentración máxima permitida.

Sin embargo a pesar de que el cromo y los demás metales no se consideran tóxicos al ambiente, las escorias en general son residuos peligrosos por su giro industrial.

5

CONCLUSIONES

Conclusiones

Se identificaron y cuantificaron cinco metales: Hierro, Manganeso, Estaño, Cobre y Cromo.

En la identificación de los metales, los métodos instrumentales empleados tienen varias ventajas sobre el análisis sistemático tradicional, debido a que no necesita ningún tratamiento previo en la muestra, lo cual permite que no se contamine, enmascare o volatilicen los elementos, sin embargo este último tiene la ventaja de que permiten tener una idea general del comportamiento de la muestra.

Para la cuantificación de la muestra, fue necesario probar varias técnicas de disolución en donde se observó que la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ seguida de la digestión ácida con HCl 1:1, resultó ser una mejor técnica de disolución de la muestra de escoria de fundición, que la digestión ácida con HCl/HNO_3 e incluso para aquellas en donde se utilizó ácido fluorhídrico, pues esta técnica permite que la sílice y los silicatos se disuelvan en su totalidad.

La cuantificación se realizó utilizando las técnicas de Absorción Atómica y Emisión de Plasma y a partir del análisis estadístico se compararon las diferentes técnicas de disolución y los dos métodos de cuantificación, en dicho análisis se encontró que:

- Las técnicas de disolución empleadas y cuantificadas por Absorción Atómica influyen en los resultados excepto para el Hierro con un nivel de confianza del 95%.
- El método de la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ seguida de una digestión ácida con HCl 1:1, es reproducible entre laboratorios.
- Los dos métodos de cuantificación para la digestión ácida con $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$, influyen en los resultados.

Experimentalmente se observó que el método de la fusión alcalina con $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}/\text{dig. ácid. con HCl}$ 1:1, presenta algunos inconvenientes como la inestabilidad de la flama cuando se atomiza la muestra, en este proceso suele quedarse en la cabeza del quemador residuos de sal, la cual pudiera interferir en la lectura de absorbancia aumentándola o disminuyéndola.

En el método de la digestión ácida con HCl/HNO_3 , posiblemente en el proceso de la separación de la sílice y silicatos se lleva una porción de los metales o no se está "rompiendo" adecuadamente la matriz de las escorias.

En cuestión ambiental, según el proyecto de norma PROY-NOM-052-ECOL-1999 publicada en el Diario Oficial de la Federación el Viernes 22 de Octubre de 1999, uno de los criterios que definen a un residuo como peligroso es la Toxicidad al Ambiente; en dicha norma se establece las concentraciones máximas permitidas de constituyentes inorgánicos y comparando estos parámetros con los resultados obtenidos se observa que de todos los elementos analizados el único metal que es considerado tóxico al ambiente es el Cromo y este no excede la concentración máxima permitida. Sin embargo a pesar de que el Cromo y los demás metales no se consideran tóxicos al ambiente, las escorias en general son residuos peligrosos por su giro industrial.

Por otra parte, se cumplió el objetivo de contribuir en el proyecto multidisciplinario en el cual se pretende reusar las escorias de fundición.

Además, algunas de las secuencias de las técnicas de disolución y cuantificación empleadas se pueden adecuar en las prácticas de Laboratorio de la materia de Tratamiento y Disposición de Residuos Peligrosos del Paquete Terminal de Ambiental de la carrera de Química Industrial.

ANEXO Y BIBLIOGRAFÍA

Cuantificación por Emisión de Plasma											
Digestión ácida con HNO ₃ /HF/H ₂ SO ₄ . (ppm)											
Muestra	Elementos										
	B	Mg	Ni	Si	Sr	Ti	Zn	V	Mo	P	Al
1	0.500	118.00	0.800	13.10	1.30	43.90	2.70	1.80	1.60	2.77	870.0
2	0.400	108.26	0.800	15.10	1.20	50.40	2.60	2.00	1.70	2.82	991.0
3	0.500	113.97	0.600	14.90	1.10	49.40	2.70	2.00	1.80	2.87	956.0
Fusión alcalina con Na ₂ O ₂ /NaOH seguida de una digestión ácida con HCl 1:1 (ppm)											
Muestra	Elementos										
	B	Mg	Ni	Si	Sr	Ti	Zn	V	Mo	P	Al
1	1.92	88.40	0.40	744.00	1.00	38.56	11.36	1.80	1.96	7.57	468.00
2	0.80	130.00	7.72	944.00	1.36	61.60	16.48	1.52	1.68	4.63	404.00
3	0.88	124.40	3.08	848.00	1.28	54.40	16.36	0.56	1.52	5.67	374.80

Tabla 1 Resultados (concentración en ppm) de otros elementos incluidos en los programas del equipo de Emisión de Plasma para los métodos de disolución de digestión ácida con HNO₃/HF/H₂SO₄ y la fusión alcalina con Na₂O₂/NaOH seguida de una digestión ácida con HCl 1:1

Tabla 2 Valores para el uso de la Prueba de Dixon.^{2m}

Statistic	Number of Observations, n	Risk of False Rejection			
		0.5 %	1%	5%	10%
T_{10}	3	.994	.988	.941	.886
	4	.926	.889	.765	.679
	5	.821	.780	.642	.557
	6	.740	.698	.560	.482
	7	.880	.637	.507	.434
T_{11}	8	.725	.683	.554	.479
	9	.677	.635	.512	.441
	10	.639	.597	.477	.409
	11	.713	.679	.576	.517
T_{21}	12	.675	.642	.546	.490
	13	.649	.615	.521	.467
	14	.674	.641	.546	.492
T_{22}	15	.547	.616	.525	.472
	16	.624	.595	.507	.454
	17	.605	.577	.490	.438
	18	.589	.561	.475	.424
	19	.575	.547	.462	.412
	20	.552	.535	.450	.401

Tabla 3 Valores para el uso de la Prueba de Grubbs.²ⁿ¹

Number of Data Points	Risk of False Rejection				
	0.1%	0.5%	1%	5%	10%
3	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	1.496	1.496	1.492	1.463	1.425
5	1.780	1.764	1.749	1.672	1.602
3	2.011	1.973	1.944	1.822	1.729
7	2.201	2.139	2.097	1.938	1.828
8	2.358	2.274	2.221	2.032	1.909
9	2.492	2.387	2.323	2.110	1.977
10	2.606	2.482	2.410	2.176	2.036
15	2.997	2.806	2.705	2.409	2.247
20	3.230	3.001	2.884	2.557	2.385
25	3.389	3.135	3.009	2.663	2.486
50	3.789	3.483	3.336	2.956	2.768
100	4.084	3.754	3.600	3.207	3.017

Tabulated values obtained in part from ASTM E-178 [15] which should be consulted for more extensive tables. See page 37 for discussion of treatment of outliers. Original reference: F.E. Grubbs and G. Beck, "Extension of Sample Sizes and Percentage Points for Significance Tests of Outlying Observations.

²ⁿ¹Technometrics, TMCTA, 14 (No. 4): 847-54 (November 1972).

**Propiedades físicas y químicas de los metales cuantificados por
Absorción Atómica y Emisión de Plasma ⁽¹⁾**

CROMO

Descripción			
Nombre	<i>Cromo</i>	Símbolo	Cr
Número atómico	24	Peso atómico	51,996
Propiedades Electrónicas			
Valencia	2, 3, 6	Electronegatividad	1,6
Radio covalente	1,27	Radio iónico (estado de oxidación)	0,69 (+3)
Radio atómico	1,27	Estructura electrónica	$[\text{Ar}]3d^44s^1$
Potencial primero de ionización (eV)	6,80		
Propiedades Físicas			
Densidad (g/ml)	7,19	Punto de ebullición °C	2665
Punto de fusión °C	1875		

Tabla 4 Propiedades Electrónicas y Físicas del Cromo.

Metal que es de color blanco plateado, forma compuestos coloreados. Su mineral más importante en forma industrial es la cromita $\text{Fe}_2(\text{CrO}_2)_4$, el color de ciertas gemas como las esmeraldas y el jade se deben a la presencia de cromo, es también duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro.

Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y manejado.

Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza tenacidad y resistentes al calor, a la atracción y como recubrimiento para galvanizados. Se utilizan para el blindaje de autos, proyectiles, caja de seguridad y maquinaria para cortar y machacar.

Debido a que las aleaciones conteniendo cromo son muy resistentes a la acción de los ácidos, se emplean en cuchillería inoxidable. Es muy utilizado también para proteger otros metales, pues da una capa más protectora que la del níquel, el depósito de cromo es muy duro, inatacable y poroso.

COBRE

Descripción			
Nombre	Cobre	Símbolo	Cu
Número atómico	29	Peso atómico	63,54
Propiedades Electrónicas			
Valencia	1,2	Electronegatividad	1,9
Radio covalente	1,38	Radio iónico (estado de oxidación)	0,69 (+2)
Radio atómico	1,28	Estructura electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Potencial primero de ionización (eV)	7,77		
Propiedades Físicas			
Densidad (g/ml)	8,96	Punto de ebullición C	2595
Punto de fusión C	1083		

Tabla 5 Propiedades Electrónicas y Físicas del Cobre.

Es uno de los principales metales de transición e importante metal no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia. El cobre fue uno de los primeros metales usados por los humanos.

La mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita. Los minerales oxidados son la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y brocantita.

El bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre (I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre (II), o ion cúprico, Cu^{2+} , se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$. Tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu y nueve isótopos inestables radiactivos. El cobre no es magnético, es un poco paramagnético.

Su conductividad térmica y eléctrica son muy altas. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste. La fuerza del cobre está acompañada de una alta ductibilidad. Las propiedades mecánicas y eléctricas de un metal dependen en gran medida de las condiciones físicas, temperatura y tamaño de grano del metal.

Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre son en la agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; como conductores eléctricos; en celdas primarias; como mordentes en tenido, y como catalizadores.

ESTAÑO

Descripción			
Nombre	Estaño	Símbolo	Sn
Número atómico	50	Peso atómico	118,69
Propiedades Electrónicas			
Valencia	2,4	Electronegatividad	1,8
Radio covalente	1,41	Radio iónico (estado de oxidación)	0,71 (+4)
Radio atómico	1,62	Estructura electrónica	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Potencial primero de ionización (eV)	7,37		
Propiedades Físicas			
Densidad (g/ml)	7,30	Punto de ebullición C.	2270
Punto de fusión C.	231,9		

Tabla 6 Propiedades Electrónicas y Físicas del Estaño.

El estaño se funde a baja temperatura; tiene gran fluidez cuando se funde y posee un punto de ebullición alto; es suave, flexible y resistente a la corrosión en muchos medios. Una aplicación importante es el recubrimiento de envases de acero para conservar alimentos y bebidas. Otros empleos importantes son: aleaciones para soldar, bronce y aleaciones industriales diversas. Los productos químicos de estaño, tanto inorgánicos como orgánicos, se utilizan mucho en las industrias de galvanoplastia, cerámica y plásticos, y en la agricultura. El mineral del estaño más importante es la casiterita, SnO₂.

Existen dos formas alotrópicas del estaño: estaño blanco y estaño gris. El estaño reacciona tanto con ácidos fuertes como con bases fuertes, pero es relativamente resistente a soluciones casi neutras. En muy diversas circunstancias corrosivas, no se desprende el gas hidrógeno del estaño y la velocidad de corrosión está controlada por el suministro de oxígeno u otros agentes oxidantes; en su ausencia, la corrosión es despreciable. Se forma una película delgada de óxido estannico sobre el estaño que está expuesto al aire y éste origina una protección superficial. Las sales que tienen una reacción ácida en solución, como el cloruro de aluminio y el cloruro férrico, atacan a el estaño en presencia de oxidantes o al aire. La mayor parte de los líquidos no acuosos, como los aceites, los alcoholes o los hidrocarburos clorinados, no tienen efectos obvios sobre el estaño o son muy pequeños. El estaño y las sales inorgánicas simples no son tóxicos, pero sí lo son algunas formas de compuesto organoestanosos.

El óxido estanosos, SnO, es un producto cristalino de color negro-azul, soluble en los ácidos comunes y en bases fuertes. Se emplea para fabricar sales estanosas en galvanoplastia y en manufactura de vidrio. El óxido estánico, SnO₂, es un polvo blanco, insoluble en ácidos y álcalis. Es un excelente opacador de brillo y componente de colorantes cerámicos rosas, amarillos y marrones y de cuerpos refractarios y dieléctricos. Es un importante agente pulidor del mármol y de las piedras decorativas.

El cloruro estanosos, SnCl₂, es el ingrediente principal en el galvanostanado ácido con electrolitos e intermediario de algunos compuesto químicos de estaño. El cloruro estánico, SnCl₄, en la forma

pentahidratada es un sólido blanco. Se utiliza en la preparación de compuestos organoestanosos y químicos para añadir peso a la seda y para estabilizar perfumes y colores en jabones. El fluoruro estanooso, SnF_2 , compuesto blanco soluble en agua, es un aditivo de las pastas dentales.

Los compuestos organoestanosos son aquellos en que existe al menos un enlace estaño-carbono; el estaño suele presentar un estado de oxidación de +IV.

HIERRO

Descripción			
Nombre	Hierro	Símbolo	Fe
Número atómico	26	Peso atómico	55,847
Propiedades Electrónicas			
Valencia	2,3	Electronegatividad	1,8
Radio covalente	1,25	Radio iónico (estado de oxidación)	0,64 (+3)
Radio atómico	1,26	Estructura electrónica	[Ar]3d ⁶ 4s ²
Potencial primero de ionización (eV)	7,94		
Propiedades Físicas			
Densidad (g/ml)	7,86	Punto de ebullición °C	3000
Punto de fusión °C	1536		

Tabla 7 Propiedades Electrónicas y Físicas del Hierro.

El hierro es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los cuatro isótopos estables, que se encuentran en la naturaleza, tienen las masas 54, 56, 57 y 58. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las pirritas, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente. El hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre.

Químicamente el hierro es un metal activo, desplaza al hidrógeno del vapor de agua a altas temperaturas; las limaduras de hierro y la lana de acero arden en el aire y en el oxígeno; el metal se combina directamente con el azufre y el cloro húmedo y desplaza al hidrógeno del ácido clorhídrico y del ácido sulfúrico diluido.

El uso más extenso del hierro es para la obtención de aceros estructurales; también se producen grandes cantidades de hierro fundido y de hierro forjado. Entre otros usos del hierro y de sus compuestos se tienen la fabricación de imanes, tintes (tintas, papel para heliográficas, pigmentos pulidores) y abrasivos (colcótar).

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2+, 3+. En la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro(II), o

el ion férrico, hierro(III), como una unidad distinta. Por lo común, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro; el ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, que se encuentra en muchos compuestos y en solución, es verde claro.

Este ion presenta poca tendencia a formar complejos de coordinación, excepto con reactivos fuertes, como el ion cianuro, las poliaminas y las porfirinas. El ion férrico, por razón de su alta carga ($3+$) y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. El ion hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, que se encuentra en solución, se combina con OH^- , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y otros aniones para formar complejos de coordinación.

Un aspecto interesante de la química del hierro es el arreglo de los compuestos con enlaces al carbono. La cementita Fe_3C , es un componente del acero. Los complejos con cianuro, tanto del ion ferroso como del férrico, son muy estables y no son intensamente magnéticos, en contraposición a la mayor parte de los complejos de coordinación del hierro. Los complejos con cianuro forman sales coloridas.

MANGANESO

Descripción			
Nombre	Manganeso	Símbolo	Mn
Número atómico	25	Peso atómico	54.938
Propiedades Electrónicas			
Valencia	2,3,4,6,7	Electronegatividad	1.5
Radio covalente	1.17	Radio iónico (estado de oxidación)	0.80 (+2)
Radio atómico	1.35	Estructura electrónica	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Potencial primero de ionización (eV)	7.46		
Propiedades Físicas			
Densidad (g/ml)	7.43	Punto de ebullición °C	2150
Punto de fusión °C	1245		

Tabla 8 Propiedades Electrónicas y Físicas del Manganeso.

Es uno de los metales de transición del primer período largo de la tabla periódica; se encuentra entre el cromo y el hierro. Tiene propiedades en común con ambos metales. Aunque poco conocido o usado en su forma pura, reviste gran importancia práctica en la fabricación de acero.

El manganeso se oxida con facilidad en el aire para formar una capa de color castaño de óxido. También lo hace a temperaturas elevadas. A este respecto su comportamiento es más parecido a su vecino de mayor número atómico en la tabla periódica (el hierro), que al de menor número atómico, el cromo.

Bibliografía

1. Akman S. y Tekgul H.I., *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 1999, 505-514
2. Aráncó A., *Química Analítica Cualitativa*, McGraw-Hill, México, 1981.
3. Brown T.L. y Le May E. Jr., *Química La Ciencia Central*, 5ta. Ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1991.
4. Burriel Marti F. Dr. y otros, *Química Analítica Cualitativa*, 16ava. Ed., Paraninfo, Madrid, España, 1998.
5. *Chemical Analysis, Modern Instrumental Methods and Techniques*, John Wiley and sons, USA, 2000.
6. *Concepto de Manejo de Residuos Peligrosos e Industriales para el Giro de la Fundación: Manual de Minimización, Tratamiento y Disposición*, Comisión Ambiental Metropolitana en colaboración con la Sociedad Alemana de Cooperación Técnica (GTZ) TÜV ARGE-MEX, Diciembre de 1996.
7. Cortinas de Nava C. y otros, *Promoción de la Minimización y Manejo Integral de Residuos Peligrosos*, INE, México, 1999.

El manganeso es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad y en algunos casos, muy vigorosamente. Cuando se calienta en presencia de aire u oxígeno, el manganeso en polvo forma un óxido rojo, Mn_2O_3 . Con agua a temperatura ambiente se forman hidrógeno e hidróxido de manganeso(II), $Mn(OH)_2$. En el caso de ácidos, y a causa de que el manganeso es un metal reactivo, se libera hidrógeno y se forma una sal de manganeso(II). El manganeso reacciona a temperaturas elevadas con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, fósforo y boro. Los compuestos de manganeso tienen muchas aplicaciones en la industria. El dióxido de manganeso se usa como un agente desecante o catalizador en pinturas y barnices y como decolorante en la fabricación de vidrio y en pilas secas. El permanganato de potasio se emplea como blanqueador para decoloración de aceites y como un agente oxidante en química analítica y preparativa.

8. Day R.A. Jr., y Underwood A.L., Química Analítica Cuantitativa 5ta. Ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1989.
9. Enkerlin E.C. y otros, Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible, Internacional Thomson Editores, México, 1997.
10. Harris D.C., Análisis Químico Cuantitativo, Iberoamericana, México, 1992.
11. http://www.mcgraw-hill.es/Tabla_periodica/mc.html
12. Kirk R.E. y Othmer D.F., Enciclopedia de Tecnología Química, Hispano-América, México, 1962.
13. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1998.
14. Proyecto de Altos Hornos de Argentina, Informe Técnico Final, Instituto Nacional de Tecnología Industrial Argentina y Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo Canadá, Septiembre de 1991. <http://www.idrc.ca/library/document/027658/>
15. Rivero de Trinca C. y otros, Uso de escorias básicas de siderurgia en la recuperación de suelos sulfatoácidos del Delta del Río Orinoco, Venezuela, Venesuelos 1(1), (1993), 31-35.
16. Rosenqvist T., Fundamentos de Metalurgia Extractiva, Limusa, México, 1987.
17. Skoog D.A. y Leary J.L., Análisis Instrumental, 4ta. Ed., McGraw-Hill, España, 1994.

18. Skoog D.A. y West D.M., Química Analítica, 4ta. Ed., McGraw-Hill, España, 1989.
19. SpectraAA 100/200 on-line Help, 1995 Varian ® Australia Pty Ltd (A.C.N. 004 559 540).
20. Vázquez Miranda J.R., Trabajo de Seminario: Validación de métodos analíticos como parte de un sistema de Administración de Calidad, FESC, UNAM, 2001.
21. Whitten K.W. y otros, Química General, McGraw-Hill, México, 1992.