



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE ESCORIAS DE HIERRO Y COBRE PARA REMOVER
COMPUESTOS FENÓLICOS PRESENTES EN AGUA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

ALEJANDRO VALDÉS CURIEL



México, D. F.

2008

JURADO ASIGNADO:



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.

DEDICATORIAS:

A mis padres Alejandro Valdés Krieg y Ana Bertha Curiel Romero por sus esfuerzos, sacrificios, amor, cariño, guía, y apoyo incondicional.

A mis abuelos Oscar y Gertrud por sus enseñanzas de vida y consejos.

A mis hermanos Ana y Ernesto por aguantarme los momentos difíciles.

A mis padrinos por el apoyo, consejos de vida, y ejemplo.

A la memoria de mi abuela María Luisa por su ejemplo, tenacidad, y determinación para lograr lo que se propuso.

A la memoria de Sara Canedo por su cariño y amistad.

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México: por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de una gran universidad.

A la Facultad de Química de la UNAM: por permitirme realizar esta licenciatura.

A mis profesores de licenciatura: por sus enseñanzas y consejos.

Al Instituto de Ingeniería, UNAM: por el apoyo económico, y por facilitar sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora: por su apoyo, confianza, consejos, paciencia y tiempo para la realización de este proyecto.

A Leticia García Montes de Oca: por su apoyo en el trabajo experimental, especialmente en las técnicas cromatográficas.

A Sara Figueroa y sus hijos, Arnold, Mariana, José y Emilia: por su confianza y amistad siempre incondicionales.

A mis amigos de muchos años; Manuel, Judith, David, Luis, Mariana, Gabriel: por ser siempre incondicionales y poder recurrir a ustedes cuando lo necesito.

A mis amigos de carrera; Alfonso, Alejandra, Juan Pablo, Paulina, Marco, Claudia, Rafael, Pamela, Raúl, Diana, Christian, Azalea, Rodrigo, Emily, José, Pilar, Jorge, Karla, Mario, Monserrat: por su apoyo y amistad que me brindaron durante estos años, ojalá sean muchos más.

A mis amigos del Grupo Scout 51: por las grandes experiencias que vivimos juntos, y por sus enseñanzas de vida.

A mis compañeros del Instituto; Bertha, Oswaldo, Jorge, Myriam, Alejandro, Joel, Augusto, Alfonso, Thalía, Fabricio, Ariadna, Kitzia, Bernardo, Christian, y José Miguel: por su apoyo, consejos y amistad.

Contenido	
Lista de Tablas	4
Lista de Figuras	6
SIMBOLOGÍA	7
RESUMEN	9
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Hipótesis	13
1.2 Objetivo general	13
1.3 Objetivos particulares	13
CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	14
2.1 GENERALIDADES SOBRE ESCORIAS	14
2.1.1 Definición	14
2.1.2 Procesos de obtención	15
A. Obtención de hierro y acero:	15
B. Obtención de cobre:	17
2.1.3 Cifras de Generación:	18
2.1.4 Características fisicoquímicas	20
2.1.5 Opciones de destino final	22
2.1.6 Legislación aplicable:	25
2.2 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	26
2.2.1 Definición y tipos	26
A. Adsorción física:	26
B. Adsorción química:	27
2.2.2 Mecanismos de adsorción	27
2.2.3 Factores de influencia	28
A. Características fisicoquímicas del adsorbente:	28
B. Características fisicoquímicas del adsorbato:	28

C.	Características del medio:	29
2.2.4	Características de adsorbentes	29
2.2.5	Adsorbentes comúnmente empleados	30
2.2.6	Modelos de adsorción	31
A.	Isotermas de adsorción:	31
•	Isoterma de Langmuir:	31
•	Isoterma de Freundlich:	32
•	Isoterma de BET:	33
B.	Cinéticas de adsorción:	35
2.2.7	Estudios de adsorción de fenoles	36
2.3	LA REACCIÓN DE FENTON	39
2.3.1	Antecedentes	39
2.3.2	Definición	40
2.3.3	Mecanismo de reacción	40
2.3.4	Proceso Fenton Tradicional	41
2.3.5	Modificaciones al proceso Fenton Tradicional	43
A.	Proceso Foto Fenton:	43
B.	Proceso Electro Fenton	44
C.	Proceso Fenton Heterogéneo	45
2.3.6	Factores de Influencia	45
A.	Temperatura:	45
B.	pH:	46
C.	Concentración de Hierro:	46
D.	Concentración de H ₂ O ₂ :	47
E.	Tiempo de Reacción:	47
2.3.7	Aplicación en la remoción de contaminantes del agua	47
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		49

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	49
3.1.1 Escorias	49
3.1.2 Soluciones empleadas	50
3.2 SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	51
3.2.1 Adsorción	51
I. Cinética de adsorción:	51
II. Isotermas de adsorción:	51
3.2.2 Oxidación	52
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS	52
3.3.1 Caracterización de Escorias	52
I. Difracción de rayos X- Fases mineralógicas:	53
II. Microscopía electrónica de Barrido- Morfología:	53
III. Absorción atómica- Contenido de metales:	53
3.3.2 Cuantificación de Fenol	54
3.3.3 Cuantificación de Peróxido de Hidrógeno Residual	54
3.3.4 Determinación de Hierro Lixiviado	55
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1 CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS	56
4.1.1 Fases mineralógicas	56
4.1.2 Morfología	58
4.1.3 Contenido de metales (Fe y Cu)	63
4.2 Pruebas de remoción de fenol	64
4.2.1 Adsorción	65
I. Cinéticas de adsorción:	65
II. Isotermas de adsorción:	71
4.2.2 Oxidación	75
I. Cinética de oxidación:	75

II.	Consumo de H ₂ O ₂ :	78
III.	Hierro lixiviado:	80
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		81
REFERENCIAS		83
ANEXO I		93
ANEXO II		100
ANEXO III		109

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Principales minerales que contienen hierro [Kirk – Othmer, 1993].	15
Tabla 2.2	Composición (%) de diferentes escorias de cobre.	21
Tabla 2.2 (Continuación)	Composición (%) de diferentes escorias de cobre.	22
Tabla 2.3	Características de los adsorbentes más comúnmente utilizados (Seader, 2006).	30
Tabla 2.4	Condiciones reportadas en literatura para adsorción de fenoles.	37
Tabla 2.4 (Continuación)	Condiciones reportadas en literatura para adsorción de fenoles.	38
Tabla 2.5	Potencial de oxidación de algunas especies oxidantes [http://www.cna.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/].	39
Tabla 2.6	Aplicaciones del proceso Fenton para remover contaminantes del agua.	47
Tabla 2.6 (Continuación)	Aplicaciones del proceso Fenton para remover contaminantes del agua.	48
Tabla 3.1	Relación de Escorias.	49
Tabla 3.2	Escoria pesada para la prueba de oxidación.	52
Tabla 4.1	Fases mineralógicas detectadas en las escorias mediante XRD.	57
Tabla 4.2	Composición (%) de los diferentes elementos, detectados por difracción de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido.	61

Tabla 4.3 Contenido de Fe y Cu en las escorias estudiadas.	64
Tabla 4.4 Comparativa de % Remoción de fenol y capacidad de adsorción al equilibrio (mg de fenol por gramo de escoria).	67
Tabla 4.5 Parámetros de regresión lineal para una dosis de 10.0 g/L.	70
Tabla 4.6 Parámetros de regresión lineal para dosis de 1.0 g/L.	70
Tabla 4.7 Parámetros de regresión para las isothermas linealizadas de Freundlich y Langmuir de datos de adsorción de fenol con escorias.	74
Tabla 4.8 Comparativa de % de remoción de fenol y % de oxidante consumido después de 2.5 h de reacción.	78
Tabla 4.9 Concentración de hierro detectada en las soluciones de fenol tratadas con H ₂ O ₂ y escorias, total de hierro añadido, como fuente de Fe para la reacción de Fenton, y % de fenol removido	81
.	81
Tabla AII.1 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria MST, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	100
Tabla AII.2 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RAC, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	100
Tabla AII.3 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria COB, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	100
Tabla AII.4 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RFN, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	100
Tabla AII.5 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ACE, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	101
Tabla AII.6 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ALH, Dosis = 10 g/L, Co = 50 mg/L.	101
Tabla AII.7 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria MST, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L.	101
Tabla AII.8 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RAC, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L.	101
Tabla AII.9 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria COB, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L.	101
Tabla AII.10 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RFN, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L.	102

Tabla AII.11 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ACE, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L. 102

Tabla AII.12 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ALH, Dosis = 1 g/L, Co = 50 mg/L. 102

Tabla AII.13 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria MST, Co = 50.4 mg/L. 102

Tabla AII.14 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria RAC, Co = 52.8 mg/L. 102

Tabla AII.15 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria COB, Co = 51.6 mg/L. 103

Tabla AII.16 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria RFN, Co = 52.6 mg/L. 103

Tabla AII.17 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria ACE, Co = 53.5 mg/L. 103

Tabla AII.18 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria ALH, Co = 53.5 mg/L. 103

Tabla AII.19 Datos experimentales de H₂O₂ consumido en pruebas de oxidación de fenol, añadiendo 201.144 mg de oxidante al inicio, tiempo de reacción = 2.5 h. 104

Tabla AII.20 Datos experimentales de Fe lixiviado en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h. 105

Tabla AII.21 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria MST, Co = 51.4 mg/L. 105

Tabla AII.22 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria RAC, Co = 53.1 mg/L. 106

Tabla AII.23 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria COB, Co = 51.4 mg/L. 106

Tabla AII.24 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria RFN, Co = 50.8 mg/L. 106

Tabla AII.25 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria ACE, Co = 53.1 mg/L. 107

Tabla AII.26 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria ALH, Co = 51.4 mg/L. 107

Tabla AII.27 Datos experimentales de eficiencia de remoción del blanco en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h, Co = 53.1 mg/L. 107

Lista de Figuras

- Figura 2.1 Composición (%) de escorias provenientes de horno básico al oxígeno. 21
- Figura 2.2 Tipos de reutilizaciones de escorias de acero reportadas en Estados Unidos de América en el año 2003 [U.S. Geological Survey]. 23
- Figura 2.3 Aplicaciones de escorias de hierro reportadas en Japón para el año 2005 [NSA]. 24
- Figura 2.4 Usos de Escorias de acero reportados para Europa en el año 2000 [Euroslag]. 24
- Figura 2.5 Usos de Escorias de acero reportados para Alemania en el año 2000 [IBF]. 25
- Figura 2.6 Valor de la constante de reacción de Fenton en función del pH. 46
- Figura 3.1 Ilustración de la técnica de determinación de Hierro lixiviado. 55
- Figura 4.1 Partícula de escoria MST (proveniente de un proceso de horno de arco eléctrico para obtener hierro) a 1 000 X. 58
- Figura 4.2 Partícula de escoria RAC (proveniente de un proceso de reciclaje de chatarra para obtención de acero) a 1 000 X. 59
- Figura 4.3 Partícula de escoria COB (proveniente de un proceso de obtención de cobre) a 1 000 X. 59
- Figura 4.4 Partícula de escoria RFN (procedente de proceso de reciclaje de chatarra para obtener acero) a 1 000 X. 60
- Figura 4.5 Partícula de escoria ACE (procede de un proceso de aceración) a 1 000 X. 60
- Figura 4.6 Partícula de escoria ALH (subproducto de un proceso de alto horno, que produce arrabio para transformarse posteriormente en acero) a 1 000 X. 61
- Figura 4.7 Capacidad de adsorción (y) de escorias vs t empleando una dosis de 10 g/L para remover fenol ($C_0 = 50$ mg/L). 65
- Figura 4.8 Capacidad de adsorción (y) de escorias vs t empleando una dosis de 1 g/L para remover fenol ($C_0 = 50$ mg/L). 66
- Figura 4.9 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de escoria igual a 10 g/L. 68
- Figura 4.10 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de escoria igual a 10 g/L. 68

Figura 4.11 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de escoria igual a 1 g/L.	69
Figura 4.12 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de escoria igual a 1 g/L.	69
Figura 4.13 Isoterma de Freundlich en forma lineal para las escorias MST, RAC, RFN, y ACE (Adsorbato: fenol, Co = 50 mg/L).	71
Figura 4.14 Isoterma de Freundlich en forma lineal para las escorias COB y ALH (Adsorbato: fenol, Co = 50 mg/L).	72
Figura 4.15 Isoterma de Langmuir en forma lineal para las escorias MST, RAC, RFN, y ACE (Adsorbato: fenol, Co = 50 mg/L).	72
Figura 4.16 Isoterma de Langmuir en forma lineal para las escorias COB y ALH (Adsorbato: fenol, Co = 50 mg/L).	73
Figura 4. 17 Concentración residual de fenol en función del tiempo para la remoción de fenol utilizando escorias como catalizadores heterogéneos.	76
Figura 4.18 Gráfico comparativo de mg de peróxido de hidrógeno consumido por mg de fenol removido, después de 2.5 h de reacción de oxidación.	79
Figura 4.18 Hierro lixiviado por gramo de seis escorias evaluadas.	80
Figura AI.1 Esquema del instrumento de absorción atómica	94
Figura AI.2 Curva de calibración del fenol.	96
Figura AI.3 Curva de Calibración para H2O2.	99
Figura AIII.1 Fórmula desarrollada del fenol.	109

SIMBOLOGÍA

Å	Armstrong
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
ASTM	American Society for Testing and Materials
b	Concentración máxima de la monocapa de adsorbato
C	Concentración

CaO	Óxido de Calcio
CH ₄	Metano
cm	Centímetro
CO	Monóxido de carbono
COT	Carbono orgánico total
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo (III)
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre (II)
dm ³	decímetro cúbico
dP	Diámetro de poro
DBO ₅	Demanda Biológica de oxígeno después de 5 días
DQO	Demanda Química de Oxígeno
E°	Potencial estándar
e-	Electrón
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
Fe	Hierro
FeO	Óxido de hierro (II)
Fe ²⁺	Ion ferroso
Fe ³⁺	Ion férrico
(g)	Gaseoso
g	Gramo
h	Horas
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
k	Constante empírica de la Isoterma de Freundlich

Keq	Constante de equilibrio de adsorción
k1	Constante cinética de pseudo primer orden
k2	Constante cinética de pseudo segundo orden
K ₂ O	Óxido de potasio
KWH	Kilowatt - hora
L	Litro
m	Metro
MDT	Millones de toneladas
MEB	Microscopía electrónica de barrido
mg	Miligramo
MgO	Óxido de magnesio
mL	Mililitro
min	Minutos
MnO	Óxido de manganeso
NA	Número de Avogadro
Na ₂ O	Óxido de sodio
nm	Nanómetro
OH•	Radical hidroxilo
OOH•	Radical perhidroxilo
P	Presión
ppm	Partes por millón
R•	Radical orgánico
ROO•	Radical organoperoxidado
S	Azufre
Sg	Área específica
SiO ₂	Óxido de silicio
Ti ⁴⁺	Ion titanio (IV)

TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
V	Volumen
V _m	Volumen de la monocapa
XOT	Halógeno orgánico total
y	Cantidad adsorbida
y _{eq}	Cantidad adsorbida al equilibrio
1/n	Exponente empírico de la isoterma de Freundlich
%v/v	Porcentaje en volumen
° C	Grados Celsius
α	Área de la molécula
ε _P	Porosidad o fracción hueca
Θ	Fracción de sitios ocupados en la superficie de un adsorbente
μL	Microlitro
ρ _P	Densidad de partícula
ρ _s	Densidad cristalina

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es determinar la factibilidad técnica de la valoración de escorias de acero, hierro y cobre como materiales de tratamiento para remover fenol presente en agua. Este trabajo se divide en los siguientes cinco capítulos: 1) Introducción; 2) Estudio Bibliográfico; 3) Metodología Experimental; 4) Resultados y Discusión; y 5) Conclusiones y Recomendaciones.

En el Capítulo 1 (Introducción) se presenta la información necesaria para delimitar la problemática asociada a la presencia de contaminantes recalcitrantes, como los fenoles y la necesidad de evaluar alternativas de tratamientos económicos para la remoción de esos compuestos. También se plantea la posibilidad de que una opción factible son los procesos de adsorción y de oxidación avanzada con materiales económicos.

En el Capítulo 2 se presenta un resumen de la revisión bibliográfica sobre los procesos de fabricación de hierro y cobre, incluyendo la cantidad de escoria que se genera, datos estadísticos referentes a la generación de escorias en diversos países. Se presentan algunas aplicaciones que se han dado a las escorias en países como Estados Unidos de América, la Unión Europea y Japón, incluyendo cifras. También se hace una presentación de los fundamentos del proceso de adsorción, incluyendo los modelos para representar el proceso y una recopilación sobre trabajos previos en los que se ha estudiado la adsorción de fenoles. Por último, se expone lo más importante sobre la reacción de Fenton, desde su definición y antecedentes básicos, hasta variantes al proceso, variables de influencia, y por último, se enlistan fuentes en las que este proceso se ha empleado para remover contaminantes del agua.

En el Capítulo 3 se expone la metodología experimental aplicada en este trabajo. Los incisos que constituyen este capítulo son: material y reactivos utilizados, sistemas y técnicas experimentales empleadas para la remoción de fenol del agua (adsorción y oxidación), y las técnicas analíticas. Estas últimas comprenden las técnicas de caracterización de las escorias empleadas, y las técnicas para determinar la concentración de reactivos. Las principales etapas del estudio experimental son tres: I) caracterización de las escorias para evaluar su potencial teórico para remover fenol presente en agua, II) realización de pruebas de adsorción y III) desarrollo de pruebas de oxidación avanzada; ambos tipos de pruebas se realizaron en laboratorio, bajo condiciones ideales, utilizando como molécula modelo, el fenol disuelto en soluciones sintéticas preparadas en agua destilada y de concentración inicial igual a 50 ppm de fenol. En la primera etapa se aplicaron las siguientes técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX) para detectar las fases mineralógicas presentes en las escorias estudiadas; microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología de la superficie, y por último absorción atómica (AA) para cuantificación de hierro y cobre (metales de transición que intervienen en la reacción de Fenton) que están presentes en la escoria. En la segunda etapa se realizaron cinéticas de adsorción (con 1 y 10 g/L de escoria y pH alrededor de 5) para determinar el tiempo para alcanzar el equilibrio del proceso mediante y la capacidad de

adsorción de las escorias a través de isothermas de adsorción. En la tercera etapa, desarrollo de pruebas de oxidación avanzada, se evaluaron mediante cinéticas de oxidación las propiedades catalíticas de las escorias, de la reacción de Fenton en fase heterogénea, la cual se ha reportado como un método eficiente para lograr la degradación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua.

El Capítulo 4 presenta la discusión de los resultados obtenidos en las tres etapas experimentales de este estudio. Dentro de los principales resultados de la caracterización fisicoquímica de las escorias empleadas, se tienen los siguientes: las fases, identificadas por DRX, susceptibles de presentar propiedades de intercambio iónico son: akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$, braunita $\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$, merwinita $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, gehlenita $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$, larnita Ca_2SiO_4 . Las fases de hierro y de cobre, que podrían intervenir en la reacción de Fenton, son: hematita Fe_2O_3 , wuestita FeO , Fe_2O_3 maghemita, Fe_2SiO_4 (fayalita), FeCr_2O_4 (cromita), $\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$ (óxido de litio cobre hierro) y $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$ (brownmilleritamagnesio). Los resultados de MEB mostraron que las escorias presentan morfología rugosa. Los contenidos detectados por AA de Cu y de Fe se situaron respectivamente entre 0.0028-1.41% y 0.37-36.02% en peso, en función del tipo de escoria (acero, cobre o hierro).

Posteriormente, en los resultados de las cinéticas de adsorción se determinó que el tiempo de contacto necesario para que se alcance el equilibrio, fue de 48 h, ajustándose los datos cinéticos bien a un modelo de pseudo segundo orden. Con base en los resultados de las isothermas de adsorción se determinaron valores de capacidad de adsorción (48 h de tiempo de contacto) que oscilaron entre 0.6 y 12 mg/g, dependiendo del tipo de escoria y de la dosis aplicada. Estas capacidades de adsorción representaron eficiencias que oscilaron entre 0.71% y 27%, cuyo valor máximo es ligeramente bajo respecto a otros materiales comerciales como el carbón activado (> 90%). Sin embargo, las escorias son significativamente más económicas. Además, estas eficiencias de remoción aumentaron significativamente superiores cuando las escorias se adicionaron con peróxido de hidrógeno (catalizador soportado de hierro y cobre para la reacción de Fenton en fase heterogénea), en las que se obtuvieron valores de remoción entre 10.91 y 98.53%.

Finalmente, en el Capítulo 5 con base en estos resultados, se concluyó que las escorias evaluadas presentaron una alta factibilidad técnica (características fisicoquímicas y propiedades catalíticas) para que se puedan aprovechar para la remoción de fenol presente en agua en el caso de las pruebas de oxidación, no siendo eficientes como adsorbentes.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos fenólicos son muy utilizados en diversos procesos industriales. Asimismo, presentan la característica de ser altamente contaminantes. Su presencia en concentraciones bajas puede hacer imposible reutilizar aguas residuales. Algunos ejemplos de procesos industriales que descargan compuestos fenólicos al agua son la producción de resinas fenólicas (400 mg/L), efluentes de refinerías (50 mg/L), destilación de pizarra seca (200 mg/L) [Hameed, *et al.*, 2008].

Otros usos industriales de los derivados fenólicos son su aplicación como intermediarios en la fabricación de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas, entre otros. Ocasionan mal olor y sabor al agua, sin mencionar los efectos negativos que causan en diversos procesos biológicos. [Hameed, *et al.*, 2008]

Son compuestos altamente tóxicos, que no se degradan con facilidad por métodos convencionales, poco biodegradables, además de ser demandantes de mucho oxígeno. De lo anterior, se considera importante realizar la búsqueda de tecnologías que permitan la remoción de los fenoles, su degradación hacia compuestos menos tóxicos, o bien la mineralización de éstos. Asimismo, se exige que estos procesos no solamente sean viables desde el punto de vista técnico, sino también que sean económicamente factibles, y amigables con el medio ambiente [Rojas Peláez, 2005].

Algunos métodos reportados en la literatura que se han evaluado para la remoción de fenoles del agua, comprenden tratamientos biológicos, procesos de membrana, extracción con solventes, adsorción, y oxidación avanzada. El uso de carbón activado en el proceso de adsorción de fenoles es un método eficiente, y amigable con el medio ambiente, sin embargo, los carbones activados comerciales suelen ser costosos, por lo que se hace conveniente la búsqueda de otros materiales que permitan lograr la remoción de fenoles por medio del proceso de adsorción.

Otro problema grave es la generación de residuos sólidos, así como la falta de tratamiento que reciben éstos, desperdiciando así grandes cantidades de material que puede ser valioso para otros procesos, ahorrando recursos. En este sentido, la industria minero – metalúrgica constituye un generador importante de residuos, que podrían ser aprovechados para otros procesos [Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2006].

Algunos de los residuos, que la industria minero – metalúrgica genera, son las escorias y las natas. Entre las cifras de producción de escorias de acero más relevantes, se puede destacar que la producción en la Unión Europea en el año 2000 que alcanzó las 25 MDT, la generación de escorias en los Estados Unidos de América rebasó las 24 MDT en el año 2004, y para el caso de Japón, en el año 2005 se generaron más de 25 MDT. La producción de México en ese mismo año se estimó en 3.26 MDT.

Se han evaluado alternativas para aprovechar las escorias, especialmente las provenientes de la industria siderúrgica, pero pocas de ellas han ido encaminadas hacia aplicaciones en el campo de la ingeniería ambiental, siendo la mayoría de las aplicaciones dentro de la ingeniería civil [Äkin Altun, *et al.*, 2002, Murgier, *et al.*, 2004, Murphy, *et al.*, 1997, Tixier, *et al.*, 1997].

Entre las aplicaciones en ingeniería ambiental reportadas de las escorias se encuentra su uso como lecho filtrante en la remediación de suelos ácidos, así como adsorbente de contaminantes presentes en el agua, principalmente de tipo inorgánico [K. Sakadevan, H. J. Bavor., 1998, E. A. Korkusuz, *et al.*, 2006].

Recientemente, el interés en el uso de procesos de oxidación avanzada radica en la necesidad de encontrar alternativas que sean amigables con el ambiente, respecto a las existentes. En este tenor, la comunidad científica se refiere a técnicas basadas en la producción de radicales hidroxilo, una especie química con un gran potencial de oxidación. Estos pueden atacar a moléculas orgánicas con facilidad, dando origen a la formación de radicales órgano - peroxidados, para posteriormente formar sales inorgánicas, agua y dióxido de carbono. [Antoniadis, *et al.*, 2007]

Con base en la información presentada en esta introducción, en este trabajo se plantearon las siguientes hipótesis y objetivos.

1.1 Hipótesis

Debido a sus características fisicoquímicas, las escorias de hierro y de cobre presentan un gran potencial para ser aprovechados como materiales adsorbentes y foto catalizadores para remover fenol presente en agua, compuesto orgánico que es recalcitrante a la acción de métodos convencionales de tratamiento.

1.2 Objetivo general

Determinar la factibilidad técnica de la valoración de escorias de acero, hierro y cobre como materiales de tratamiento para remover fenol presente en agua.

1.3 Objetivos particulares

- Determinar el potencial teórico de valoración de escorias de acero y cobre, con base en los resultados obtenidos en pruebas de caracterización fisicoquímica.
- Evaluar las propiedades de adsorción de las escorias para remover el fenol mediante pruebas de laboratorio y con base en datos reportados en estudios similares.
- Determinar la eficiencia de remoción de las escorias de acero, cobre, y hierro, utilizados como catalizadores heterogéneos de la reacción de Fenton para remover fenol presente en agua.

CAPÍTULO 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

El presente capítulo hace la recopilación de la información bibliográfica relacionada con el tema. Comienza haciendo una síntesis de la definición de escorias, los procesos que las generan, cifras de producción de metales y de generación de escorias para nuestro país y para algunos otros, así como cifras acerca de los usos que se les dan. Posteriormente trata los fundamentos de adsorción, incluyendo una revisión sobre estudios en los que se remueve fenol del agua por adsorción. Finaliza con los aspectos generales sobre la reacción de Fenton.

2.1 GENERALIDADES SOBRE ESCORIAS

2.1.1 Definición

En un proceso de fundición, la escoria puede ser definida como una fase que contiene sustancias inútiles de un mineral y que inevitablemente estará en cualquier operación pirometalúrgica que involucre sistemas fundidos. [Lovera Dávila *et al.*, 2004]

Otra definición para las escorias, es que son un agregado rugoso de origen mineral, formado por silicatos de calcio, y ferritas, combinados con óxidos fundidos de hierro, aluminio, manganeso, calcio, y magnesio [ASTM, 2006]

Las escorias desempeñan un papel fundamental durante la pirorrefinación, en la disolución de impurezas de la fase metálica. Las características más importantes que deben poseer las escorias de manera que garanticen la máxima eficiencia en el proceso de refinación del metal son: [Lovera Dávila, *et al.*, 2004]

- La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal o de la mata.
- La escoria debe ser fácilmente manejable durante el proceso; es decir, debe tener baja viscosidad.
- Las escorias que van a descarte deben contener cantidades mínimas del metal, ya sea disuelto o en suspensión.
- El rango de operación de la escoria debe ser tal, que admita variaciones tanto en la composición de la escoria misma como en la alimentación al reactor sin producir trastornos de funcionamiento.
- La escoria debe asegurar una buena eliminación de los elementos menores no deseados.

2.1.2 Procesos de obtención

Las escorias, son un subproducto de los procesos de la fundición de metales. Además de servir como agentes para remover impurezas del metal, ayudan a controlar la temperatura de fundición,

y evitan su re-oxidación. Para comprender sobre la manera en que se producen las escorias, es necesario detallar un poco los procesos de obtención de hierro y de cobre.

A. Obtención de hierro y acero:

Para obtener hierro y acero, es necesario refinar los minerales debido a que el hierro en la naturaleza está en forma combinada. Los principales minerales que se pueden emplear para obtener hierro se encuentran en la Tabla 2.1:

Tabla 2.1 Principales minerales que contienen hierro [Kirk – Othmer, 1993].

Mineral	Color de la MENA	Fórmula química	% de hierro
Hematita	Gris acero – Roja	Fe ₂ O ₃	70
Magnetita	Gris oscuro – Negra	Fe ₃ O ₄	72.4
Siderita	Blanca – Gris verdoso – Negro	FeCO ₃	48.3
Ilmenita	Café	FeTiO ₃	37
Goethita	Amarillo o café – Negro	HFeO ₂	62
Pirita	Amarillo oro	FeS ₂	46

Los procesos más importantes empleados para la refinación del hierro son: altos hornos y reducción directa. Ambos tipos de procesos se describen a continuación.

Altos hornos:

Este proceso ha sido el predominante por muchos siglos. El proceso conserva los principios originales, aunque se han hecho modificaciones que han resultado en un incremento de la eficiencia. Consiste en un reactor químico, al cual se alimenta:

- Mineral de hierro
- Coque
- Piedra caliza o dolomita.
- Aire

En este horno se producen gases reductores mediante la combustión del coque. Estos gases de combustión son los responsables de llevar la materia prima a la temperatura de reacción, proveer el calor necesario para la fusión del hierro, así como la reducción del mineral de hierro a hierro metálico.

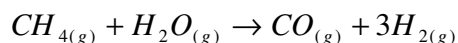
En general los altos hornos tienen más de 8 m de diámetro, y alturas mayores a 60 m. Se encuentran revestidos por refractarios de alta calidad. La función principal de este equipo es la transformación del mineral de hierro en arrabio, un hierro de baja calidad, producto de la fusión primaria de hierro, y materia prima para la elaboración de acero y hierro.

Los productos de este alto horno son la escoria y el arrabio, que son drenados por la parte inferior de manera semicontinua; y los gases de combustión que salen por la parte superior se tratan para emplearse como medio de precalentamiento de materia prima.

Reducción directa:

Este método consiste en efectuar la reducción del mineral de hierro sin necesidad de fundir. Es apropiado para la producción de aceros de alta calidad [Kirk – Othmer, 1993].

El proceso de refinación directa del mineral de hierro consiste en un reformador de gas natural, en el cual se alimenta metano y agua, y con la ayuda de altas temperaturas y catalizadores apropiados, se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono. El proceso químico que ocurre en el reformador se representa mediante la siguiente ecuación: [Ecuación 2.1]



Ecuación 2.1

El efluente del reformador es calentado y alimentado al reactor reductor, en donde se hacen reaccionar estos gases con el mineral de hierro, logrando una reducción del contenido de oxígeno entre un 85 y 90%. El producto de este método de refinación es un sólido, conocido como hierro esponja. Este material puede emplearse directamente en la producción de acero con características controladas.

[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/080/htm/sec_7.htm]
]

Este proceso de purificación de hierro por reducción directa presenta diversas variantes.

Para la obtención de hierro y acero comercial, el arrabio y el hierro esponja deben recibir tratamientos posteriores.

A continuación se describirán brevemente los procesos de horno de arco eléctrico, así como el convertidor básico de oxígeno que son algunos procesos empleados en la obtención de aceros comerciales.

El horno de arco eléctrico se emplea para la producción de aceros de alta calidad. Por esta razón, siempre están recubiertos con ladrillos de línea básica. Estos hornos se cargan con hierro esponja y chatarra. Estos hornos funden al hierro esponja, y chatarra alimentados

mediante el paso de grandes cantidades de corriente eléctrica. En estos hornos para lograr fundir 115 toneladas se requieren 50 000 KWH de potencia, y se logra en un tiempo de tres horas aproximadamente. A estos equipos se les inyecta oxígeno puro por medio de una lanza. Estos hornos funcionan con tres electrodos de grafito.

Un convertidor de arrabio en acero fue el Convertidor Bessemer, el cual consiste de un horno en forma de pera recubierto con material refractario de línea ácida o básica. Este horno se carga con chatarra, cal, y arrabio derretido. Posteriormente se le inyecta aire a alta presión, con lo que se logra que la temperatura se eleve, ocasionando que el hierro hierva, eliminando de esta manera impurezas y obteniendo acero de alta calidad. El convertidor básico de oxígeno (BOF por sus siglas en inglés) se basa en la misma idea del Convertidor Bessemer, pero la diferencia radica en que se inyecta oxígeno puro a través de una lanza en la parte superior, en lugar de inyectar aire por la parte inferior. Sin embargo, parte de la idea de Bessemer que consiste en eliminar el carbono y las impurezas por oxidación, así como en aprovechar el calor de la oxidación para la fusión. Este método es considerado el más eficiente en la producción de acero, y genera aproximadamente 200 kilogramos de escoria por tonelada de acero producido [Kirk – Othmer, 1993]

B. Obtención de cobre:

Algunos minerales de los cuales se puede obtener cobre son bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita (CuFeS_2), tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$), tenanita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO), malaquita ($\text{CuCO}_3 \text{ Cu(OH)}_2$), azurita ($2\text{CuCO}_3 \text{ Cu(OH)}_3$), brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) [Kirk – Othmer, 1993].

El mineral de cobre debe recibir un tratamiento para poder obtener el metal. Este consiste fundamentalmente en la extracción del mineral de la mina, concentración de la mena, fundición, y afinación, lograda por refinación electroquímica. A continuación se describe de manera más profunda el proceso [Kirk – Othmer, 1993].

- Extracción: Esta fase consiste en extraer el mineral de yacimientos, ya sean terrestres o subterráneos.
- Concentración: Los minerales recién extraídos generalmente contienen baja cantidad de cobre para poder ser fundidos directamente. Por esta razón, se requiere hacer una molienda y tamizado del mineral para exponerlo a mineralización, seguida de flotación. En esta fase se separan

los minerales de cobre como espuma, de aquellos que no contienen cobre. Esta ganga es desechada.

- **Fundición:** El concentrado de cobre obtenido en la flotación se funde en presencia de oxígeno y de aire. En este proceso se remueve el azufre en forma de dióxido de azufre, mientras que el hierro se elimina en forma de escoria, debido a que se combina con sílice añadida. En este proceso se remueve parte de las pequeñas impurezas contenidas en el mineral, que se terminarán de remover por tratamiento electroquímico.
- **Afinación:** Como tratamiento final, y para satisfacer los estándares de calidad, el metal es sometido a procesos electroquímicos para lograr una pureza superior a la obtenida en los procesos anteriores.

2.1.3 Cifras de Generación:

La producción de acero a nivel nacional ha ido en aumento constante. Se ha encontrado que la producción de acero en nuestro país alcanzó un máximo histórico en el año 2004 de 16.7 millones de toneladas (MDT), ubicándose de esta manera como el décimo quinto productor de acero a nivel mundial, y como el segundo de América Latina [CANACERO].

Aunque el crecimiento de la producción de acero en México ha aumentado a razón de 38% anual durante los últimos 10 años, se ha visto limitado por los altos costos de energía, así como por la escasez de materia prima. [Secretaría de Economía, 2007]

A nivel mundial, la industria siderúrgica alcanzó un máximo en el año 2005, con una producción de 1 129 MDT, siendo el principal productor China, con una cifra de 349 MDT, lo cual representa 31% de la producción mundial de acero. Otros países relevantes en la producción de acero son Japón (112.5 MDT), Estados Unidos de América (93.3 MDT), Rusia (66.1 MDT), y Corea del Sur (47.8 MDT) [CANACERO].

En nuestro país, la producción de cobre en el año 2004 fue de 405 540 toneladas [INEGI].

En ese mismo año, la producción de cobre en los Estados Unidos de América ascendió a 1 260 000 toneladas en cuanto a producción primaria y a 191 000 toneladas mediante producción secundaria. La producción a nivel mundial alcanzó las 14 600 000 toneladas [US Geological Survey].

La producción de cobre en Chile en el año 2005 ascendió a 5 321 000 toneladas, esperando que para el año 2008 se incremente hasta 5 879 000 toneladas [Comisión Chilena del Cobre].

En el año 2005, en Australia se produjeron 918 000 toneladas, en China 745 000 toneladas, y en Canadá 569 000 toneladas [Comisión Chilena del Cobre].

Para nuestro país no se tienen cifras sobre la producción de escorias, por lo que se estimará de acuerdo con la producción de acero y con la producción típica de escoria por cada proceso de obtención de acero. Datos de la industria siderúrgica indican que de la producción total de acero en México en 2005, 12 MDT se produjeron en horno de arco eléctrico, mientras que 4.3 MDT fueron producidas por convertidor básico de oxígeno. Si se considera una producción de entre 200 y 300 kg de escoria por tonelada de acero, con estos datos, la producción estimada de escorias para ese mismo año fue 3.26 MDT.

Se ha encontrado información sobre la producción de escorias en otros países, como Estados Unidos de América, Canadá, China, Japón y Alemania. Algunas cifras relevantes son:

Para el año 2000, en la Unión Europea la producción de escorias alcanzó 25 MDT [EUROSLAG].

En el caso de Alemania, la producción de escorias de hierro y acero en el mismo año fue de 13.3 MDT, siendo 56% producidas a partir de alto horno, mientras que el 44% restante fue producido a partir de procesos de aceración. [IBF]

En Estados Unidos, para el año 2004, la producción de escorias superó los 21 MDT. [Iron and Steel Statistics. U.S. Geological Survey].

En Japón, la producción de escorias del año 2005 rebasó las 24 MDT. [NSA]

2.1.4 Características fisicoquímicas

Las escorias están conformadas principalmente por óxidos de calcio, silicio, aluminio, y hierro. Otros componentes que pueden estar presentes en la escoria son los óxidos de magnesio, óxido de manganeso, óxido de fósforo, óxido de cromo (III), y óxido de titanio. Estos generalmente se encuentran en cantidades mucho menores que los de calcio, silicio, hierro y aluminio. La proporción en que se encuentran presentes en las escorias depende del proceso de generación principalmente.

Para un horno básico al oxígeno, la escoria contiene entre 44 y 50% de óxidos de calcio, 10 – 15% de óxido de silicio, y entre 1 y 20% de hierro. Los demás componentes se encuentran en cantidades menores al 4%.

La composición de la escoria de alto horno típicamente contiene entre 32 y 48% de óxidos de calcio; el contenido de óxido de silicio se encuentra en un rango de 32 a 42%, el de óxidos de aluminio oscila entre 7 y 16%, mientras que el contenido de hierro es muy bajo, de únicamente 1 – 1.5%. En estas escorias el óxido de magnesio tiene una presencia importante de entre 5 y 15%, superior al hierro.

Para el proceso de horno de arco eléctrico el contenido de óxidos de calcio es de 13 – 38%, de óxido de silicio varía entre 8 y 30%, el de óxido de aluminio tiene una contribución de e3 a 27%, mientras que el de hierro representa de 10 a 18%. Todos los demás componentes tienen cantidades mínimas [CANACERO, 2006].

La siguiente figura muestra la composición de escorias generadas en el proceso de horno básico al oxígeno [Cha *et al.*, 2006]:

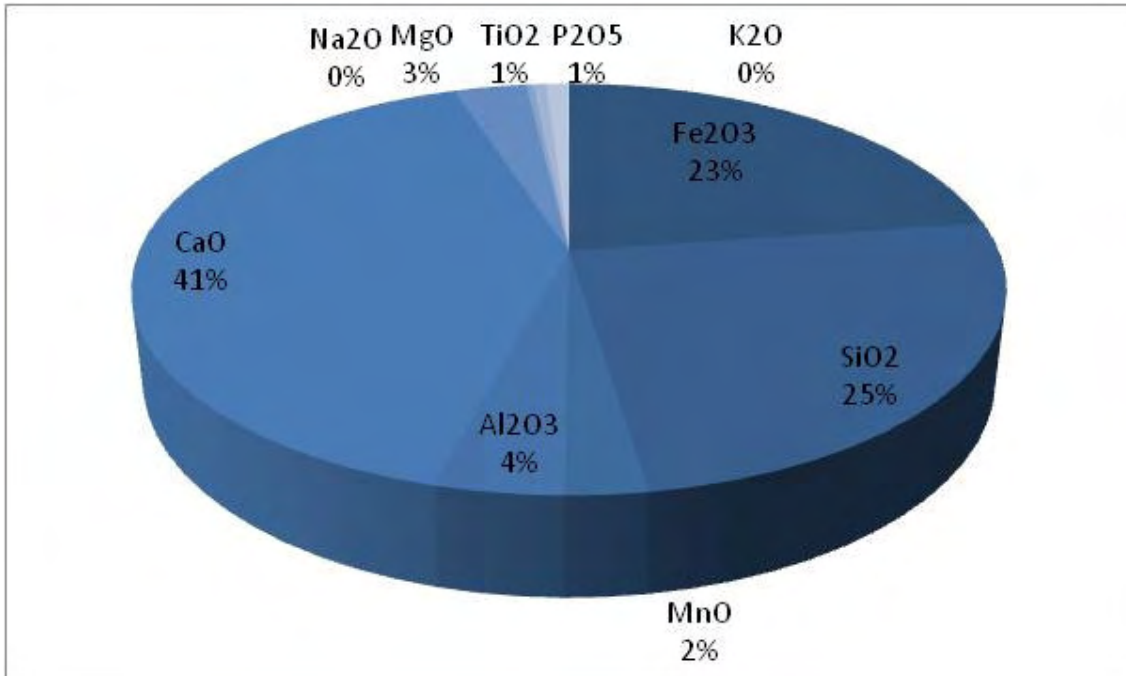


Figura 2.1 Composición (%) de escorias provenientes de horno básico al oxígeno.

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

El estudio realizado por Korkusuz *et al.*, (2006), utilizando escorias de acero de diferentes países como Alemania, Suecia y Turquía, determinó que éstas tienen una densidad de partícula entre 2.1 y 2.5 g/cm³; una densidad de bulbo de 1.07 y 1.61 y un pH de 8.4 a 10.6.

A continuación se presenta la composición de algunas escorias de cobre [Tixier, *et al.*, 1997].

Tabla 2.2 Composición (%) de diferentes escorias de cobre.

Origen	Cu	CuO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	SO ₃
Copper Queen	1.35	0	15.9	64.2	0.3	7.0	1.1	10.0	0.2	0
Detroit	0	0	24.9	51.9	5.8	7.3	1.7	8.4	0	0
Prince	1.15	0	19.1	54.1	0.3	12.3	2.5	10.3	0.2	0
Old Dominion	0	2.36	17.1	71.5	1.0	3.2	1.6	3.3	0	0
United Verde	0.12	1.79	24.7	58.2	0	9.0	0.5	5.7	0	0
Bisbee	0.25	0	21.7	50.0	0	7.0	0	21.0	0	0
Quebec	0.4	0	34.5	49.5	0.1	2.2	1.5	6.6	1.2	0
Quebec	0.4	0	36.8	50.0	0.09	1.9	1.5	7.2	1.1	0

Tabla 2.2 (Continuación) Composición (%) de diferentes escorias de cobre.

Origen	Cu	CuO	SiO₂	Fe₂O₃	MnO	CaO	MgO	Al₂O₃	S	SO₃
Ontario	1.1	0	26.5	60.1	0.1	2.1	1.6	3.7	1.3	0
España	0	0.93	18.4	76.9	0.02	0.32	0.01	3.0	0	0.50
Polonia	0	0	43.1	13.4	0	19.3	5.6	15.8	0	0.65
Taiwan	0	0	34.3	53.7	0	7.9	0.94	3.8	0	3.78
Arizona	0	0.65	35.2	52.8	0	3.3	0.57	5.0	0	2.46

No hay estudios reportados en la literatura sobre otras propiedades de las escorias, por lo que se vuelve relevante realizar una caracterización de las mismas, para de esta manera buscar aplicaciones que puedan tener, evitando así enviarlas a destino final, debido a que el problema de los residuos sólidos es sin lugar a duda, uno de los problemas ambientales más severos de México.

2.1.5 Opciones de destino final

En general las escorias se pueden enviar a destino final, ya sea mediante rellenos sanitarios, tiraderos a cielo abierto, o bien se pueden aprovechar o reutilizar en otros procesos, entre los cuales se encuentran:

La fabricación de cemento y agregados de concreto, la base para la pavimentación de caminos y autopistas, el acondicionamiento de suelos, la recuperación de suelos sulfato-ácidos, el balasto de ferrocarril, en el cierre para las celdas en rellenos sanitarios, algunas aplicaciones agrícolas, como antideslizantes para el control de nieve y hielo, en la estabilización de taludes, en bancos de estabilización para controlar la erosión, como materia prima en la construcción, la formación de gaviones, el granallado o el lijado con chorro de arena (sanblasteo), superficie de rodamiento en caminos y estacionamientos, relleno y nivelación de terrenos, conformación de terraplenes, la formulación y fabricación de acondicionadores de escorias para procesos metalúrgicos y como lecho filtrante para tratamiento de aguas residuales, entre otras [SEMARNAT, 2006].

Respecto al tratamiento de aguas residuales, hay poca información para poder determinar las capacidades de la escoria en este contexto, por lo que resulta conveniente realizar análisis que nos suministre datos sobre sus características y así poder determinar su potencial para ser utilizadas dentro de esta alternativa.

Su uso en el acondicionamiento de suelos ha sido poco investigado. En la investigación de X. Wang, Q-S Cai., 2006 se emplean escorias como fertilizante en suelos con deficiencia calcárea. Se obtiene un incremento en la producción de maíz, así como un incremento en el hierro residual, prometiendo ser una fuente económica de hierro en suelos con deficiencia calcárea.

Su aplicación como adsorbentes ha sido investigada, sin embargo, los trabajos realizados a la fecha se han enfocado a su utilización a la remoción de contaminantes inorgánicos como el fósforo de acuerdo con las publicaciones de K. Sakadevan, H. J. Bavor., 1998, E. A. Korkusuz, *et al.*, 2006. El

trabajo de H. Yamada, *et al.*, 1986 se enfoca en la adsorción de fosfato inorgánico disuelto, así como a la dependencia que muestra ésta frente al pH, a la temperatura, y a la concentración de sal. En el caso de la remoción de arsénico del agua también presentan un gran potencial según el trabajo realizado por Fu-Shen Zhang, H. Itoh., 2005, en el cual se encuentra que es factible de emplearse a nivel industrial.

En cuanto a su empleo como catalizadores hay relativamente poca información, en el caso del tratamiento de compuestos orgánicos clorados Wan-Hyup Kang, *et al.*, 2006 pretende determinar el uso de escorias como material reactivo para la dechloración del agua. Obtiene buenos resultados en la dechloración de tricloroetileno.

Fu-Shen Zhang, H. Itoh., 2006 formula un adsorbente desarrollado por óxido de titanio y óxido de hierro en escoria fundida. Este adsorbente es empleado para la remoción de arsenito del agua. Se da la oxidación del arsenito a arsenato, el cual es removido posteriormente por adsorción. El proceso de oxidación es rápido, especialmente si la reacción es asistida por luz UV, mientras que el proceso de adsorción del arsenato es lento.

Algunos datos sobre los tipos y porcentajes de usos o aplicaciones de aprovechamiento de escorias se presentan a continuación:

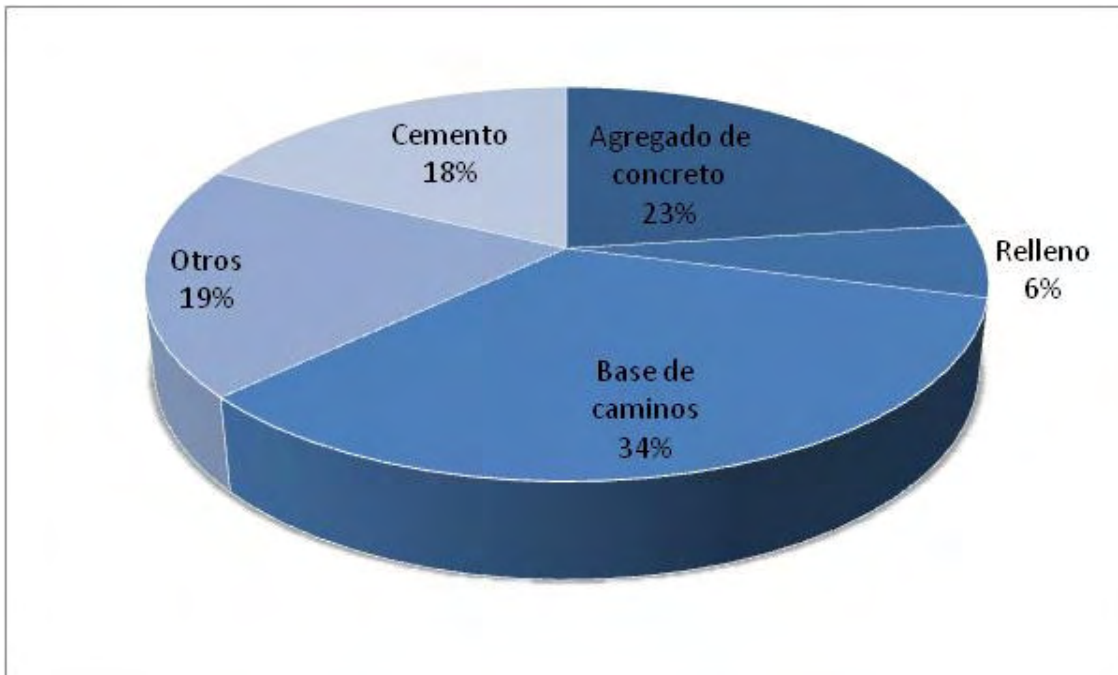


Figura 2.2 Tipos de reutilizaciones de escorias de acero reportadas en Estados Unidos de América en el año 2003 [U.S. Geological Survey].

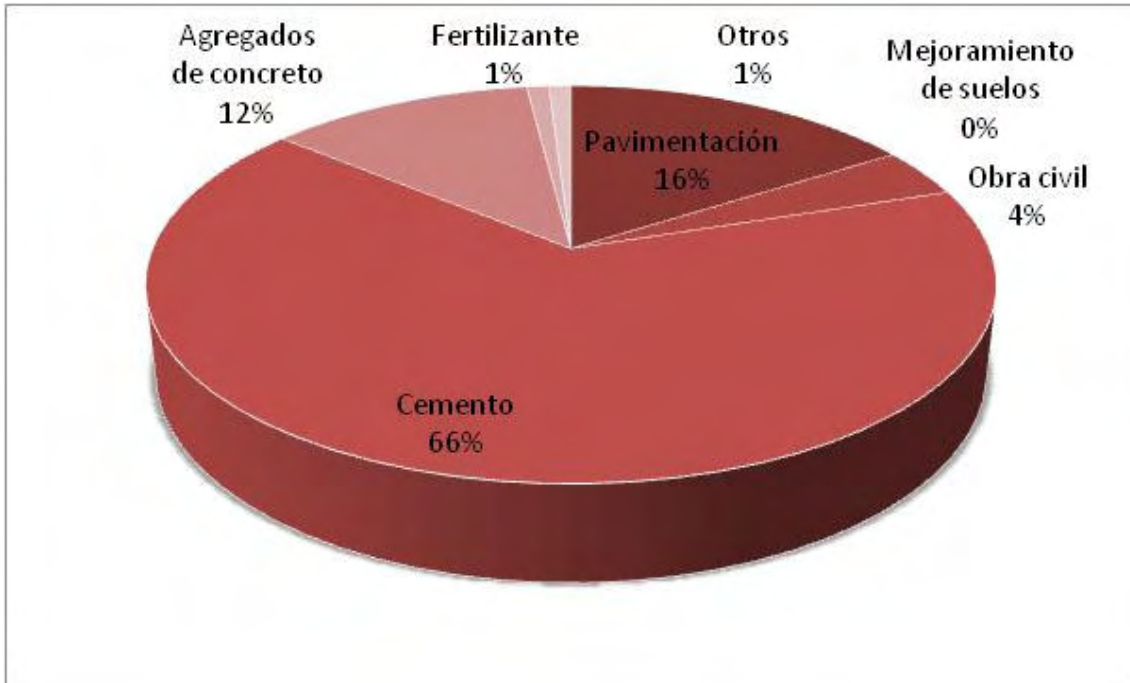


Figura 2.3 Aplicaciones de escorias de hierro reportadas en Japón para el año 2005 [NSA].

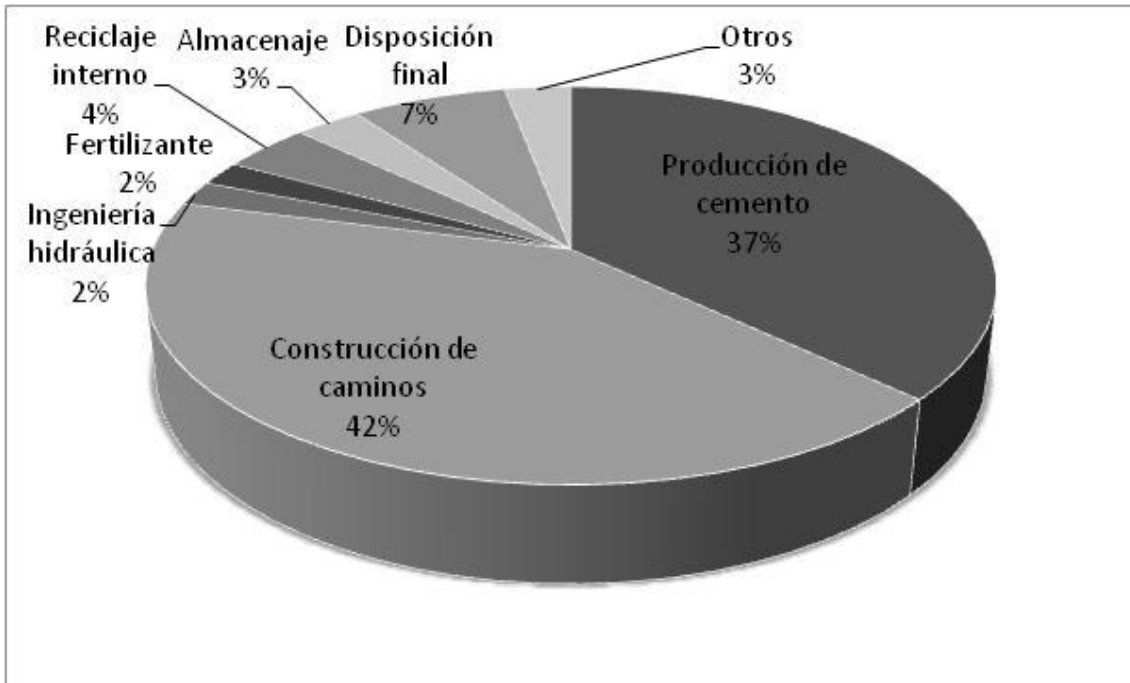


Figura 2.4 Usos de Escorias de acero reportados para Europa en el año 2000 [Euroslag].

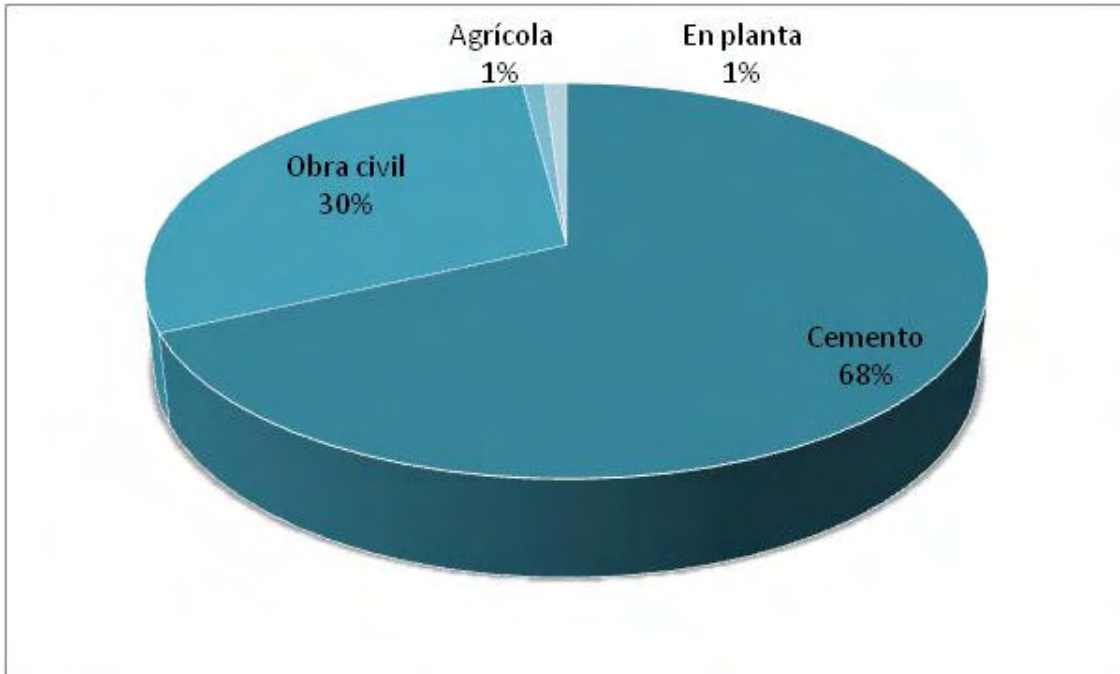


Figura 2.5 Usos de Escorias de acero reportados para Alemania en el año 2000 [IBF].

2.1.6 Legislación aplicable:

Las escorias como residuos sólidos, para su disposición debe acatarse la normatividad vigente en los Estados Unidos Mexicanos.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en su Artículo 17, establece que las escorias de la industria minero metalúrgica, son de regulación y competencia federal y pueden disponerse finalmente en el sitio de su generación; su peligrosidad y manejo se determina conforme a las normas oficiales mexicanas aplicables y están sujetas a los planes de manejo previstos por la misma ley.

La Norma Oficial Mexicana NOM – 052 – SEMARNAT – 2005 establece que un residuo es peligroso si presenta entre sus características el ser corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable, o biológico – infeccioso. Dicha norma no cita a las escorias generadas en la producción de acero como residuos peligrosos, sin embargo, en el listado número 5 menciona a las escorias de cobre como residuos peligrosos, clasificadas como tóxicas (T). Debido a la similitud que existe entre las características fisicoquímicas reportadas para las escorias de acero y cobre, así como por su gran contenido de hierro, que tengan un buen potencial como adsorbentes y como catalizadores heterogéneos en la reacción de Fenton.

2.2 GENERALIDADES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

2.2.1 Definición y tipos

Se define como adsorción al fenómeno por el cual las moléculas de una sustancia se depositan sobre la superficie de un sólido o de un líquido. Esto se debe a que en la superficie de un líquido las fuerzas moleculares se encuentran en estado de instauración o sin balancear. En el caso de un sólido, las moléculas situadas en la superficie de éste, las moléculas o iones no tienen completamente satisfechas sus fuerzas de unión con otras partículas, atraen a moléculas de gases u otras sustancias que se ponen en contacto con la superficie. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato o fase adsorbida, mientras que el material sobre el cual éste se adsorbe es el adsorbente o sustrato.

La adsorción debe diferenciarse de la absorción, ya que en el primer proceso la sustancia que es adsorbida permanece en la superficie, mientras que en el segundo caso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que penetra y se distribuye por todo el sólido o el líquido. Cuando no se tiene la certeza sobre el proceso que ocurre, se emplea el término sorción. El proceso contrario a la sorción es la desorción.

Tipos de adsorción

Los estudios de adsorción demuestran que las fuerzas operativas de adsorción no son siempre iguales. Por lo anterior, se reconocen dos tipos de adsorción, con características muy distintas entre sí, sobre los cuales se profundizará más a continuación:

A. Adsorción física:

Este tipo de adsorción también es conocido como fisorción, o de Van der Waals. Está caracterizada por los bajos calores de adsorción que se desprenden al ocurrir este fenómeno, similares a los calores de condensación de las sustancias. En este caso se produce una interacción de Van der Waals entre el adsorbente y el adsorbato. Es una interacción de largo alcance, pero débil y la energía que se libera cuando se adsorbe físicamente una molécula es similar a la energía de condensación. Esta energía se puede absorber en forma de vibraciones de red y disipada en forma de calor, de modo que la partícula que rebota a través de la superficie perderá gradualmente su energía y se unirá finalmente a la superficie, ocurriendo un proceso de acomodación. La entalpía de fisorción puede determinarse experimentalmente, sin embargo sus valores son pequeños, razón por la cual son insuficientes para producir la ruptura de un enlace químico, por lo que una molécula adsorbida físicamente no es alterada, sin embargo se puede distorsionar por la presencia de la superficie. Otras

características importantes de este tipo de adsorción es el hecho de que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente, sin descartar el hecho de que ocurre en varias capas.

B. Adsorción química:

Cuando ocurre una adsorción química, quimisorción, o adsorción activada, las partículas del adsorbato se unen a la superficie del sustrato formando enlaces químicos. Por esta razón, la entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de fisorción, similar a las entalpías de reacción. Resulta importante reconocer en este tipo de adsorción, el hecho de que cuando la superficie se encuentra completamente recubierta por una sola capa de moléculas adsorbidas, ésta queda saturada, y a partir de este momento solo puede ocurrir adsorción adicional sobre la capa existente de moléculas, de tipo débil. Por lo anterior, el químico norteamericano Irving Langmuir en 1916 insistió en que la quimisorción siempre implica la formación de una capa unimolecular sobre la superficie del adsorbente. Investigaciones de superficies de área conocida han confirmado que la quimisorción finaliza después de que se forma la capa unimolecular de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, pero la fisorción puede dar origen a capas adicionales.

En 1931 Hugh Scott Taylor sugirió que el proceso de quimisorción se asocia frecuentemente con energías de activación grandes, razón por la cual al proceso de quimisorción también se le conoce como adsorción activada, y es un proceso considerablemente lento, que además puede ser irreversible, a diferencia de la adsorción de Van der Waals que no requiere una energía de activación. La quimisorción es en general más específica que la fisorción, y se presenta cuando hay tendencia a la formación de una nueva especie entre el adsorbente y el adsorbato.

En muchos casos de adsorción se encuentran presentes los dos tipos de adsorción descritos anteriormente. Incluso hay sistemas en los que se presenta la adsorción física a bajas temperaturas, y la adsorción química a altas temperaturas.

2.2.2 Mecanismos de adsorción

El mecanismo por el cual el proceso de adsorción se verifica ha sido estudiado por varios autores (Weber y Smith, 1987; Crittenden *et al.* 1987; Zarrouki, 1990). Weber y Smith proponen que este proceso se lleva a cabo en cuatro etapas principales:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase situada a proximidad de la superficie del adsorbente.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración. La molécula puede ser difundida de un sitio de adsorción a

otro (difusión superficial) o difundirse en la fase líquida al interior del grano hasta un sitio de adsorción (difusión porosa).

4. Adsorción. Después del transporte a los lugares disponibles, se da la adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Este paso es muy rápido y es el resultado de uno de los pasos precedentes de la difusión y controla la velocidad a la cual las moléculas se remueven de la solución. Si la adsorción está acompañada de una reacción química la cual cambia la naturaleza de la molécula, dicha reacción puede ser más lenta que el paso de la difusión y por lo tanto controla la velocidad de remoción del compuesto.

En el proceso de adsorción, las primeras tres etapas corresponden a transferencia de masa, mientras que la última etapa en la que el proceso se efectúa corresponde al fenómeno de adsorción propiamente. Estas 4 etapas se llevan a cabo de manera consecutiva, por lo cual la rapidez con que el fenómeno de adsorción ocurre, está gobernada por la etapa que sea más lenta. La última etapa generalmente es muy rápida, por lo que su contribución a la rapidez del proceso llega a ser despreciable [Calderón de Anda, *et al.*, 2001].

2.2.3 Factores de influencia

El proceso de adsorción se ve afectado por diversos parámetros del sistema en cuestión, los cuales se dividen en tres grupos: características fisicoquímicas del adsorbente, características fisicoquímicas del adsorbato y características del medio. [Díaz Calixto, *et al.*, 2003]

A. Características fisicoquímicas del adsorbente:

- Área superficial: este parámetro nos da una idea de la cantidad de sitios disponibles para la adsorción. A mayor área superficial, mayor será el número de sitios disponibles para que la adsorción ocurra.
- Tamaño de poros: este parámetro nos dará una idea sobre el tamaño de moléculas que se pueden adsorber.
- Dureza: nos indica la resistencia que presenta el adsorbente al retrolavado y/o regeneración.
- Composición química: dependiendo de los grupos funcionales que haya en la superficie del adsorbente, será la selectividad.

B. Características fisicoquímicas del adsorbato:

- Estructura molecular: Los compuestos con estructura lineal son más adsorbibles que los que presentan una estructura ramificada.
- Masa molecular: entre mayor sea la masa molecular, el compuesto será más adsorbible.

- Polaridad: las moléculas no polares son mejor adsorbidas que las moléculas que son polares.
- Solubilidad: entre mayor sea la solubilidad, se adsorberá una menor cantidad.
- Ionización: las moléculas no ionizables son más adsorbibles que las que si lo son.

C. Características del medio:

- pH: el proceso de adsorción es más eficiente a valores de pH ácido, sin embargo, no se cumple para todos los adsorbatos.
- Temperatura: la cantidad de adsorbato que se adsorbe es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, se puede adsorber una mayor cantidad de adsorbato a menor temperatura.

2.2.4 Características de adsorbentes

La mayoría de los sólidos son capaces de adsorber gases y líquidos. Sin embargo, solamente algunos presentan la capacidad de ser candidatos para adsorbentes comerciales. De particular importancia es el hecho de que tengan gran área superficial, la cual se puede lograr mediante técnicas de producción de adsorbentes que resulten en sólidos con una estructura microporosa [Seader, 2006].

Los adsorbentes, para ser aptos de emplearse en aplicaciones comerciales, deben tener las siguientes propiedades:

- Alta selectividad, para asegurar separaciones eficientes.
- Alta capacidad de porción, para minimizar la cantidad que se requiere de adsorbente.
- Propiedades de transporte y adsorción que garanticen que este último proceso sea rápido.
- Estabilidad química y térmica, de manera que se preserve la cantidad de adsorbente y sus propiedades.
- Resistencia mecánica para prevenir fractura y/o erosión.
- Larga vida útil¹.
- Que no produzca reacciones químicas indeseadas.
- De preferencia, que se pueda regenerar.
- Económico.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define que un microporo tiene un diámetro menor a 20 Å, un mesoporo entre 20 y 500 Å, y un macroporo mayor a 500 Å.

¹ Este concepto será explicado con mayor detalle en el apartado: Modelos de Adsorción.

Las características importantes de los adsorbentes son la porosidad o fracción hueca (ϵ_p), la densidad de partícula (ρ_p), el diámetro de poros (V_p), la densidad cristalina (ρ_s), así como el área superficial (S_g). Algunas relaciones importantes para estas propiedades son:

Volumen de poros:

$$V_p = \frac{\epsilon_p}{\rho_p}$$

Ecuación 2.2

Densidad cristalina:

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

Ecuación 2.3

El concepto del área superficial será discutido después de presentar la isoterma de adsorción de BET.

2.2.5 Adsorbentes comúnmente empleados

Algunos materiales adsorbentes que se emplean con frecuencia son la alúmina activada, la sílica gel, el carbón activado, y adsorbentes poliméricos, debido a que satisfacen las características presentadas en el apartado anterior. A continuación se presenta una tabla con algunas características de estos materiales [Seader, 2006]:

Tabla 2.3 Características de los adsorbentes más comúnmente utilizados (Seader, 2006).

Adsorbente	Naturaleza	Diámetro de poro (d_p) (Å)	Porosidad (ϵ_p)	Densidad de partícula (ρ_p) (g/cm^3)	Área superficial (S_g) (m^2/g)
Alúmina activada	Hidrofílica, amorfa	10 – 75	0.50	1.25	320
Sílica gel, poro pequeño	Hidrofílica / hidrofóbica, amorfa	22 – 26	0.47	1.09	750 – 850
Sílica gel, poro grande	Hidrofílica / hidrofóbica, amorfa	100 – 150	0.71	0.62	300 – 350
Carbón activado, poro pequeño	Hidrofóbico, amorfo	10 – 25	0.4 – 0.6	0.5 – 0.9	400 – 1200
Carbón activado, poro grande	Hidrofóbico, amorfo	>30		0.6 – 0.8	200 – 600

Tabla 2.3 (Continuación) Características de los adsorbentes más comúnmente utilizados (Seader, 2006).

Adsorbente	Naturaleza	Diámetro de poro (d_p) (Å)	Porosidad (ϵ_p)	Densidad de partícula (ρ_p) (g/cm^3)	Área superficial (S_g) (m^2/g)
Carbón (tamiz molecular)	Hidrofóbico	2 – 10		0.98	400
Zeolitas (tamiz molecular)	Hidrofílico polar, cristalino	3 – 10	0.2 – 0.5	1.4	600 – 700
Polímeros		40 – 25	0.4 – 0.55		80 – 700

2.2.6 Modelos de adsorción

En el presente estudio, es necesario considerar dos conceptos importantes: el equilibrio de adsorción, y la cinética de adsorción. El primero dará información acerca de la vida útil de nuestro adsorbente, en este caso, las escorias; mediante la capacidad del adsorbente. El segundo nos dará información sobre el tiempo de contacto entre las soluciones de fenol y el adsorbente que se necesita para que el fenol sea removido del agua.

A. Isotermas de adsorción:

“En el equilibrio existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución es una medida de de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser una función de la concentración del soluto, concentración y naturaleza de los solutos competitivos, y de la naturaleza de la solución.” [Díaz Calixto, *et al*, 2003.]

La relación matemática entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante recibe el nombre de isoterma de adsorción. A continuación se presentan algunos modelos de isotermas importantes:

- **Isoterma de Langmuir:**

En 1916 Irving Langmuir obtuvo una ecuación sencilla para representar las isotermas de adsorción de tipo I. Esta isoterma parte de la base de que todos los sitios de la superficie se comportan de la misma manera en cuanto a la adsorción. Si una vez que se alcanza el equilibrio, una fracción de la superficie queda cubierta por una monocapa de moléculas de adsorbato. Además postuló que el proceso se verifica en dos etapas opuestas, una en la que las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie del sólido, y otra en la que las moléculas condensadas sobre la superficie se desorben. Como resultado de este postulado, la rapidez con la que las moléculas de adsorbato se adsorben sobre la superficie del sólido es directamente proporcional a la fracción de la superficie disponible, y también es proporcional a la concentración de soluto. Asimismo, las moléculas adsorbidas son

susceptibles de desorberse, y la rapidez con que esto ocurre es directamente proporcional a la fracción de la superficie ocupada.

Si definimos la fracción de la superficie ocupada como (Θ), haciendo el tratamiento matemático de los postulados anteriores se obtiene:

$$\Theta = \frac{K_{eq} C}{1 + K_{eq} C}$$

Ecuación. 2.4

La expresión anterior corresponde a la isoterma de Langmuir.

La expresión anterior suele linearizarse de la siguiente manera:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{bC_{eq}} + \frac{K_{eq}}{b}$$

Ecuación 2.5

La Ecuación 2.6 corresponde a la Isoterma de Langmuir linealizada Tipo I.

Esta isoterma, es muy útil para describir equilibrios de adsorción, y nos permite conocer dos parámetros (b y K_{eq}) que nos permitirán comparar el comportamiento del proceso. Un parámetro muy importante que nos proporciona esta isoterma es el volumen máximo de la monocapa, el cual será de utilidad para la determinación del área superficial del adsorbente.

- **Isoterma de Freundlich:**

Las isotermas de Langmuir se basan en la suposición de que todos los sitios de la superficie son iguales y que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Se considera que los sistemas que siguen estas ecuaciones presentan adsorción ideal. La ecuación de la isoterma de Langmuir tiene el mismo significado con respecto a la adsorción que la ecuación del gas ideal en el comportamiento de los gases. Los sistemas frecuentemente se desvían significativamente de la idealidad, lo cual puede deberse a que la superficie no sea uniforme, así como a interacciones entre las moléculas adsorbidas. [Laidler, 2002]

Lo anterior puede ocasionar que la entalpía de adsorción se haga menos negativa conforme aumenta Θ , por lo que los sitios más favorecidos energéticamente se ocuparán primero. [Atkins, 1991]

Los sistemas que tienden a desviarse de la idealidad se pueden modelar con una isoterma de adsorción empírica propuesta por el fisicoquímico alemán Herbert Max Finlay Freundlich, la cual propone que la cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie del adsorbente es proporcional a la concentración, y a medida que la superficie va siendo cubierta por moléculas de adsorbato, la rapidez de adsorción disminuye. La isoterma de Freundlich se enuncia matemáticamente de la siguiente manera:

$$y = kC^{1/n}$$

Ecuación 2.6

En donde y corresponde a la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de área o de masa de adsorbente, C corresponde a la concentración de soluto en el equilibrio; k y n son constantes empíricas.

El modelo tiene como hipótesis el que la superficie del adsorbente es heterogénea, hay adsorción de tipo física, y que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

Sin embargo, presenta la limitante de que la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito si la concentración del adsorbato se incrementa, por lo que el modelo solamente es válido a concentraciones de adsorbato bajas. [Calderón de Anda, *et al.*, 2001]

Para mayor simplicidad, la ecuación de la isoterma de Freundlich suele linearizarse para verificar su validez de la siguiente manera:

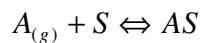
$$\ln y = \ln k + \frac{1}{n} \ln C$$

Ecuación 2.7

- **Isoterma de BET:**

Este modelo es de utilidad para representar sistemas en los que la adsorción ocurre en múltiples capas. Para describir este fenómeno, Brunauer, Emmet y Teller desarrollaron el siguiente modelo: [Castellan, 1998]

En la primera etapa de adsorción:



Ecuación 2.8

$$K_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta_v P}$$

Ecuación 2.9

Donde K_1 es la constante de equilibrio, Θ_1 es la fracción de sitios cubiertos de la superficie y Θ_v es la fracción de sitios vacíos.

El siguiente paso consiste en aceptar que las moléculas subsecuentes se acomodan una sobre la otra formando diversas capas. El proceso lo interpretaron como una serie de reacciones químicas, cada una con su constante de equilibrio.

Para las capas subsecuentes:



$$K_n = \frac{\Theta_n}{\Theta_{n-1}P} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Todos estos procesos, excepto cuando la primera molécula de gas se adsorbe sobre la superficie del sólido se pueden considerar como equivalentes a la licuefacción por lo que la constante de equilibrio debe ser igual.

Si se hace el tratamiento matemático pertinente de los postulados de Brunauer, Emmet y Teller, se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{v(P^o - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P^o} \right) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

La Ecuación 2.14 corresponde a la forma linealizada de la isoterma de BET.

Con la ecuación linealizada de la isoterma de BET se puede determinar el área superficial de sólidos, convirtiendo el volumen de la monocapa a número de moléculas adsorbidas. [Smith, 1970]. Para determinar el área superficial se emplea la ecuación siguiente [Ecuación 2.15]:

$$S_g = \frac{(v_m N_A)}{V} \alpha \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde v_m es el volumen de la monocapa de moléculas, V es el volumen molar del gas a las mismas condiciones de v_m , N_A es el número de Avogadro, y α corresponde al área que ocupa una molécula adsorbida en la superficie del sólido.

También es útil para conocer el calor de adsorción, a partir de la definición de constante de equilibrio, y haciendo las simplificaciones pertinentes se obtiene:

$$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_{vap} - RT \ln c \quad \text{Ecuación 2.14}$$

En la Ecuación 2.14 el término c corresponde al calor de adsorción.

B. Cinéticas de adsorción:

Se define la rapidez de adsorción como la razón de cambio de la fracción de sitios ocupados en la superficie [Atkins, 1991].

Esto se enuncia matemáticamente:

$$r_{ads} = \frac{d\Theta}{dt} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Algunos modelos frecuentemente empleados para evaluar la rapidez con que proceso de adsorción ocurre son:

- Modelo de Pseudo primer orden:

Para expresarlo matemáticamente, se emplea la ecuación de Lagergren [Hameed, *et al.*, 2008], la cual se expresa linealizada de la siguiente manera:

$$\log(y_{eq} - y) = \log y_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación 2.16}$$

Donde y_{eq} corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio, y corresponde a la capacidad de adsorción al tiempo t , y k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden. Su validez se verifica graficado $\log(y_{eq} - y)$ en función de t . Si los datos se ajustan a una línea recta, el modelo es válido [Hameed, 2007].

- Modelo de Pseudo segundo orden:

Este modelo está basado en la capacidad de adsorción de la fase sólida [Hameed, *et al.*, 2008]. Lo anterior se expresa matemáticamente:

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (y_{eq} - y)^2 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Si la expresión anterior se integra y se linealiza, se obtiene:

$$\frac{t}{y} = \frac{1}{k_2 y_{eq}^2} + \frac{1}{y_{eq}} t \quad \text{Ecuación 2.18}$$

Para verificar que el modelo de pseudo segundo orden es apropiado para un sistema, debe graficarse t/y en función de t . Si el modelo es apropiado, deberán los datos ajustarse a una línea recta. De los parámetros de regresión, podremos conocer la constante de adsorción de pseudo segundo orden [Dogan, *et al.*, 2004].

2.2.7 Estudios de adsorción de fenoles

En la literatura se han reportados diversos estudios en los que se remueven fenoles del agua mediante adsorción. Las condiciones empleadas en el proceso son muy diversas, no encontrándose consistencia en los resultados que presentan diversos autores. Sin embargo, no se encontraron estudios que reporten el uso de escorias como adsorbente en la eliminación de fenoles del agua mediante adsorción. A continuación se presenta una síntesis con las condiciones en las que en los estudios revisados se lleva a cabo el experimento, así como las condiciones óptimas:

Algunos datos importantes respecto a estos estudios son:

1. El adsorbente más utilizado es el carbón activado (Fierro, *et al.*, 2007, John Kennedy, *et al.*, 2007, Laszló, *et al.*, 2007, Mukherjee, *et al.* 2006, Satyawali, *et al.*, 2007).
2. Otros adsorbentes empleados son atapulguita modificada (Huang, *et al.*, 2006); bentonitas (Altunlu, *et al.*, 2006); Ceniza de bagazo (Mukherjee, *et al.*, 2006); Carbón de madera (Mukherjee, *et al.*, 2006); Corteza de *Pinus pinaster* (Vázquez, *et al.*, 2006); Organobentonitas (Xu, *et al.*, 2007); Sílica modificada (Forland, *et al.*, 2007); así como zeolitas (Kamble, *et al.*, 2007).
3. La temperatura que se emplea en todos los estudios es cercana a la ambiente.
4. El área superficial del adsorbente es muy variable.
5. Algunos estudios reportan la modificación de pH del medio para llevar a cabo la adsorción (John Kennedy, *et al.*, 2007, Laszló, *et al.*, 2007, Mukherjee, *et al.*, 2006, Vázquez, *et al.*, 2007, Kamble, *et al.*, 2007).
6. En las referencias anteriores, los valores de pH óptimo son ácidos, excepto en dos casos, que se encontró que el pH óptimo es neutro (Laszló, *et al.*, 2007, Kamble, *et al.*, 2007).
7. La concentración inicial del adsorbato varía de autor a autor. Hay desde concentraciones de 10 mg/L (Vázquez, *et al.*, 2006), hasta 28.23 g/L (Forland, *et al.*, 2007).
8. Los tiempos de contacto son muy variables, encontrando desde tiempos cortos de 0.5 horas (Altunlu, *et al.*, 2006), hasta tiempos muy largos de 11 días (Vázquez, *et al.*, 2006).

La Tabla 2.7 resume las condiciones empleadas en el proceso de adsorción de fenoles.

Tabla 2.4 Condiciones reportadas en literatura para adsorción de fenoles.

Referencia	Comp. removido	Adsorbente empleado	Área del adsorbente	Concentración inicial de adsorbato	T	Tiempo de contacto	Dosis de adsorbente	pH	Condiciones óptimas
Huang, <i>et al</i> , 2006	Fenol	Atapulguita modificada	83 – 167 m ² /g	258 - 500 mg/mL	25 – 50° C	60 min	2.5 g		Tiempo de contacto = 60 min T = 298.15 K
Altunlu, <i>et al</i> , 2006	Fenol, 2 – clorofenol. Sin mezclar	Bentonitas		200 mg/L para las cinéticas de adsorción. En el caso de las isotermas de adsorción, se emplearon soluciones en un intervalo de concentración entre 20 y 200 mg/L	20° C	Para el tiempo en que se alcanza el equilibrio entre 0.5 y 24 horas. Para el caso de las isotermas, 24 horas	0.2 g		
Fierro, <i>et al</i> , 2007	Fenol	Carbones activados comerciales, y sintetizados a partir de lignina.	620 – 2900 m ² /g	100 ppm	25° C	10 h	1 – 20 mg		
Hameed, <i>et al</i> , 2008	4 – clorofenol	Carbón activado obtenido de aserrín de ratán	1083 m ² /g	25 – 200 mg/L	28° C	Aprox. 28 h	0.2 g de adsorbente/ 200 mL de solución	1 – 13	pH 1 – 7.
Kennedy, <i>et al</i> , 2007	Fenol	Carbón activado obtenido de residuos agrícolas de arroz.	350 – 450 m ² /g	50 – 300 mg/L	20 – 50° C	Hasta 75 min	0.15 g / 100 mL	2.5 – 10	pH = 2.5 ± 2 T = 20° C

Tabla 2.4 (Continuación) Condiciones reportadas en literatura para adsorción de fenoles.

Referencia	Comp. removido	Adsorbente empleado	Área del adsorbente	Concentración inicial de adsorbato	T	Tiempo de contacto	Dosis de adsorbente	pH	Condiciones óptimas
László, <i>et al</i> , 2007	Fenol, anilina. Sin mezclar	Carbón activado, obtenido a partir de pellets de PET activados por activación física en 2 etapas	1750 m ² /g	5 mM	20° C	24 h		3 – 11	Sin buffer.
Mukherjee, <i>et al</i> , 2006	Fenol	Carbón activado Ceniza de bagazo Carbón de madera	950 – 1050 417 – 500 200 – 260 m ² /g	30 y 50 mg/L	24° C	1 – 6 h	10 – 100 g/L	6.8	
Satyawali, <i>et al</i> , 2007	Color, fenol, DQO, COT, TKN	Carbón activado obtenido a partir de residuos agrícolas	500 – 1500 m ² /g	Agua de lavado de destilería diluida en agua en proporción 1:2		4 h	1.5 – 5 g		Emplear 5 g/ 100 mL de adsorbente.
Vázquez, <i>et al</i> , 2006	Fenol	Corteza de Pinus pinaster tratada con formaldehído en medio ácido	0.37 m ² /g	0.01 - 0.1 g/L	25° C	11 días	1 g	4.5, 9.5	pH = 4.5
Xu, <i>et al</i> , 2007	Fenol	Organobentonitas	55 – 140 m ² /g	20 – 1500 mg/L	25° C	2 h	0.2 g		0.2 g de adsorbente, y 250 mL de solución
Forland, <i>et al</i> , 2007	Fenol, alcohol bencílico	Sílica modificada con surfactantes catiónicos	326 m ² /g	0 – 300 mmol/dm ³	25° C	Hasta alcanzar equilibrio	Relación sólido – líquido 1:20		
Kamble, <i>et al</i> , 2007	Fenol, o – clorofenol	Zeolitas	34.4 m ² /g área externa 868 m ² /g área de poros	50 mg / L	303 K	24 h	0 – 30 g/L	4 – 12	El pH óptimo es 7

2.3 LA REACCIÓN DE FENTON

2.3.1 Antecedentes

Recientemente, el uso de procesos de oxidación avanzados se ha convertido en una alternativa prometedora para el tratamiento de aguas residuales, debido a que puede oxidar un gran número de compuestos difíciles de degradar con otros métodos de tratamiento. Se les denomina procesos de oxidación avanzada debido al mecanismo de oxidación en el que participan radicales libres, que son muy reactivos. Por lo anterior, deben ser generados de manera continua (*in situ*) en el lugar de aplicación; por medio de una reacción química, fotoquímica o electroquímica. [López Ojeda, 2004]

Entre los procesos de oxidación avanzada se encuentra el uso del ozono, ozono en combinación con peróxido de hidrógeno, Luz UV, ozono en combinación con Luz UV, Peróxido de hidrógeno con Luz UV, la combinación ozono, luz UV y peróxido de hidrógeno, fotocatalisis y el reactivo de Fenton. [López Ojeda, 2004]

Entre estos procesos, el reactivo de Fenton es atractivo por ser un método económico, que emplea reactivos no tóxicos, la ausencia de limitaciones debidas a la transferencia de masa, además de no requerir equipo sofisticado [Wang, 2007]. Asimismo, se reporta que el proceso es benigno para el medio ambiente [Kavitha, *et al.*, 2004].

El radical hidroxilo presenta un elevado potencial de oxidación respecto a otras especies que se emplean como oxidantes. Asimismo, es poco selectivo por lo que puede oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos [Kavitha, *et al.*, 2004]. La siguiente tabla muestra los potenciales de algunas especies oxidantes usadas frecuentemente.

Tabla 2.5 Potencial de oxidación de algunas especies oxidantes [<http://www.cna.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/>].

Especie	E° (V) referido al ENH
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Esta reacción fue descubierta por el químico H. J. H. Fenton (1894), mediante la descomposición de moléculas orgánicas en solución por la adición de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. Esta reacción se pudo verificar a diferentes intervalos de pH, así como empleando equipo convencional y sin la necesidad de altas presiones o temperaturas. [López Ojeda, 2004]

2.3.2 Definición

La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre un ión ferroso y peróxido de hidrógeno. La reacción también puede ser iniciada por la acción de iones férricos. La rapidez de reacción está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales hidroxilo. [Arias Moreno, 2008]

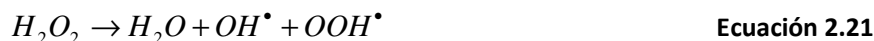
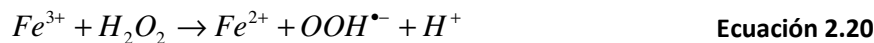
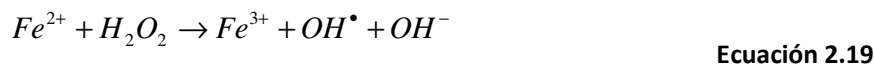
Entre las principales ventajas que aporta el uso de este método para el tratamiento de aguas, lodos o suelos contaminantes incluyen [López Ojeda, 2004]:

- Disminución y/o remoción de colores y olores.
- Aumento en la degradabilidad orgánica.
- Reducción de toxicidad.

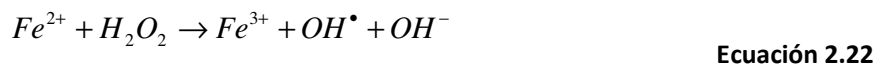
Los radicales de carbono obtenidos a partir de radicales hidroxilo pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar radicales organoperoxidados (ROO^{\bullet}) que se pueden descomponer originando radicales HO_2^{\bullet} , o productos no radicales. [Rojas Peláez, 2005]

2.3.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo de la reacción de Fenton aceptado generalmente es el de Haber y Weiss, en el que se forman radicales hidroxilo a partir de la interacción de H_2O_2 con sales ferrosas. [Pérez – Moya, et al, 2007] Estos radicales constituyen la especie reactiva. [López Ojeda, 2004]



También se han propuesto mecanismos de reacciones en cadena: [López Ojeda, 2004]





Cuando se tienen reacciones secundarias:

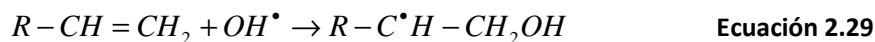


Cuando se encuentran sustancias orgánicas en un sistema que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} , y H_2O_2 . El sistema puede reaccionar de muchas maneras, generando radicales hidroxilo. Se han reportado las siguientes reacciones con sustratos orgánicos: [Arias Moreno, 2008]

- Abstracción de hidrógeno a átomos de carbono alifáticos.



- Adición electrofílica a dobles enlaces o a anillos aromáticos.



- Reacciones de transferencia de electrones.



2.3.4 Proceso Fenton Tradicional

Este proceso consiste en la producción de radicales hidroxilo a partir de una sal de hierro con peróxido de hidrógeno.

El método de Fenton involucra dos procesos en un solo paso. Estos procesos son la coagulación – floculación y la oxidación avanzada. [Aranda Hernández, 2001]

Coagulación – Floculación:

Este proceso fisicoquímico es ampliamente utilizado en tratamiento de aguas residuales, así como en potabilización. La definición que se considerará será la propuesta por Randtke: “La coagulación – floculación es un proceso en el que sales metálicas y/o otros compuestos de naturaleza orgánica son adicionados a los efluentes con la finalidad de desestabilizar el material coloidal y causar la agregación de pequeñas partículas formando agregados de mayor tamaño llamadas flóculos, los cuales son removidos fácilmente por sedimentación.”

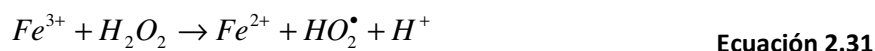
Oxidación Avanzada:

La oxidación química es el único método que puede transformar los compuestos que son considerados como recalcitrantes y tóxicos en compuestos inocuos. Sin embargo, el costo de este tipo de tratamiento es una desventaja en su aplicación.

Los oxidantes químicos pueden ser aplicados en diferentes etapas en el tratamiento de aguas residuales, dependiendo del efecto deseado. Algunas aplicaciones interesantes del uso de agentes oxidantes son la desinfección, remoción de olores y sabores, eliminación de contaminantes específicos, oxidación de metales a un estado insoluble, oxidación y biodegradación de materia orgánica. También se ha reportado que es un medio para mejorar los procesos de coagulación – floculación, sin embargo este mecanismo no es muy claro aún.

El uso de este proceso Fenton, por la verificación de dos procesos en una sola etapa resulta muy atractivo, por poseer las ventajas en cuanto a la calidad del agua tratada en comparación con el uso de tratamientos biológicos convencionales, además de poderse aplicar *in situ*. Asimismo, ya se mencionó que los reactivos que emplea son económicos, especialmente en el caso del peróxido de hidrógeno que es más barato que otros oxidantes. Sin embargo, presenta la desventaja de generar cantidades considerables de lodos con alto contenido de hierro; proveniente del Fe^{2+} que no se regenera. [Arias Moreno, 2008]

Otra variante del proceso comprende el uso de Fe^{3+} , el cual reacciona con el peróxido de hidrógeno de la siguiente manera [Pérez Moya, et al, 2007]:



Ecuación 2.31

En este caso el proceso se denomina reactivo tipo Fenton. [Arias Moreno, 2008, Pérez Moya, et al., 2007]

Se pueden emplear otros metales para la formación de radicales OH^{\bullet} a partir de H_2O_2 . Se encuentra reportado el uso de cobalto [Bandala, et al., 2007], cobre [Kim, et al., 2007], níquel [Carrier, et al., 2006].

Se ha encontrado que el uso de Fe^{2+} es más efectivo que el uso de Fe^{3+} , en cuanto a la rapidez con que ocurre la oxidación de materia orgánica presente. Asimismo, se ha reportado que el pH óptimo para llevar a cabo la reacción de Fenton es igual a 3. Es por esta razón que, debido a que el pH de las aguas a tratar es neutro o básico, desincentivan el uso de este proceso por la necesidad de acidificar el medio. [López Ojeda, 2004, Wang, 2007]

2.3.5 Modificaciones al proceso Fenton Tradicional

El proceso Fenton, por la forma en que se aplica puede clasificarse en dos grandes tipos, en fase homogénea y en fase heterogénea. En la primera clasificación se encuentran el proceso Fenton clásico, Foto Fenton y Electro Fenton. Para el proceso en fase heterogénea, se encuentra el proceso Fenton heterogéneo, en el cual alguna fase de hierro es depositada sobre un medio de soporte. [Arias Moreno, 2008]

Otra clasificación basada en la forma en que se obtienen los reactivos para la reacción. Esta clasificación propone dos métodos, el primero que consiste en mezclar el peróxido de hidrógeno con alguna sal, mineral, o compuesto de hierro, el cual se denomina la forma

clásica, aunque presenta algunas variantes, y la segunda que consiste en la generación de uno o ambos reactivos por medio de una celda, electrodo, o reactor electroquímico [López Ojeda, 2004].

A continuación se describirán brevemente las variantes del proceso:

A. Proceso Foto Fenton:

Para lograr una eficiencia alta en los procesos de oxidación avanzada en la remoción de compuestos orgánicos del agua, es necesario lograr una alta concentración de la especie oxidante, en este caso, de radicales OH^\bullet . [Arias Moreno, 2008]

La rapidez de degradación de los contaminantes orgánicos puede verse incrementada cuando la mezcla reactiva es irradiada. El efecto de esta irradiación consiste en favorecer la foto reducción de los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+} . En esta etapa se producen más radicales OH^\bullet que pueden reaccionar con el contaminante en cuestión. [Pérez – Moya, et al, 2007]

En el caso del proceso Foto Fenton, se puede lograr una mayor eficiencia en la producción de los radicales OH^\bullet debido a la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno a una longitud de onda menor a 360 nm, y al consumo de Fe^{3+} , generando los radicales, y Fe^{2+} que actúa como catalizador. Lo anterior se puede hacer evidente con las siguientes ecuaciones [Antoniadis, et al., 2007, Arias Moreno, 2008]:



En el trabajo presentado por Katsumata, et al. 2007 se reporta que la aceleración en la descomposición de compuestos orgánicos se puede atribuir a la fotólisis del complejo de hierro $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, el cual se representará como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ el cual es una fuente de radicales hidroxilo. Asimismo, la fotólisis del complejo regenera el Fe^{2+} por lo cual se presume que el proceso Foto Fenton requiere menor cantidad de hierro que el proceso Fenton clásico.

Las reacciones que ocurren son las siguientes: [Katsumata, et al., 2007]

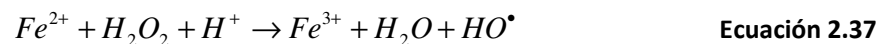


B. Proceso Electro Fenton

Esta variante del proceso se basa en la generación electroquímica de H_2O_2 y/o Fe^{2+} . En presencia del ión hierro y un medio ácido el poder de oxidación aumenta debido a la

producción del radical hidroxilo junto con un electrón ($E^\circ = 2.72 \text{ V/ENH}$) [Arias Moreno, 2008].

Las reacciones que ocurren en este proceso son [Arias Moreno, 2008]:



En la literatura, se encuentran clasificados en tres tipos los procesos de reactivo de Fenton electrogenerado. Estos son [López Ojeda, 2004]:

- El primer grupo se utiliza algún mineral de hierro como fuente de Fe^{2+} , el cual se agrega de forma independiente. El H_2O_2 se genera electroquímicamente mediante la reducción de oxígeno en electrodos de grafito, carbón vítreo reticulado, o en electrodos de carbón PTFE.
- El segundo tipo comprende los sistemas en los que se generan simultáneamente peróxido de hidrógeno utilizando cátodos de carbono o acero, y de Fe^{2+} por la oxidación de hierro desde un ánodo de sacrificio.
- El tercer tipo utiliza el reciclado de lodos con reactivo de Fenton gastado, el cual utiliza una celda electrolítica para reducir el contenido de hidróxido férrico de estos lodos, obteniendo iones Fe^{2+} .

C. Proceso Fenton Heterogéneo

El proceso Fenton clásico presenta el inconveniente de ser efectivo en intervalos limitados de pH, así como la disposición final de lodos que contienen hierro [Arias Moreno, 2007]. Asimismo, se ha reportado que la reacción de Fenton catalizada homogéneamente requiere concentraciones de hierro de 50 – 80 ppm en solución [Ramírez, *et al.*, 2007]. Dicha concentración de hierro puede causar problemas para la descarga de dichas aguas en ciertos países.

Debido al elevado costo que tiene el tratamiento de los lodos que contienen hierro, aunado a la demanda de químicos y de mano de obra, se han preparado catalizadores heterogéneos incorporando óxidos de hierro sobre la superficie de algún material poroso que sirva como soporte [Ramírez, *et al.*, 2007]. Lo cual nos permite superar las desventajas del proceso clásico, así como de recuperar el catalizador al final del proceso [Ramírez, *et al.*, 2007]. Entre las ventajas de esta variante del proceso se encuentran la posibilidad de trabajar a pH neutro, así como el hecho de que no causa problema en la disposición de los lodos [Arias Moreno, 2008].

Para el uso de Fenton heterogéneo, se han hecho estudios empleando como fuente de hierro la hematita [Arias Moreno, 2008], goethita [Arias Moreno, 2008, Yeh, *et al.*, 2008], arcilla mineral [Arias Moreno, 2008], hidróxido de hierro [Arias Moreno, 2008], así como hierro soportado en sílica y/o alúmina [Arias Moreno, 2008].

El mecanismo de reacción es aún motivo de controversia [Ramírez, *et al.*, 2007].

2.3.6 Factores de Influencia

En el tratamiento de aguas residuales por medio de la Reacción de Fenton existen diversas variables que afectan al proceso. En la literatura se hallan reportadas las siguientes variables del proceso como las responsables de modificar la efectividad con la que el proceso se lleva a cabo:

A. Temperatura:

La rapidez de reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo se incrementa conforme la temperatura incrementa, con un efecto más pronunciado entre 5 y 20 °C. A temperaturas por encima de entre 40 y 50 °C la eficiencia de formación de radicales OH disminuye debido a que ocurre la descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Cuando se emplea el método clásico de Fenton, la adición de peróxido de hidrógeno debe realizarse de manera continua de manera que se pueda controlar el incremento de temperatura. [Chora Hernández, *et al.*, 2003]

En la literatura se recomienda que el tratamiento de aguas residuales sea a temperaturas entre 30 y 40 ° C. Asimismo, cuando la dosis de peróxido de hidrógeno es superior a 10 – 20 g/L, la temperatura debe moderarse por razones económicas y de seguridad [Aranda Hernández, 2001].

B. pH:

Se requiere que la reacción se efectúe en un valor de pH bajo, en un rango de entre 3 y 3.5, de manera que el ión férrico se mantenga en solución. A valores de pH superiores a 5

ocurre la precipitación del ión Fe^{3+} en forma de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o en forma de hidróxidos. [Chora Hernández, *et. al.*, 2003]

La siguiente figura ilustra la eficiencia de reacción [Arias Moreno, 2008].

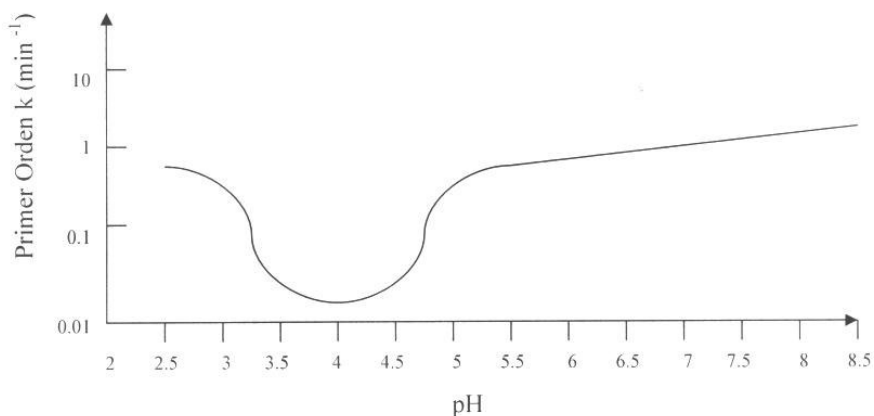


Figura 2.6 Valor de la constante de reacción de Fenton en función del pH.

La baja eficiencia en el intervalo básico se debe a la transición de hierro para formar el ión ferroso hidratado hasta una especie férrica coloidal que descompone catalíticamente al H_2O_2 sin formar radicales hidroxilo [Arias Moreno, 2008].

C. Concentración de Hierro:

En ausencia de hierro, no existe la formación de radicales hidroxilo. La mejor dosis es variable, dependiendo del tipo de agua a tratar [Aranda Hernández, 2001]. La dosis depende de la concentración del contaminante a remover, así como de la eficiencia deseada [Arias Moreno, 2008].

D. Concentración de H_2O_2 :

La concentración de oxidante a utilizar depende de la concentración de hierro que se utilice. Para obtener una mejor eficiencia, la relación en peso $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ que se utiliza es 1:5 – 25 [Arias Moreno, 2008].

E. Tiempo de Reacción:

El tiempo de reacción depende de variables como la dosis del catalizador, y las características del agua a tratar. Para una oxidación simple, el tiempo de reacción puede ser de 30 – 60 min, mientras que para aguas más complejas puede tardar varias horas. En este caso es más efectivo añadir los reactivos durante todo el proceso que al principio [Arias Moreno, 2008].

2.3.7 Aplicación en la remoción de contaminantes del agua

En este caso, se hizo una revisión en la literatura para conocer algunas aplicaciones en las que alguna variante del proceso Fenton es empleada para remoción de contaminantes presentes en el agua. Se encontró que se remueven gran variedad de contaminantes. La siguiente tabla resume los hallazgos más importantes de aplicación del proceso, indicando el proceso empleado, el contaminante removido, así como otros parámetros determinados.

Tabla 2.6 Aplicaciones del proceso Fenton para remover contaminantes del agua.

Referencia	Proceso Fenton	Contaminante removido	Otros parámetros evaluados
Antoniadis, <i>et al.</i> , 2007	Fotoasistido, en fase homogénea	Contaminantes de aguas residuales municipales: peptona, extracto de carne, urea, K ₂ HPO ₄ , NaCl, CaCl ₂ , MgSO ₄	Carga orgánica
Bandala, <i>et al.</i> , 2007	En fase homogénea, fotoasistido con luz solar y en oscuridad. CoPMS, y reactivo de Fenton tradicional	Ácido 2, 4 – diclorofenoxiacético	
Brillas, <i>et al.</i> , 1998	Electro – foto Fenton	Anilina	COT
Carrier, <i>et al.</i> , 2006	Tradicional, con Ni, Cu	Imazapyr	
Ghiselli, <i>et al.</i> , 2004	En fase homogéneo. Emplea Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ y mezclas de éstos. En oscuridad y fotoasistido.	EDTA	COT

Tabla 2.6 (Continuación) Aplicaciones del proceso Fenton para remover contaminantes del agua.

Referencia	Proceso Fenton	Contaminante removido	Otros parámetros evaluados
Goi, <i>et al.</i> , 2002	En fase homogénea. Tradicional y Fotoasistido.	Nitrofenoles	
Kang, <i>et al.</i> , 1999	Tradicional	Materia orgánica de lixiviados de relleno sanitario	DQO, DBO ₅
Katsumata, <i>et al.</i> , 2007	En fase homogénea. Fotoasistido	Ácido húmico	
Kavitha, <i>et al.</i> 2004	Fotoasistido y tradicional. En fase homogénea	Fenol	Oxígeno disuelto
Kim, <i>et al.</i> , 2007	Heterogéneo. Emplea catalizadores CuO, Cu/Al ₂ O ₃ , CuO•ZnO/Al ₂ O ₃	4 – clorofenol	COT
López, <i>et al.</i> , 2005	Tradicional	4 – cloro – 3 – metil fenol	COT XOT
Lucas, <i>et al.</i> , 2007	Tradicional	Colorante azoico RB5	Color
Neamtu, <i>et al.</i> , 2003	Fotoasistido. Proceso tradicional y procesos tipo Fenton	Colorantes azoicos RY84 y RR120	Color

Noorjahan, <i>et al.</i> , 2005	Heterogéneo. Catalizador de Fe(III) – HY	Fenol	
Perez – Estrada, <i>et al.</i> , 2002	En fase homogénea. Fotoasistido	Azul de metileno	Color
Pérez – Moya, <i>et al.</i> , 2007	En fase homogénea. Asistido por luz UV/Vis	2 – clorofenol	COT
Ramírez, <i>et al.</i> , 2007	Heterogéneo.	Naranja II	COT
Ríos Enríquez, <i>et al.</i> , 2004	Fotoasistido. En fase heterogénea. Catalizador DE Fe ³⁺ /HY	2, 4 – xilidina	
Wang, 2007	Tradicional y tipo Fenton. En fase homogénea	Colorante azoico Negro 1	Color
Yeh, <i>et al.</i> , 2008	Heterogéneo	Líquidos en fase no acuosa provenientes de hidrocarburos aromáticos y de cloroetilenos	
Yuranova, <i>et al.</i> , 2004	Heterogéneo. Catalizador de Fe/C Fotoasistido	Naranja II	

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las principales etapas del estudio experimental son tres: I) caracterización de las escorias para evaluar su potencial teórico para remover fenol presente en agua, II) realización de pruebas de adsorción y III) desarrollo de pruebas de oxidación avanzada; ambos tipos de pruebas se realizaron en laboratorio, bajo condiciones ideales, utilizando como molécula modelo, el fenol disuelto en soluciones sintéticas preparadas en agua destilada y de concentración inicial igual a 50 ppm de fenol.

En este capítulo se presenta a continuación una breve descripción de los materiales y reactivos empleados en el proceso, detallando las características más importantes. Posteriormente, se presentan las técnicas experimentales empleadas, comenzando por las técnicas de remoción de fenol, y detallando después las técnicas analíticas empleadas tanto para caracterizar las escorias, como para determinar concentraciones remanentes de reactivos.

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

3.1.1 Escorias

La tabla siguiente muestra la relación de las escorias empleadas para la experimentación.

Tabla 3.1 Relación de Escorias.

Clave muestra	Ubicación de la empresa	Tipo de Escoria	Proceso de obtención	Descripción de la escoria	Materias primas
MST	Michoacán	Hierro	Horno de Arco Eléctrico	Conglomerado piedras de 3cm de diámetro aprox.	Hierro esponja (90 a 100%), Chatarra (5%), ferroaleaciones y cal
RAC	D. F.	Acero	Horno de Arco Eléctrico	Mezcla de conglomerado y granular. Predomina granular	Chatarra y escoriador
COB	Sonora	Cobre Escoria Fayalíta FeO.SiO ₂	Alto Horno	Granular hasta polvo fino	(CuFeS ₂) y sílice
RFN	D. F.	Acero	Horno Básico al Oxígeno	Mezcla de conglomerado y granular	Chatarra y escoriador marca Fosymex en un (0.25%-0.5%)
ACE	Coahuila	Acero	Aceración	Granular y Arena	Arrabio y fundente de caliza
ALH	Coahuila	Hierro	Alto Horno	Granular	Hierro esponja y fundente

Las escorias recibieron como tratamiento previo una molienda, seguida de un tamizado con mallas 100 y 325 (diámetro de partícula 149 μm , y 44 μm respectivamente). Posteriormente, una serie de cinco lavados con agua destilada fue realizada. Para los lavados, se pesaron aproximadamente 10 g de la escoria en cuestión, y se colocaron en agitación con 500 mL de agua destilada durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se dejaron sedimentar. El agua de lavado se descartó. Una vez terminados los lavados, se secaron en estufa a 110 °C durante 72 horas, para posteriormente conservarse en desecador hasta su uso.

3.1.2 Soluciones empleadas

Solución de fenol a tratar:

Se prepara una solución de concentración 50 mg/L. Para ello se pesan 0.05 g de fenol (Marca Sigma Aldrich, pureza >99%, CAS 108 – 95 – 2) en una balanza analítica, los cuales se disuelven en agua destilada, y se afora. La solución es incolora, e inodora.

Solución de HCl 0.5 N: Utilizada para ajustar el pH de las soluciones sintéticas de fenol.

Para su preparación, se deberán medir cuidadosamente 4.18 mL de ácido clorhídrico (Marca J. T. Baker, pureza 37%, CAS 7647 – 01 – 0) y se deberá aforar a 100 mL.

Solución de Ácido acético 2 N: Utilizada para ajustar el pH de las soluciones sintéticas de fenol.

Se deberán medir cuidadosamente 11.56 mL de ácido acético glacial y aforar a 100 mL.

Solución búfer de acetatos: Utilizada para ajustar el pH de las soluciones sintéticas de fenol.

Se prepara una solución de concentración 2 N de búfer de acetatos, de pH = 4.70. Para su preparación, se deben mezclar 11.8 mL de ácido acético 2N, con 3.59 g de acetato de sodio trihidratado (obtenido de J.T. Baker CAS 127 – 09 – 3), y aforar a 1000 mL.

Peróxido de Hidrógeno: Utilizada para reaccionar con el hierro de las escorias (reacción de Fenton) para la oxidación del fenol.

Obtenido de J. T. Baker, en solución al 30% en volumen, CAS 7722 – 84 – 1.

Solución de Tiosulfato de sodio: Utilizada para detener la reacción de oxidación del fenol.

Su concentración es de 0.1 N. Se adquirió valorada de la empresa HYCEL de México.

Solución de Sulfato de titanio: Utilizada para cuantificar peróxido de hidrógeno en solución.

Su concentración es 0.5% en peso. La preparación de esta disolución se discute en el Anexo I.

3.2 SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.2.1 Adsorción

En este apartado se hará la valoración de las escorias como adsorbentes del fenol. Para llevar a cabo la determinación, se llevarán a cabo experimentos de dos tipos:

I. Cinética de adsorción:

En este experimento se determina el tiempo de contacto necesario para la eliminación del fenol presente en la solución sintética de fenol. Para lo cual se emplean soluciones de fenol a tratar, descritas en el punto 3.1.2. Se añaden 50 mL en matraces Erlenmeyer de 250 mL y se ponen en contacto con dos dosis de adsorbente, de 1.0 y 10.0 g/L, y se agitan constantemente en un agitador orbital de mesa a 250 revoluciones por minuto. A diferentes intervalos de tiempo, se tomarán muestras de las soluciones con la ayuda de una jeringa desechable, las cuales son filtradas mediante membranas marca Millipore, de 0.45 μm , número de catálogo HAWP01300, y colocadas en frascos viales marca Agilent, número de parte 5182 – 0714. La cuantificación de fenol presente, mediante la técnica cromatográfica descrita en el inciso 3.3.2. El experimento termina cuando la concentración del compuesto ya no varía significativamente, y se ha alcanzado el equilibrio. Con los datos de concentración y tiempo obtenidos, se determinará un modelo cinético que nos permita expresar el tiempo que se requiere para que la adsorción se lleve a cabo. Es importante que en el transcurso del experimento, el pH se mantenga entre 5.5 y 6.5, y en caso de que el pH se eleve demasiado, se deberá corregir con solución de HCl 0.5 N.

II. Isotermas de adsorción:

Mediante este experimento se determina la capacidad de las escorias que tienen como adsorbentes. La operación de este experimento es en modo batch. Para esto se emplean nuevamente las soluciones de fenol descritas en el apartado 3.1.2. Se añaden 50 mL de solución a tratar en matraces Erlenmeyer de 250 mL. A cada muestra se le añade una dosis de escoria, siendo estas de 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, y 10.0 g/L y se agitarán en un agitador orbital de mesa a 250 revoluciones por minuto durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio determinado en las cinéticas de adsorción. Cuando se haya alcanzado el equilibrio, se tomarán muestras de las soluciones con ayuda de una jeringa desechable, se filtrarán empleando membranas marca Millipore, de 0.45 μm , número de catálogo HAWP01300, y se realizará la cuantificación de fenol de la misma manera que en la cinética de adsorción. Con la diferencia entre la concentración inicial, y la concentración de equilibrio, se determinará la cantidad adsorbida de fenol. Se construirán las isotermas de adsorción de Langmuir y de Freundlich, y se determinará a cuál de éstas se ajustan mejor los resultados experimentales. Se deberá controlar el pH, de la misma manera que en las cinéticas de adsorción.

3.2.2 Oxidación

Las pruebas de oxidación se realizaron en modo batch, y al abrigo de la luz, usando matraces Erlenmeyer previamente lavados con Solución 1% de ácido nítrico. Se emplearon 50 mL de la

disolución de fenol, cuyas características se enlistan en el inciso 3.1.2., para cada muestra. Se utilizó 30% en exceso de H_2O_2 de acuerdo con el mecanismo de oxidación del fenol propuesto por Li, *et al.*, 2005. La cantidad de escoria a utilizar, y de solución de peróxido de hidrógeno ($C = 346.8$ g/L) se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Escoria pesada para la prueba de oxidación.

Escoria	Masa agregada de escoria [g]	Vol. de solución H_2O_2 añadido [mL]
MST	0.0382	0.58
RAC	0.1468	0.58
COB	0.0278	0.58
RFN	0.1741	0.58
ACE	0.0986	0.58
ALH	0.5000	0.58

Se deja el experimento transcurrir durante 2.5 horas, y en diferentes intervalos de tiempo se toma una muestra de 1 mL aproximadamente con la ayuda de una jeringa desechable, la cual se filtra con la ayuda de membranas (marca Millipore, de $0.45 \mu m$, número de catálogo HAWP01300), para posteriormente determinar la concentración residual de fenol. A dicha muestra se deben añadir 60 μl de la solución de tiosulfato de sodio (0.1 N), para evitar que la reacción prosiga a consecuencia de los radicales libres que estén presentes en la muestra [Goi, *et Al.*, 2002]. La cuantificación de fenol se realiza aplicando la técnica descrita en el punto 3.3.2 de esta tesis. Al término del experimento, se determina inmediatamente el contenido de hierro residual, y la concentración de H_2O_2 residual. Se determina la cinética de la reacción, y se hace una comparación entre la cantidad de peróxido de hidrógeno consumido, y la cantidad de hierro lixiviado.

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1 Caracterización de Escorias

En este apartado se incluyen las técnicas de caracterización de las escorias. Las técnicas empleadas son difracción de rayos X para determinar las fases mineralógicas, microscopía electrónica de barrido (MEB) para la morfología de partículas y la absorción atómica (AA) para el contenido de hierro y de cobre. A continuación se describe cada técnica:

I. Difracción de rayos X- Fases mineralógicas:

La identificación de las fases mineralógicas presentes, se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD). Con esta técnica se busca determinar las formas cristalinas en

que aparecen los elementos presentes en las escorias, siendo de particular interés las formas cristalinas de hierro, calcio, silicio, y aluminio.

El estudio de Difracción de Rayos X se realizó en un equipo doble marca Siemens modelo D5000 ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química UNAM. Se dispone de 3 bases de datos del JCPDS, una de las cuales está actualizada hasta el año 2001. El análisis cualitativo se realizó al obtener el patrón de difracción de las escorias utilizando las bases de datos, para conocer las fases presentes en la muestra.

II. Microscopía electrónica de Barrido- Morfología:

Mediante esta técnica se determina de manera cualitativa la rugosidad, así como la presencia de formaciones cristalinas y/o laminares en la superficie. Asimismo, se realizó Difracción de Rayos X puntuales para conocer la composición (cuantitativa) de ciertas zonas en la superficie de un grano de escoria.

Se realizó la caracterización de las escorias en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para tomar imágenes de microscopía electrónica de barrido con el Microscopio electrónico de barrido JEOL T-20 (de electrones retrodispersados).

III. Absorción atómica- Contenido de metales:

Esta prueba proporciona información cuantitativa respecto al contenido de metales, siendo de particular interés el hierro y el cobre, por ser los que participan activamente en la reacción de Fenton. Antes de hacer la determinación, se debe hacer una digestión ácida de las escorias. La técnica se expone a continuación:

1. Se pesan 0.1 g de cada escoria en un matraz Erlenmeyer.
2. Se agregan 200 ml de agua regia (relación 3:1 de HNO₃ (Marca J. T. Baker, pureza 65.9%, CAS 7697 – 37 – 2): HCl (Marca J. T. Baker, pureza 37%, CAS 7647 – 01 – 0) respectivamente).
3. Se agita esta emulsión y se lleva a ebullición cuidando no salpicar para no perder muestra.
4. Se deja consumir hasta que reduzca su volumen a 60 mL y se retira para dejar enfriar, finalmente se afora a 100 ml con agua desionizada (o destilada en su defecto).

Una vez realizada la digestión ácida, las muestras son analizadas mediante absorción atómica en un equipo Spectra AA Varian 220FS a una longitud de onda 372 nm para hierro.

Para llevar a cabo la cuantificación de hierro y cobre se prepararon soluciones patrón de cobre y hierro en el rango de 1 µg/mL a 100 µg/mL, a partir de un patrón para cobre y hierro Fluka Cooper and Iron Standard for AAS 1000 mg/L ± 4mg/L.

3.3.2 Cuantificación de Fenol

La técnica empleada para la cuantificación de fenol remanente en las disoluciones tratadas es la cromatografía de líquidos de alta eficiencia.

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

Las condiciones de operación del equipo son las siguientes:

Fase móvil: Metanol – agua en proporción 70 – 30 %v/v cuando se trata de pruebas de adsorción, y metanol – agua en proporción 60:40 %v/v para las pruebas de oxidación.

Modo de elusión: Isocrático.

Flujo de fase móvil: 1 mL/min cuando se trata de pruebas de adsorción, 1.5 mL/min en el caso de pruebas de oxidación.

Volumen de muestra inyectado: 40 µL.

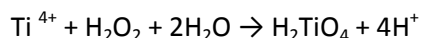
Columna empleada: Columna C₁₈, tamaño de partícula de 5 µm.

Longitud de onda para la cuantificación: 270 nm.

La curva de calibración se reporta en el Anexo I de esta tesis.

3.3.3 Cuantificación de Peróxido de Hidrógeno Residual

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



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de Ti (SO₄)₂ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro Merck Spectroquant Nova 60 con cubetas cilíndricas marca Hach de 1cm de trayectoria óptica. La curva de calibración correspondiente se reporta en el Anexo I.

3.3.4 Determinación de Hierro Lixiviado

Para determinar el hierro se utilizó un método colorimétrico Ferrospectral de Merck en donde el hierro reacciona sólo en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición de un reactivo que contiene tioglicolato amónico (Fe-AN), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta azulado. Al mismo tiempo sirve como tampón de pH.

La reacción de color no muestra prácticamente ninguna influencia de la temperatura.

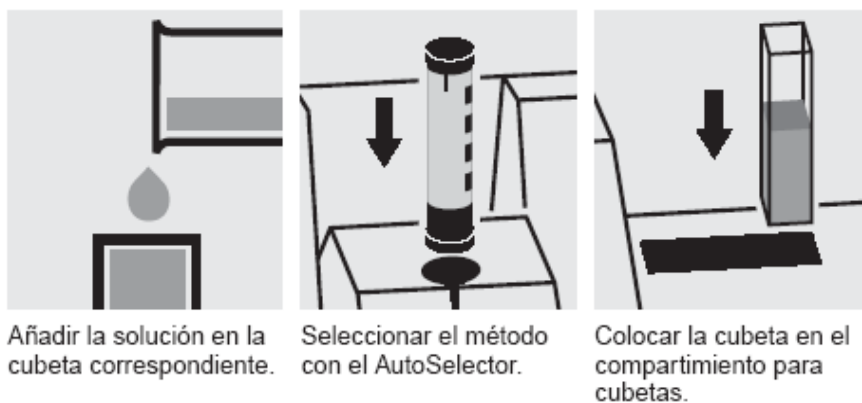
Intervalo de medida: 0.010 – 5.0 mg/L en cubeta rectangular de 10 mm

El procedimiento es el siguiente:

1. Tomar 5 mL de la muestra a analizar.
2. Adicionar 3 gotas de Fe: AN y mezclar.
3. Esperar a que reaccione durante 3 minutos.

La medición se hace en el espectrofotómetro Spectroquant Nova-60 introduciendo el tubo autoselector de acuerdo al esquema mostrado en la figura 3.1. La lectura se da directamente en mg/L de Fe.

Figura 3.1 Ilustración de la técnica de determinación de Hierro lixiviado.



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan todos los resultados experimentales obtenidos, así como el análisis de los mismos. Se comienza haciendo la presentación de los resultados obtenidos para la caracterización fisicoquímica de las escorias utilizadas, seguido de las pruebas de tratamiento. Posteriormente expone los resultados obtenidos mediante los dos tipos de pruebas de remoción empleadas; adsorción y oxidación.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE ESCORIAS

En este apartado se hace la presentación de los resultados obtenidos para la caracterización fisicoquímica de las escorias, así como un análisis de los mismos. En el inciso 4.1.1 se hace la discusión acerca de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en el inciso 4.1.2 respecto a los resultados de morfología superficial mediante microscopía electrónica de barrido, y en el inciso 4.1.3 respecto al contenido de hierro y cobre determinados mediante digestión ácida y absorción atómica. Para la caracterización de las escorias de hierro y acero, los resultados también fueron reportados por Rodríguez Ramírez, 2008.

4.1.1 Fases mineralógicas

La Tabla 4.1 resume las fases mineralógicas detectadas, haciendo énfasis en las de hierro, que nos interesan después para su utilización como catalizadores para las pruebas de oxidación avanzada. En la tabla 4.1 se puede observar que con excepción de las muestras COB y ALH, contienen como principal fase de hierro la hematita, que es una fuente de hierro III, la cual se encuentra reportada en la literatura que es reactiva en la reacción de Fenton. Asimismo, las escorias con clave MST, RAC, y ACE, presentan wuestita como fuente de hierro II, la cual también es activa en la reacción de Fenton, de acuerdo con estudios realizados por Noorjahan, *et al.*, 2005 y Yuranova, *et al.*, 2004.

Respecto a las otras fases de hierro detectadas, no existen reportes sobre su actividad en la reacción de Fenton. Estas fases incluyen maghemita (Fe_2O_3), óxido de hierro (Fe_3O_4), magnetita (FeFe_2O_4), silicato de calcio magnesio aluminio y hierro ($\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.2}\text{AlFe}_{0.6}\text{Si}_{0.2}\text{O}_5$), brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$), fayalita (Fe_2SiO_4), óxido de litio cobre hierro ($\text{LiCuFe}_2\text{O}_4$), cromita (FeCr_2O_4), además de hierro metálico.

Otras fases detectadas en las escorias son el cuarzo, γ – alúmina, los cuales actúan como soporte. Además se encontraron fases de calcio, siendo interesantes los hidróxidos y los carbonatos que le confieren un carácter básico a las escorias.

Respecto a las fases de calcio y aluminio, por la frecuencia con que aparecen reportadas en las diferentes escorias, se buscaron aplicaciones que puedan ser de interés en ingeniería

ambiental, especialmente en el caso de remoción de contaminantes del agua. De acuerdo con estudios de Fernández Caliani, *et al.*, (2007) y Gustafsson, *et al.*, (2007), la wollastonita en el ámbito ambiental, se ha empleado para la adsorción de contaminantes inorgánicos del agua.

Para las fases mineralógicas de calcio wollastonita, gehlenita, lamita, calcita, y akermanita, sus principales aplicaciones son en el área de cerámica. Para el caso de la wollastonita, la lamita, y la calcita, su uso en la fabricación de cemento es importante. Para las fases de aluminio detectadas, no se han encontrado aplicaciones en ingeniería ambiental reportadas en la literatura, sin embargo, no se puede descartar su posible aplicación.

Como se puede observar en los párrafos anteriores, no se ha realizado mucha investigación sobre la aplicación de las fases mineralógicas de calcio y aluminio detectadas en las escorias para la remoción de contaminantes presentes en agua.

Tabla 4.1 Fases mineralógicas detectadas en las escorias mediante XRD.

Clave de muestra	Tipo de escoria	Proceso que la genera	Fases de hierro y de cobre	Otras fases
MST	Hierro	Horno de arco eléctrico	Fe ₂ O ₃ (hematita), FeO (wuestita).	CaMn ₁₄ SiO ₂₄ (braunita), Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ (merwinita), Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (gehlenita), SiO ₂ (cuarzo), MgO (periclase).
RAC	Acero	Horno de arco eléctrico	Fe ₂ O ₃ (hematita), FeO wuestita, Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ (brownmilleritamagnesio).	Ca ₂ SiO ₄ (larnita), CaCO ₃ (calcita), γ - Al ₂ O ₃ (alúmina), SiO ₂ (cuarzo), Cr ₂ O ₃ (eskolaita), Mg ₂ TiO ₄ (óxido de titanio- magnesio).
COB	Cobre	Alto horno	Fe ₂ SiO ₄ (fayalita), FeCr ₂ O ₄ (cromita), LiCuFe ₂ O ₄ (óxido de litio cobre hierro).	K ₂ MgSi ₅ O ₁₂ (silicato de potasio magnesio).
RFN	Acero	Horno básico al oxígeno	Fe ₂ O ₃ (hematita), Fe ₂ O ₃ (maghemita), Fe ₃ O ₄ (óxido de hierro), Fe (hierro), Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ (brownmillerita).	SiO ₂ (cuarzo), CaSiO ₃ (wollastonita), Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (akermanita), Ca ₃ Al ₂ O ₆ (aluminato tricálcico), CaMg(SiO ₃) ₂ (diopside), CaCO ₃ (calcita).
ACE	Acero	Aceración	Fe ₂ O ₃ (hematita), FeO (wuestita), FeFe ₂ O ₄ (magnetita), Ca ₂ Mg _{0.2} AlFe _{0.6} Si _{0.2} O ₅ (silicato de calcio magnesio aluminio y hierro).	Ca(OH) ₂ (hidróxido de calcio) CaCO ₃ (calcita), SiO ₂ (cuarzo), γ - Al ₂ O ₃ (alúmina), Al(OH) ₃ (nordstrandita), Al(OH) ₃ (gibbsita, portlandita), P ₂ O ₅ (óxido de fósforo).
ALH	Hierro	Alto horno	Fe Amorfo	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ , (akermanita), γ - Al ₂ O ₃ (alúmina).

4.1.2 Morfología

Para determinar la morfología de la superficie, se realizaron observaciones de microscopía electrónica de barrido. Mediante el análisis puntual de difracción de rayos X acoplado al microscopio electrónico, se pudieron detectar zonas claras, zonas grises, y zonas oscuras.

A continuación se anexan las imágenes obtenidas de la superficie:

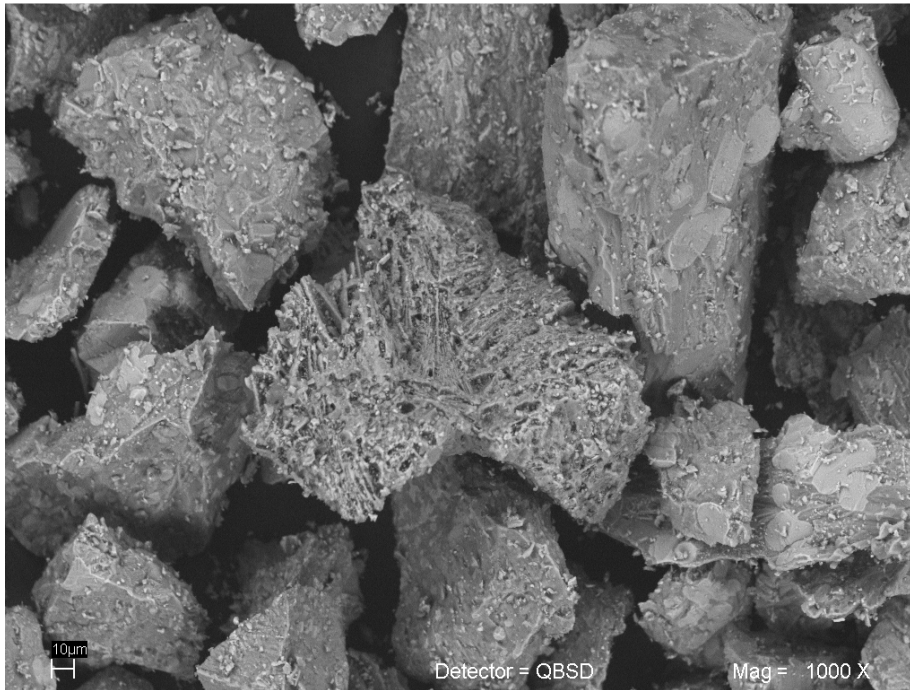


Figura 4.1 Partícula de escoria MST (proveniente de un proceso de horno de arco eléctrico para obtener hierro) a 1 000 X.

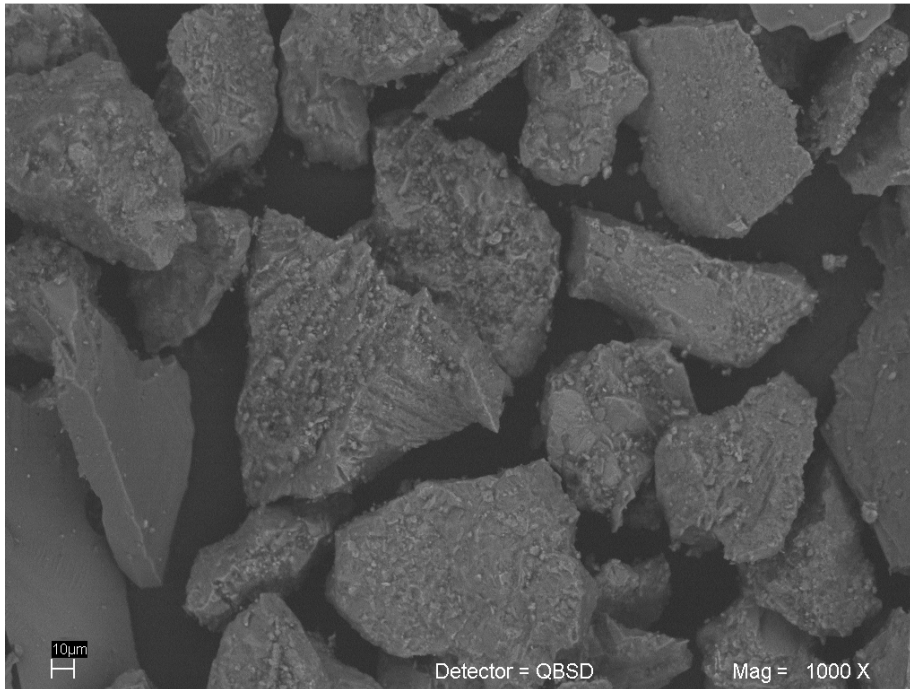


Figura 4.2 Partícula de escoria RAC (proveniente de un proceso de reciclaje de chatarra para obtención de acero) a 1 000 X.

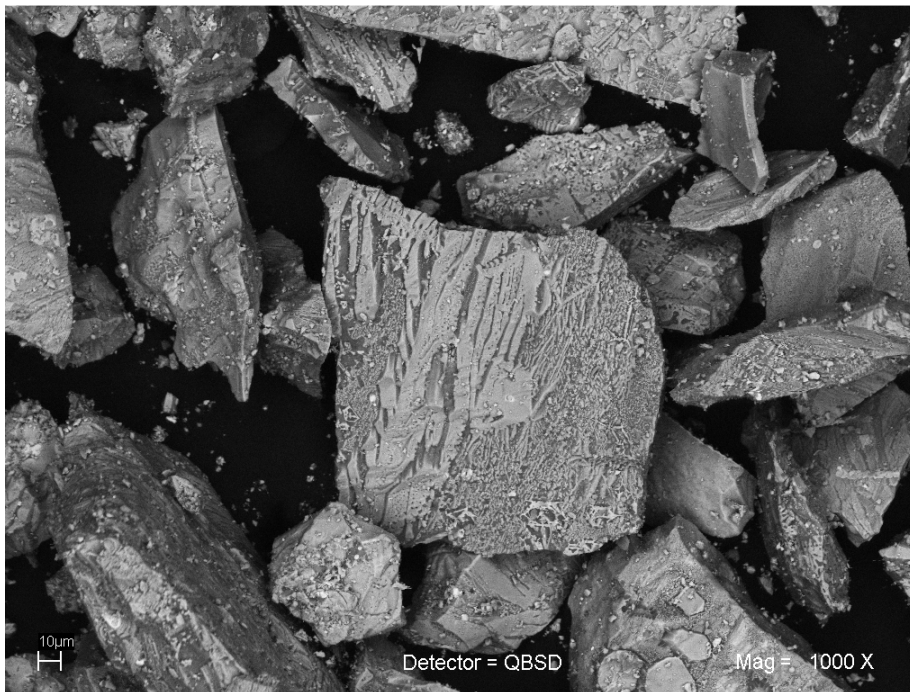


Figura 4.3 Partícula de escoria COB (proveniente de un proceso de obtención de cobre) a 1 000 X.

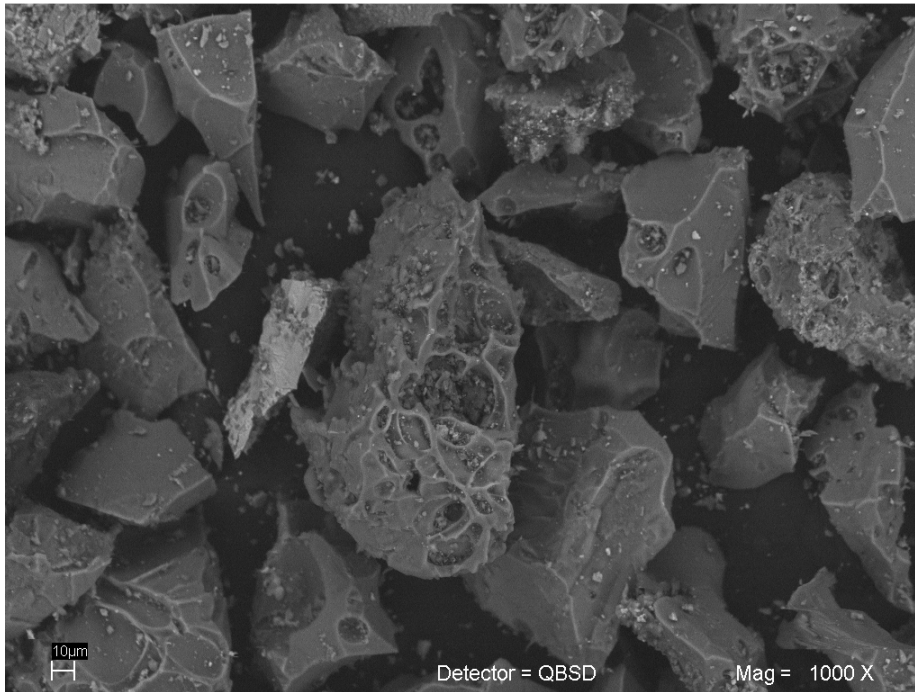


Figura 4.4 Partícula de escoria RFN (procedente de proceso de reciclaje de chatarra para obtener acero) a 1 000 X.

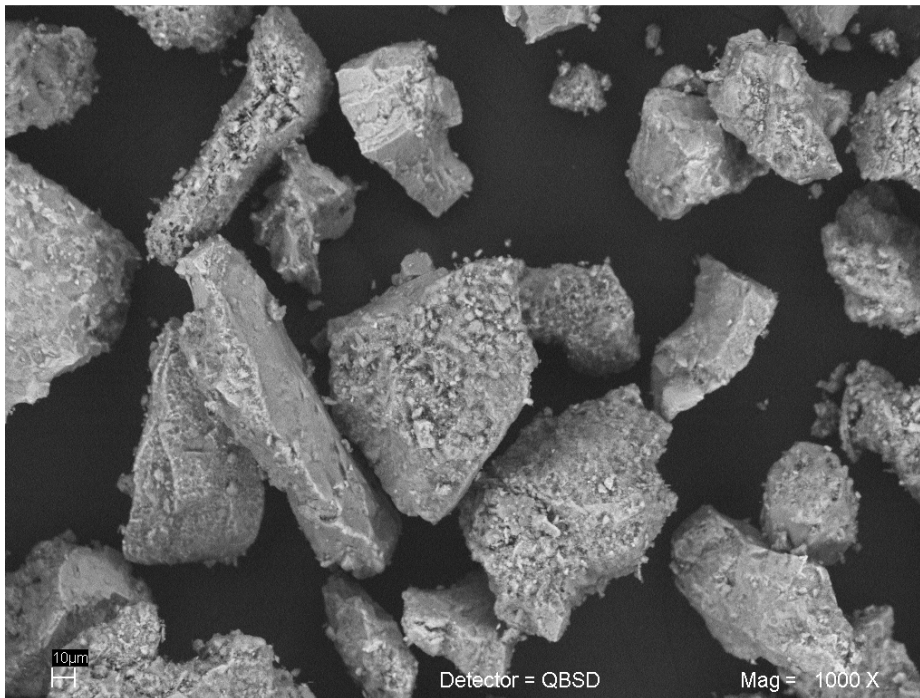


Figura 4.5 Partícula de escoria ACE (procede de un proceso de aceración) a 1 000 X.

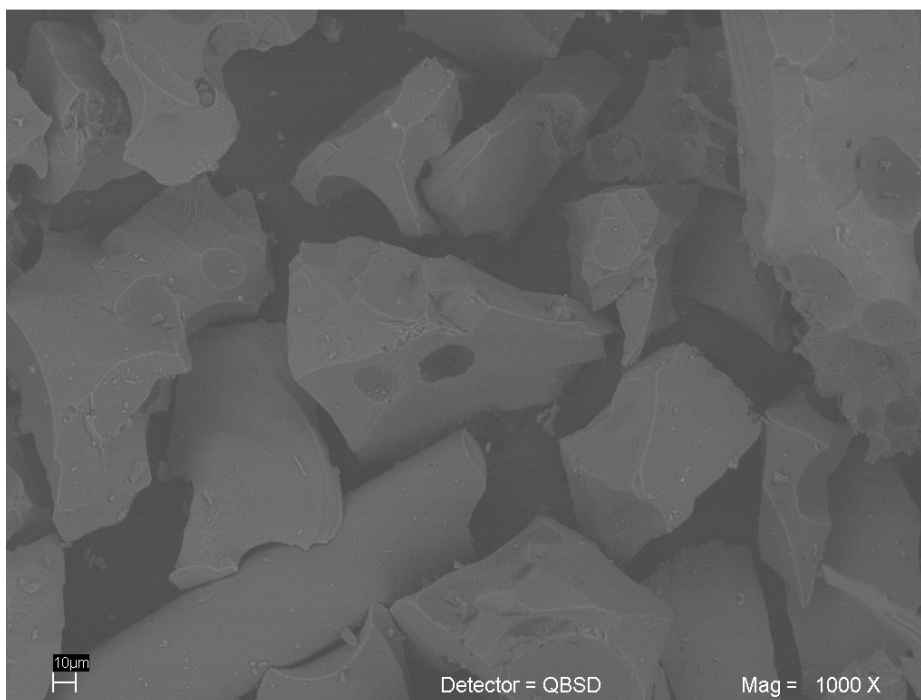


Figura 4.6 Partícula de escoria ALH (subproducto de un proceso de alto horno, que produce arrabio para transformarse posteriormente en acero) a 1 000 X.

Las imágenes con señal de electrones retrodispersados muestran distintas tonalidades, diferenciadas por ser claras u oscuras. Dichas tonalidades están fuertemente relacionadas con el número atómico del elemento en cuestión, por lo que no significa que haya una diferencia topográfica entre ellas; es decir, no significa que se encuentren en diferentes planos. Las zonas que aparecen con tonalidad más clara corresponden a zonas en donde hay mayor concentración de elementos más pesados, especialmente hierro.

Los resultados de rayos X que se generan cuando una muestra es sometida al bombardeo de electrones, permiten corroborar la presencia de hierro, e identificar los elementos presentes. La siguiente tabla muestra la composición para los diferentes elementos detectados en cada escoria por este método:

Tabla 4.2 Composición (%) de los diferentes elementos, detectados por difracción de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido.

Escoria	O	Si	Ca	Fe	Otros
MST	47.58	7.65	17.22	14.32	13.24
RAC	44.47	2.63	29.45	12.39	11.06
COB	43.25	17.04	N/D	34.97	4.75
RFN	61.61	26.74	N/D	N/D	11.65
ACE	48.43	6.78	34.24	10.54	N/D
ALH	N/D	N/D	N/D	N/D	100

La información de la tabla 4.2 puede dar una idea sobre la cantidad de hierro que se tiene disponible para participar en la reacción de Fenton, sin embargo, es necesario realizar un estudio que incluya diferentes muestras de la escoria, y mediante el análisis estadístico de los

resultados se pueda tener una estimación de la cantidad promedio de hierro presente en la superficie de la escoria, así como la incertidumbre al respecto. Otros elementos detectados corresponden a sodio, manganeso, magnesio, potasio, aluminio y carbono.

De acuerdo con estudios realizados por Noorjahan, *et al.*, (2005), y Ríos Enríquez, *et al.*, (2004), en los que reportan la preparación de catalizadores heterogéneos reportan la preparación de catalizadores heterogéneos para la reacción de Fenton fotoasistida con un porcentaje de hierro disponible sobre la superficie de éstos de entre 0.25 – 2.2 %. La determinación del hierro disponible en la superficie de la escoria muestra que la escoria COB es la que presenta la mayor cantidad de hierro disponible en la superficie, con un 34.96%, seguida por la escoria MST, con un 14.32%. La escoria RAC muestra un 12.39% en peso de hierro disponible en la superficie, mientras que la escoria con clave ACE presentó alrededor de 10.54%. En las muestras RFN y ALH no se detectó hierro sobre la superficie, lo cual se puede atribuir a que el hierro se encuentre en el seno del sólido, o bien a que el grano analizado en particular no contenía hierro, lo cual no significa que por que el grano analizado no haya presentado hierro en su superficie, que otros tampoco contengan. Por lo anterior, se hace importante realizar un estudio con una muestra que sea representativa.

De las imágenes anteriores se puede observar que la superficie de cada escoria presenta diferente rugosidad, en las figuras 4.1, 4.3, y 4.4 se observa que estas escorias presentan mayor rugosidad en su superficie, las escorias RAC y ACE presentan mediana rugosidad en la superficie, y la escoria ALH es la que presenta la menor rugosidad, lo cual se hace evidente al comparar la figura 4.6 con las demás. Con excepción de la escoria con clave COB, las que presentan la mayor rugosidad fueron suministradas en forma conglomerada, mientras que las que aparecen en forma granular, presentan menor rugosidad, lo cual puede dar origen a considerar que en el proceso de molienda al que fueron sometidas las escorias hubiera podido generar cambios en la estructura de la superficie de las escorias.

Asimismo, las escorias con mayor rugosidad observada en el microscopio electrónico de barrido emplean caliza como fundente principal del proceso de obtención de acero. Sin embargo, la escoria de cobre emplea sílice como fundente principal del proceso, y se observa que la superficie es elevadamente rugosa.

Respecto a la presencia de formaciones en la superficie, podemos observar en las figuras 4.1 y 4.3 que hay formación de cristales en la superficie, asimismo encontramos formaciones laminares en su superficie. En las figuras 4.2 y 4.5 se observa crecimiento de cristales en la superficie, pero no de manifiesta la existencia de formaciones laminares. La figura 4.4 muestra la presencia de formaciones laminares, pero no se registra formación de cristales. La figura 4.6 muestra claramente que no hay crecimiento de cristales en la superficie, ni tampoco formaciones laminares.

Con la información anterior respecto a la morfología de la superficie de las escorias, se espera que las que presentan mayor rugosidad presenten mayor área superficial, y por ende, que sean las que tengan mayor potencial para la adsorción de fenoles presentes en agua.

4.1.3 Contenido de metales (Fe y Cu)

Desde el punto de vista del proceso de fabricación de hierro, acero, y cobre; se puede observar que la escoria con clave COB es la que presenta mayor contenido de hierro con un 36.02%, lo cual es de esperarse debido a que se trata de escoria generada a partir de la producción de cobre, el cual en este caso emplea como materia prima un mineral de cobre con elevado contenido de hierro que es la calcopirita. Para poder obtener el cobre metálico se hace necesario remover el hierro del mineral, el cual es retirado mediante la escoria.

Respecto a las escorias de acero y hierro se puede observar que la escoria con clave MST proveniente de horno de arco eléctrico y empleando hierro esponja como fuente de hierro presenta contenido de 26.14% en peso de hierro, seguida por la escoria con clave ACE la cual proviene de un proceso de aceración, empleando arrabio como fuente de hierro, detectando 20.28% de hierro. Las escorias provenientes de reciclaje de chatarra presentan cantidades similares de hierro, siendo de 13.62% para la muestra RAC y 11.49% para la RFN. Por último, en la muestra ALH se encontró un porcentaje de hierro bastante bajo, siendo de 0.37%, lo cual es consistente con los resultados de otras pruebas de caracterización de la escoria de difracción de rayos X, así como en los de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido.

Con base en los procesos de obtención de hierro y acero, se observa que, con la excepción del proceso de alto horno, el empleo de materia prima “nueva” (arrabio y hierro esponja) liberan mayor cantidad de hierro en la escoria que los procesos que obtienen estos materiales a partir de reciclaje de chatarra. Para el caso del proceso de alto horno, se observa que fue en el que hubo menor contenido de hierro en la escoria.

La siguiente tabla resume el contenido de hierro y cobre presente en las escorias:

Tabla 4.3 Contenido de Fe y Cu en las escorias estudiadas.

Clave de muestra	Tipo de Escoria	Proceso que la genera	% peso Fe	% peso Cu
MST	Hierro	Horno de arco eléctrico	26.14	0.0028

RAC	Acero	Horno de arco eléctrico	13.62	0.0344
COB	Cobre	Alto horno	36.02	1.41
RFN	Acero	Horno básico al oxígeno	11.48	0.0157
ACE	Acero	Aceración	20.28	0.0697
ALH	Hierro	Alto horno	0.37	0.0283

En la tabla anterior, se observa que las escorias contienen cobre, aunque en cantidades mucho menores que el hierro, es interesante resaltar su presencia, ya que el cobre puede intervenir en la descomposición del peróxido de hidrógeno, generando radicales hidroxilo, en una reacción tipo Fenton. Se encuentra reportado que el cobre tiene una menor actividad que el hierro. Sin embargo, el uso de ambos metales de transición permite reducir el consumo del oxidante [Ghiselli, *et al.*, 2004].

Con los datos reportados en la tabla 4.2, y con la información sobre contenido de hierro en la superficie reportada en la sección 4.2, se espera que las escorias MST y COB sean las que tengan el mayor potencial para actuar como catalizadores heterogéneos en la reacción de Fenton, y que el uso de la escoria ALH sea la que menor efectividad presente para actuar como catalizador en la reacción ya mencionada, debido a que presenta un contenido de hierro muy reducido.

El grado de efectividad como catalizadores para la reacción de Fenton, en orden decreciente que se espera es en primer lugar la escoria COB, en segundo la muestra MST, en tercero ACE, en cuarto RAC, en quinto lugar la escoria RFN y en último lugar la muestra ALH.

4.2 Pruebas de remoción de fenol

En este apartado se hace la presentación de los resultados obtenidos para la remoción de fenol del agua, evaluando el potencial que presentan como adsorbentes, así como la valoración de los resultados obtenidos mediante su uso como catalizadores heterogéneos de la reacción de Fenton. Se hace una comparación respecto a la remoción alcanzada por los dos métodos evaluados.

4.2.1 Adsorción

Para la determinación del potencial que presentan las escorias como adsorbentes, se realizaron dos estudios: cinética de adsorción, así como las isotermas de adsorción. A continuación se presentan los resultados obtenidos. En todos los casos se reportan valores medios.

I. Cinéticas de adsorción:

Las siguientes gráficas muestran la relación entre la masa adsorbida de fenol por masa de escoria, en función del tiempo de contacto:

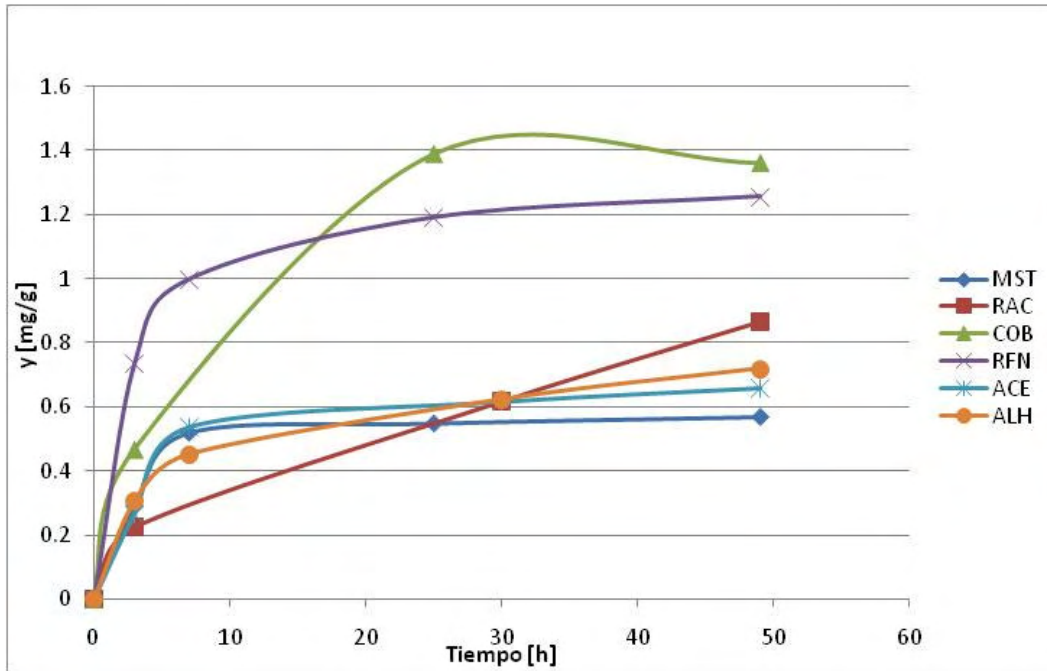


Figura 4.7 Capacidad de adsorción (y) de escorias vs t empleando una dosis de 10 g/L para remover fenol ($C_0 = 50$ mg/L).

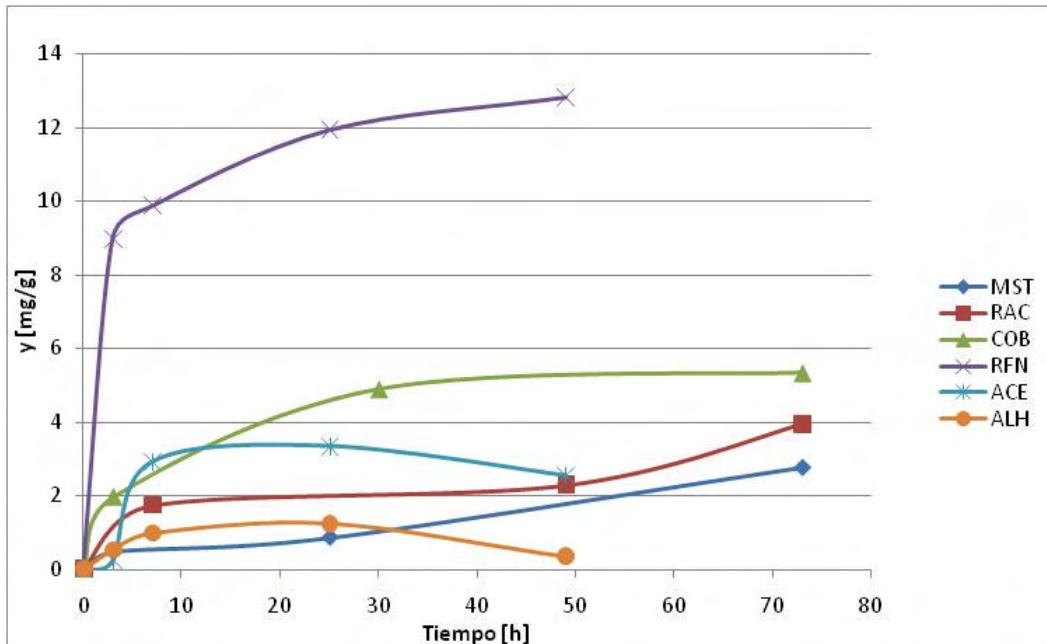


Figura 4.8 Capacidad de adsorción (y) de escorias vs t empleando una dosis de 1 g/L para remover fenol ($C_0 = 50$ mg/L).

Las figuras 4.7 y 4.8 representan la masa adsorbida de fenol en la superficie de la escoria con respecto al tiempo de contacto. Como no se tenía información sobre el tiempo de contacto necesario para que se alcanzara el equilibrio, se tomó la decisión de dejar el experimento transcurrir durante 72 horas y analizar las muestras al final de ese período. Como se observa en esas dos figuras, la mayoría de las muestras analizadas alcanzan el equilibrio aproximadamente después de 48 horas de tiempo de contacto. En la figura 4.7, con excepción de la muestra RAC que no parece haber alcanzado el equilibrio después de 48 horas, las demás alcanzaron el equilibrio en 48 horas, o en algunos casos antes. La cinética para la escoria COB muestra una pequeña disminución en la masa adsorbida en su tramo final, lo cual se puede atribuir a error en el muestreo para análisis, a falla del equipo durante su cuantificación, o simplemente, a fluctuaciones en el pH, que en esta prueba, no hubo un control muy efectivo del pH, siendo un factor que afecta en el proceso de adsorción. En las figuras anteriores se nota claramente que las escorias COB y RFN son más efectivas que las demás, ya que en el caso de la dosis de 10 g/L son las únicas con capacidad de adsorción mayor a 1 mg/g, y en el caso de 1 g/L la escoria COB tiene una capacidad cercana a 6 mg/g, mientras que la RFN tiene una capacidad de adsorción cercana a 13 mg/g. Por el contrario, la figura 4.7 muestra que la escoria MST fue la menos efectiva, y en la figura 4.8 se observa que la escoria con clave ALH es la que menor capacidad de adsorción presentó.

Es de resaltar que en el caso de la cinética de adsorción empleando una dosis de 10 g/L de cada escoria presenta en general mayor eficiencia en la remoción de fenol, ya que el porcentaje de remoción es mayor que en el caso del experimento en que se administró una dosis de 1 g/L. Sin embargo, desde el punto de vista del adsorbente, la dosis de 1 g/L fue mucho más eficiente que la de 10 g/L por que se observa que se remueven más miligramos de fenol por cada gramo de escoria. La siguiente tabla muestra una comparativa entre el porcentaje de remoción de fenol, y la cantidad de fenol adsorbida por gramo de escoria, cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Tabla 4.4 Comparativa de % Remoción de fenol y capacidad de adsorción al equilibrio (mg de fenol por gramo de escoria).

Escoria	Proceso que la genera	10.0 g/L		1.0 g/L	
		% Remoción	y_{eq} [mg/g]	% Remoción	y_{eq} [mg/g]
MST	Horno de arco eléctrico	11.39	0.5694	5.49	2.7469
RAC	Horno de arco eléctrico	17.35	0.8673	7.87	3.9338
COB	Alto horno	27.27	1.3635	10.66	5.3293
RFN	Horno básico al oxígeno	25.15	1.2573	25.62	12.8123
ACE	Aceración	13.17	0.6584	5.09	2.5439

ALH	Alto horno	14.39	0.7193	0.71	0.3537
-----	------------	-------	--------	------	--------

Es de recalcar que a partir de los resultados de las cinéticas de adsorción se seleccionó el tiempo de contacto para las pruebas subsecuentes, que serán las isotermas de adsorción. Aunque cada escoria requiere diferente tiempo para alcanzar el equilibrio, se decidió seleccionar 48 horas de tiempo de contacto para realizar las isotermas de adsorción, por razones de simplicidad, teniendo así un tiempo estándar para la realización de las siguientes pruebas.

A los datos cinéticos obtenidos se les realizó un ajuste de modelos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden. A continuación se muestran los gráficos para cada caso:

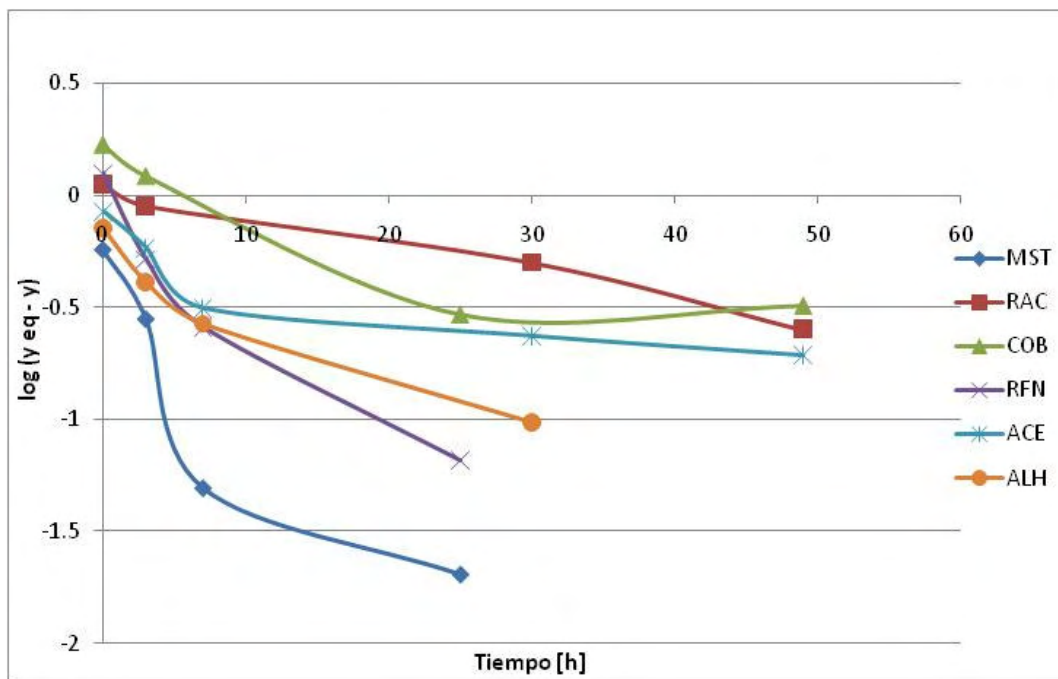


Figura 4.9 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de escoria igual a 10 g/L.

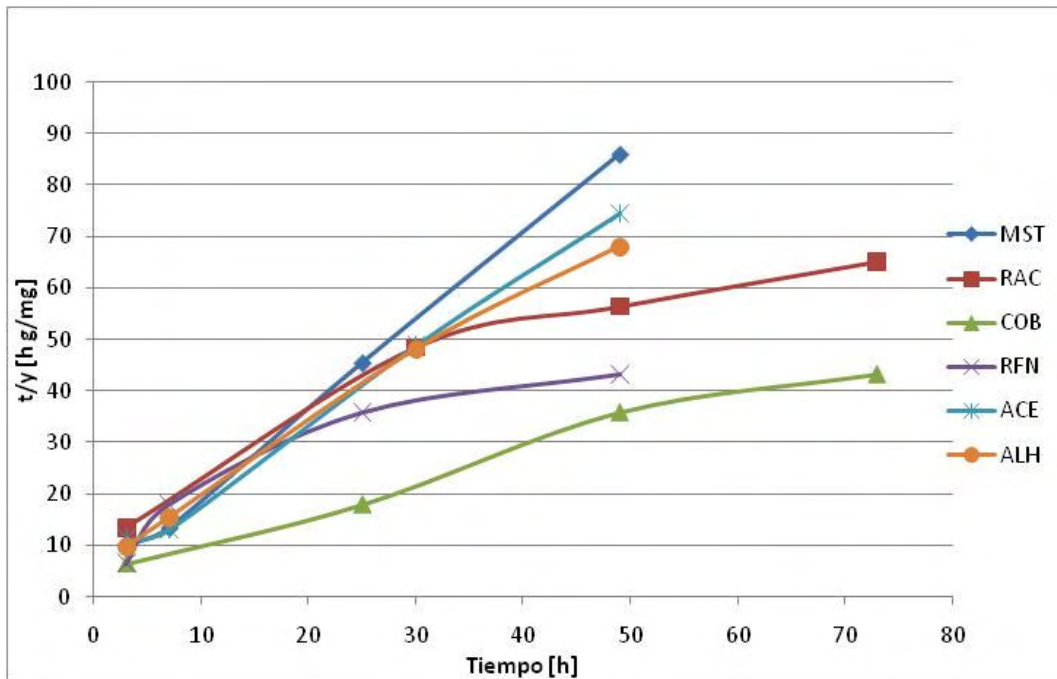


Figura 4.10 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de escoria igual a 10 g/L.

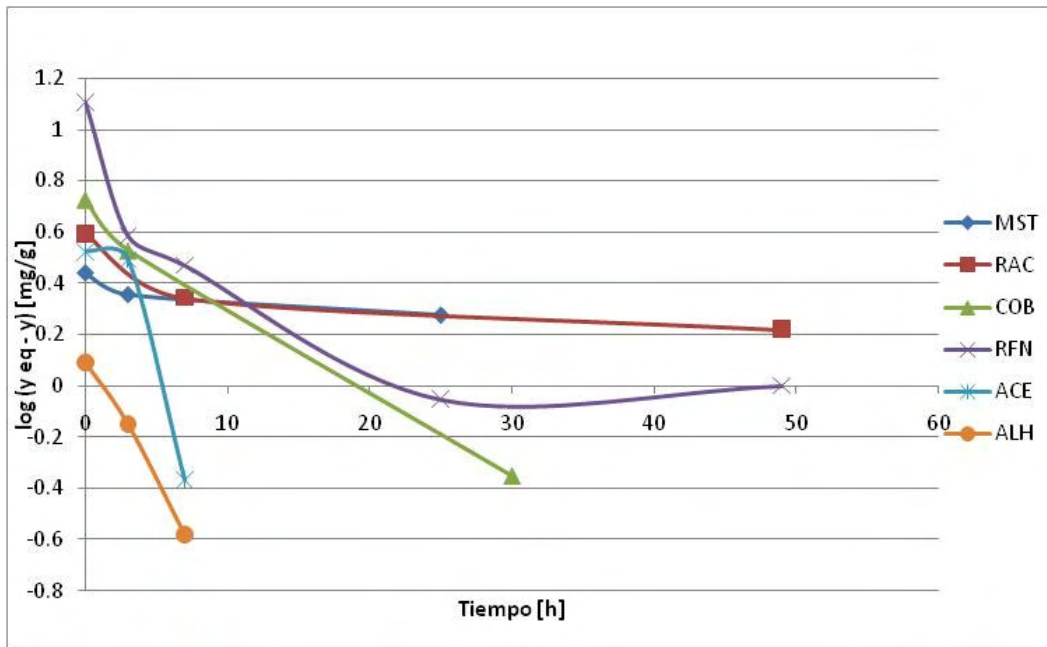


Figura 4.11 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo primer orden empleando una dosis de escoria igual a 1 g/L.

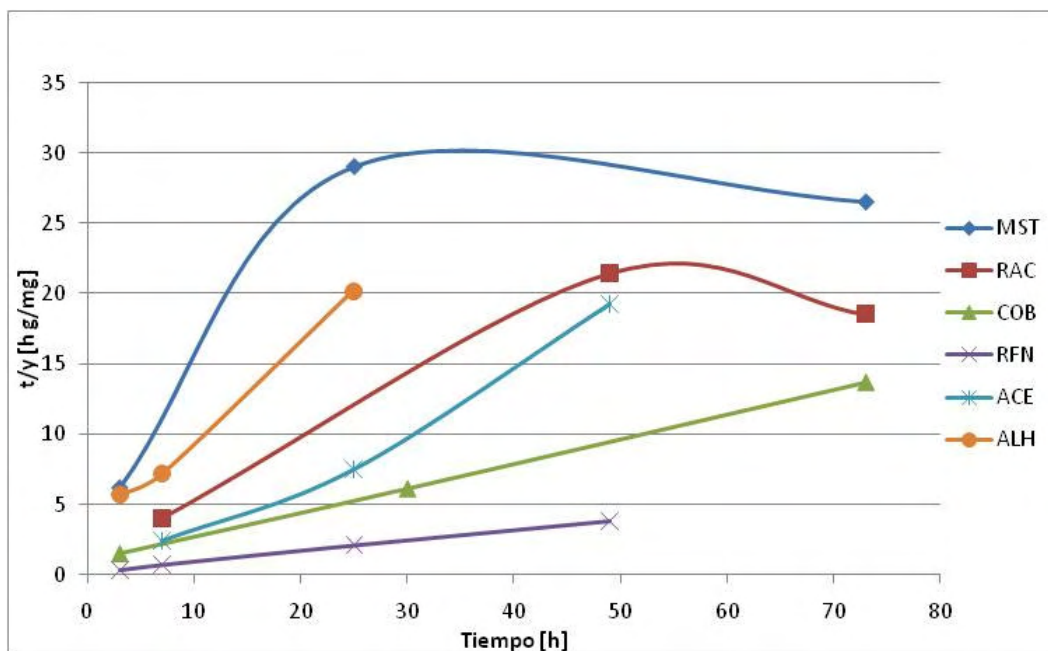


Figura 4.12 Ajuste de cinéticas de adsorción a modelo de pseudo segundo orden empleando una dosis de escoria igual a 1 g/L.

Como se puede observar en las figuras 4.9 y 4.10, en general, el ajuste de un modelo de pseudo segundo orden es mejor que uno de pseudo primero orden, con la excepción de la escoria con clave RAC (1 g/L), ya que en este caso, el modelo de pseudo primer orden es más apropiado que el de pseudo segundo orden. Por otro lado, a partir de las figuras 4.11 y 4.12 podemos observar que el modelo de pseudo segundo orden se ajusta mejor a una línea recta en todos los casos, excepto en la muestra MST, en el que el modelo de pseudo primer orden parece ser más apropiado. Además, en las figuras 4.9 y 4.11 se observan más desviaciones de la linealidad que en las figuras 4.10 y 4.12. Sin embargo, como se puede observar en las figuras 4.7 y 4.8 la prueba con la escoria RAC parece no alcanzar el equilibrio, y en la figura 4.8, que el ejemplar de escoria MST no alcanza el equilibrio, en estos casos no se puede tener la certeza de cuál de los dos modelos es más apropiado. En todos los demás casos, el modelo de pseudo segundo orden parece ser más apropiado. La siguiente tabla resume los parámetros de la regresión lineal (pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación) para ambos modelos.

Tabla 4.5 Parámetros de regresión lineal para una dosis de 10.0 g/L.

Escoria	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	$m (k_1/2.303)$	$b (\log y_{eq})$	r	$m (1/y_{eq})$	$b (1/k_2 y_{eq}^2)$	r
MST	-0.0529	-0.4879	-0.8874	1.6796	3.5664	0.9991
RAC	-0.0123	0.0277	-0.9915	0.7267	17.7376	0.9456
COB	-0.0152	-0.0840	-0.9577	0.5501	5.2953	0.9885
RFN	-0.0463	-0.0840	-.09577	0.7604	1.7848	0.9999
ACE	-0.0156	-0.2022	-0.8410	1.4167	5.3265	0.9985
ALH	-0.0260	-0.2697	-0.9585	1.2844	6.0822	0.9975

Tabla 4.6 Parámetros de regresión lineal para dosis de 1.0 g/L.

Escoria	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	$m (k_1/2.303)$	$b (\log y_{eq})$	r	$m (1/y_{eq})$	$b (1/k_2 y_{eq}^2)$	r
MST	-0.0054	0.4072	-0.9084	0.2352	12.7109	0.6708
RAC	-0.0060	0.4979	-0.8337	0.2420	4.2892	0.8653
COB	-0.0346	0.6812	-0.9965	0.1740	0.9717	0.9999
RFN	-0.0391	0.8699	-0.9209	0.0754	0.1582	0.9996
ACE	-0.1323	0.6561	-0.9170	0.4061	1.2445	0.9898
ALH	-0.0971	0.1097	-0.9968	0.6809	3.0903	0.9970

De la información presentada en las tablas 4.5 y 4.6 se puede observar que las constantes de rapidez de adsorción en los dos casos son pequeñas, lo cual es acorde con lo observado experimentalmente, que el proceso requiere de tiempos largos para que se alcance el equilibrio (48 h). Asimismo, se observa que los parámetros asociados con la masa de fenol adsorbida al equilibrio coinciden con lo que se había reportado anteriormente respecto a que las escorias presentan poca capacidad de adsorción, y que se analizará de manera más detallada en la discusión de los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción.

II. Isotermas de adsorción:

De acuerdo con el análisis de los resultados de laboratorio, se encontró que el modelo que es más adecuado es el de Freundlich. A continuación se presentan las gráficas para las isotermas de Freundlich y Langmuir.

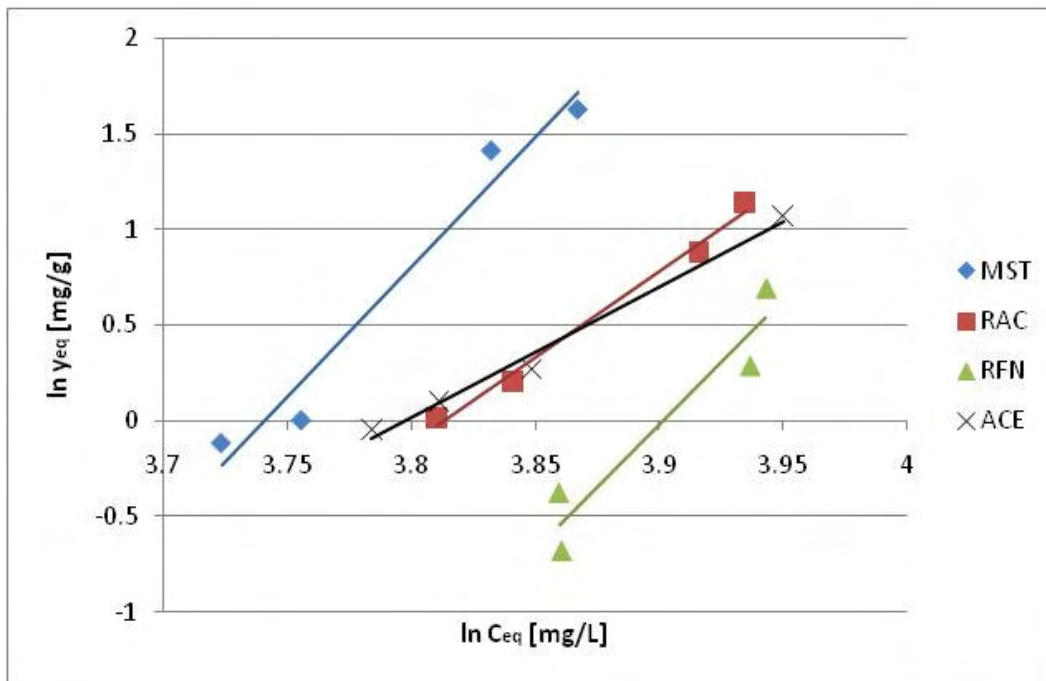


Figura 4.13 Isoterma de Freundlich en forma lineal para las escorias MST, RAC, RFN, y ACE (Adsorbato: fenol, $C_0 = 50$ mg/L).

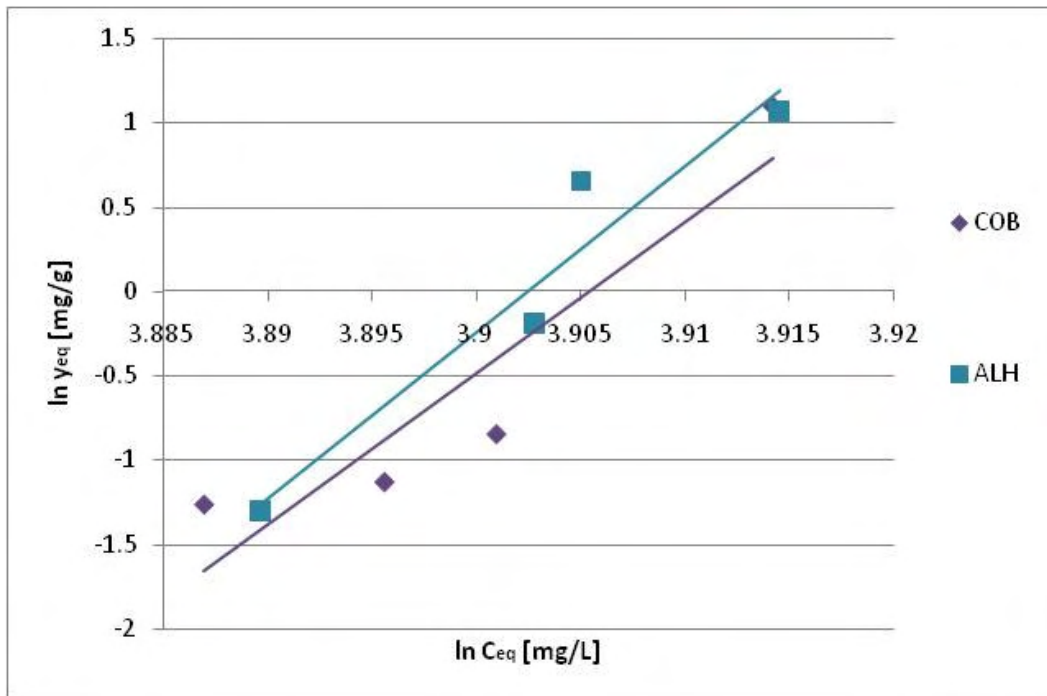


Figura 4.14 Isotherma de Freundlich en forma lineal para las escorias COB y ALH (Adsorbato: fenol, $C_0 = 50$ mg/L).

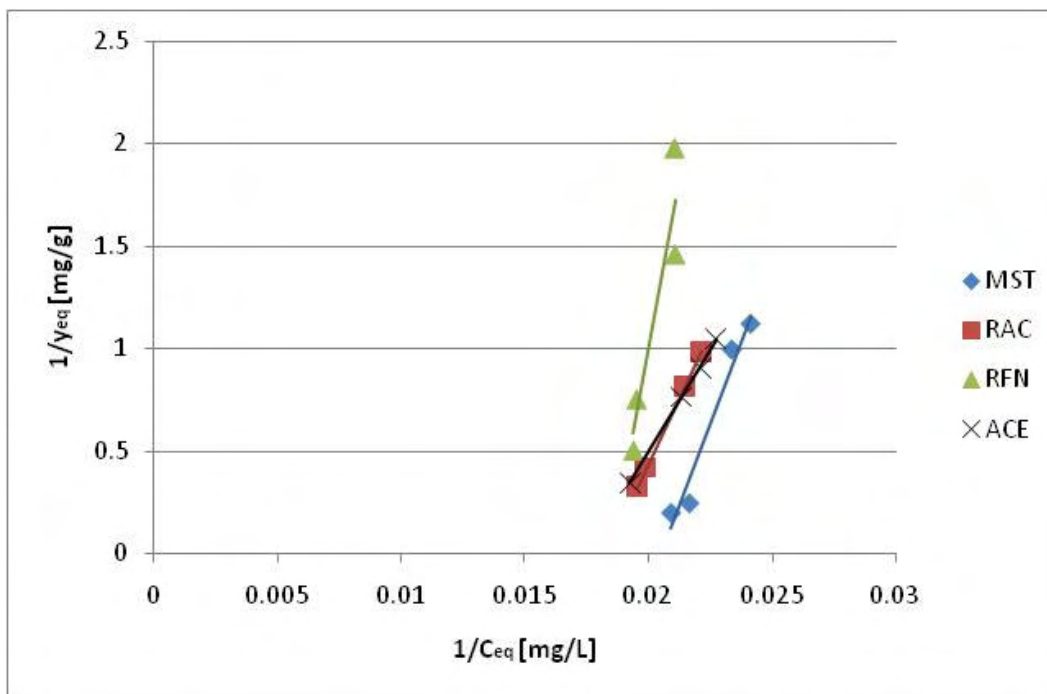


Figura 4.15 Isotherma de Langmuir en forma lineal para las escorias MST, RAC, RFN, y ACE (Adsorbato: fenol, $C_0 = 50$ mg/L).

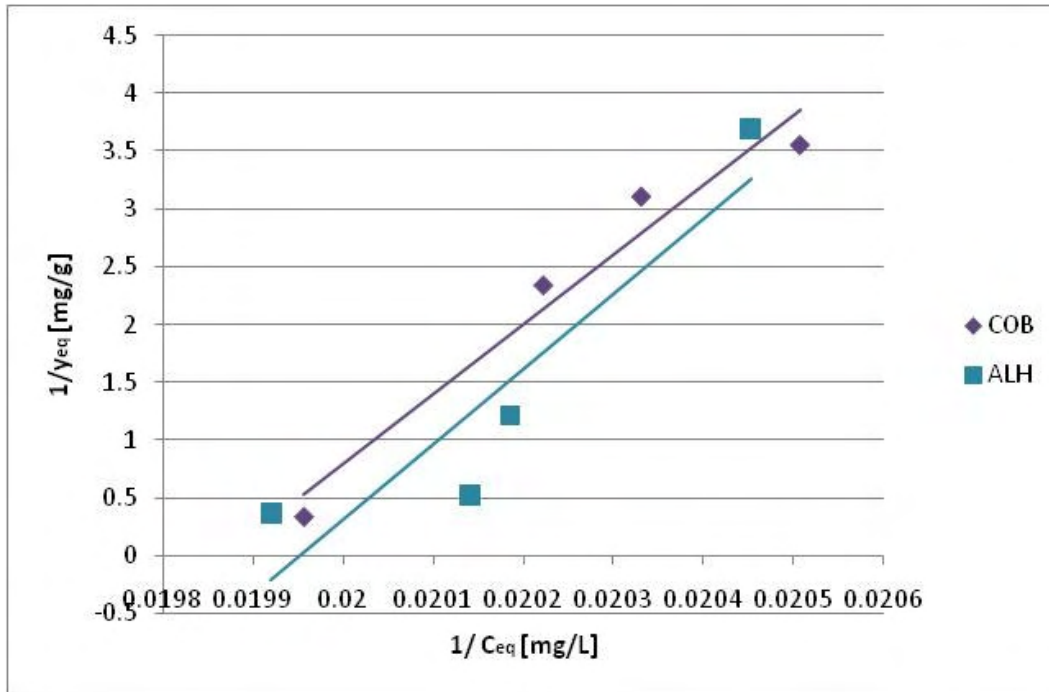


Figura 4.16 Isoterma de Langmuir en forma lineal para las escorias COB y ALH (Adsorbato: fenol, $C_0 = 50$ mg/L).

En los gráficos anteriores, especialmente en las figuras 4.13 y 4.14, la tendencia lineal que presentan los resultados, obtenidos a partir del tratamiento de los resultados de laboratorio es muy clara. Precisamente, las escorias MST, RAC, y ACE fueron las que durante la experimentación presentaron mayor problema en el control de pH, lo cual sugiere, que al liberar componentes básicos al medio, también liberaban sitios para que la adsorción se llevara a cabo. Sin embargo, era muy importante mantener el pH en valores cercanos a 6, de lo contrario la adsorción era despreciable. No se incluyen resultados sobre estas corridas.

La siguiente tabla resume los parámetros de la regresión lineal para los tres modelos de isotermas evaluadas, que son el modelo de Freundlich, así como el de Langmuir.

Tabla 4.7 Parámetros de regresión para las isotermas linealizadas de Freundlich y Langmuir de datos de adsorción de fenol con escorias.

Escoria	Freundlich			Langmuir		
	m [1/n]	b [ln k]	r	m [1/b]	b [K_{eq}/b]	r
MST	13.5030	-50.5045	0.9817	318.4706	-6.5364	0.9806

RAC	8.9628	-34.1765	0.9951	256.6471	-4.6966	0.9999
COB	89.8340	-350.8414	0.9271	6037.1211	-119.9416	0.9774
RFN	12.9183	-50.4029	0.9550	678.6440	-12.5754	0.9408
ACE	6.8151	-25.8782	0.9937	200.5307	-3.5177	0.9992
ALH	98.5714	-384.6718	0.9651	6489.5857	-127.4738	0.9191

De la tabla anterior se puede observar, que tomando en cuenta los parámetros de la regresión, que el modelo de Langmuir también se ajusta bien a los resultados experimentales como se observa en las figuras 4.15 y 4.16, sin embargo, es indispensable considerar el significado físico de cada parámetro, ya que se puede observar que la concentración máxima de la monocapa es positiva, lo cual es consistente con el modelo, sin embargo las ordenadas al origen resultan ser todas negativas, y como este parámetro es el cociente entre la constante de equilibrio y la concentración de la monocapa; tomando en cuenta que la concentración máxima de la monocapa es positiva, resulta que la constante de equilibrio es negativa, lo cual carece de significado físico, por lo cual el modelo se descartó.

Por otra parte, para el modelo de Freundlich que es apropiado, se puede observar que en todos los casos el valor de la ordenada al origen es negativo, lo cual nos indica que hay una capacidad de adsorción muy baja, lo cual es consistente con resultados obtenidos por la cinética de adsorción. Para que se pueda adsorber una gran cantidad del contaminante, sería necesario que los valores de la pendiente y la ordenada al origen fueran grandes. Debido a la baja capacidad que presentaron las escorias como adsorbentes, también se realizará una valoración de su potencial como catalizadores heterogéneos en la reacción de Fenton para la oxidación del fenol presente en agua.

Respecto a otros estudios de adsorción de fenoles, como se puede observar en la tabla 2.7, la literatura reporta principalmente el uso de carbón activado como adsorbente; solamente está reportado un estudio en el que se emplea un desecho como adsorbente [Vázquez, *et al.*, 2006] que es la corteza de *Pinus pinaster* como adsorbente. Reportan también que hay carbones activados que se obtienen a partir de desechos agrícolas [Kennedy, *et al.*, 2007, Hameed, *et al.*, 2008]. Sin embargo, se trata de desechos orgánicos, por lo que no se puede realizar una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con dichos estudios. No se han encontrado estudios de remoción de fenol presente en agua en los que se empleen escorias como adsorbentes.

En un estudio realizado por Jain, *et al.*, 2003, se reporta el uso de diversos residuos para la remoción de colorantes aniónicos del agua. En dicho estudio, emplean como adsorbentes escorias de acero, encontrando que no son apropiadas para la remoción de los compuestos evaluados, encontrando que los materiales con carbono son mejores adsorbentes para estos compuestos.

De un estudio de XRD de las escorias posterior a su uso en la remoción de fenol, se encontró que permanecieron principalmente las fases de hierro, cuarzo, y en algunos casos, fases de

calcio, por lo que se sugiere que el fenol quedó adsorbido formando enlaces con los componentes que permanecieron.

4.2.2 Oxidación

El estudio comprende tres partes, la primera consiste en la determinación de la cinética de oxidación, para encontrar el tiempo que se requiere para la eliminación total del fenol y/o alcanzar la concentración de equilibrio. La segunda se enfoca en la determinación del oxidante consumido, así como la eficiencia en su uso. La tercera parte constituye el resultado del hierro lixiviado, así como su influencia en la eficiencia del proceso.

I. Cinética de oxidación:

El estudio constituye la determinación de la cinética de oxidación de fenol mediante la reacción de Fenton en fase heterogénea. Únicamente muestra el análisis de remoción de fenol, sin analizar los productos obtenidos por la degradación de éste. La siguiente figura muestra la disminución de la concentración de fenol en función del tiempo para cada una de las escorias. Incluye un blanco, al cual no se le añadió escoria para asegurar que la escoria efectivamente funciona como catalizador para la reacción de oxidación.

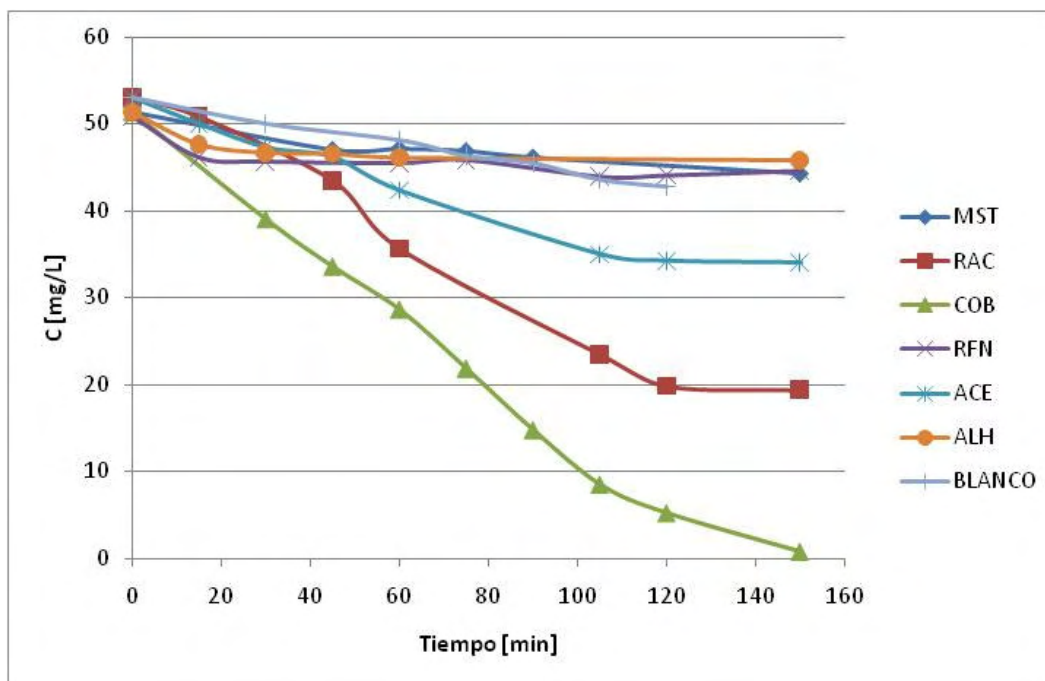


Figura 4. 17 Concentración residual de fenol en función del tiempo para la remoción de fenol utilizando escorias como catalizadores heterogéneos.

Como se puede observar en la figura 4.17, el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio es considerablemente más corto que en el caso de su utilización como adsorbentes, ya que para la adsorción se requirieron 48 h para alcanzar el equilibrio, mientras que para la oxidación solamente se necesitaron 2.5 h. Asimismo, se puede observar que aunque en general se alcanzó mayor remoción de fenol por este método que por adsorción, no todas las escorias son aptas para emplearse como catalizadores, ya que al comparar con el blanco, el cual contenía únicamente la solución de fenol a tratar, con peróxido de hidrógeno pero sin escoria o alguna fuente de hierro, se puede apreciar que hay mayor remoción en el blanco que en algunas escorias, como la muestra ALH, RFN, y MST.

Lo anterior, para el caso de la escoria ALH que tiene un contenido muy bajo de hierro se puede esperar, que no sea suficiente para lograr la oxidación, y además que como el hierro y el cobre se encuentran en forma amorfa, no funcione en la reacción en fase heterogénea.

Para la escoria MST se observa que aunque tiene contenido abundante de hierro y en fases que se sabe que son activas para la reacción de Fenton (hematita, wuestita), que no observó buen potencial para la oxidación de fenol, lo que puede atribuirse a que la cantidad de escoria añadida haya sido insuficiente, o bien a que el hierro no hubiera estado disponible en la superficie para participar en la reacción.

Para la escoria RFN, se encontró una remoción muy similar al blanco por lo que si bien no ayuda a mejorar la eficiencia, tampoco perjudica el proceso. Para esta escoria se encontró que el contenido de hierro es bastante menor que el de la escoria MST, siendo de 11%, menos de la mitad del encontrado para la muestra MST, el cual fue de 26%. Asimismo, se puede pensar

que no hubo fases perjudiciales al proceso que consumieran el oxidante de manera no productiva, pero que tampoco hubo hierro suficiente que participara activamente en la reacción. Otra explicación puede ser que no haya habido área de contacto suficiente para que se llevara a cabo la reacción entre el hierro y el substrato o entre el hierro y el oxidante.

Por otra parte, las escorias COB, RAC, y ACE fueron efectivas para la remoción del contaminante, observándose eficiencias adecuadas, especialmente en el caso de COB, la cual remueve el fenol prácticamente por completo en 2.5 hrs. Lo anterior se puede atribuir a la gran cantidad de hierro y cobre que contiene, por lo que se puede considerar que las fases mineralógicas de hierro que contiene esta escoria son aptas para emplearse en la reacción de Fenton.

Para la escoria RAC se observa una remoción superior al 60%, pero se observa que al final, la rapidez de degradación decae fuertemente, para alcanzar el equilibrio, lo cual se puede atribuir a que el oxidante se haya agotado, disminuyendo así la formación de radicales OH^\bullet .

Para el caso de la escoria ACE, se observa una buena remoción en los primeros 100 min de reacción, pero después decae rápidamente para alcanzar una remoción final del 36%. Lo anterior se puede atribuir a la misma razón que en el caso de la escoria RAC.

Las escorias RAC y ACE que fueron las que presentaron el mayor carácter básico, lo que sugiere que se requiere un buen control de pH, ya que si el pH sube demasiado, el oxidante se descompone formando agua y oxígeno, sin formar radicales OH^\bullet , que son los de interés para la reacción.

Con las escorias COB y RAC se alcanza a cumplir con el límite establecido por la EPA de 21 mg/L para cuerpos de agua.

II. Consumo de H₂O₂:

La Tabla 4.6 presenta los resultados para el porcentaje de remoción alcanzado con cada escoria, y el porcentaje de H₂O₂ consumido para lograr lo primero.

Tabla 4.8 Comparativa de % de remoción de fenol y % de oxidante consumido después de 2.5 h de reacción.

Escoria	Tipo de Escoria	Proceso que la genera	% fenol removido	% H ₂ O ₂ consumido
MST	Hierro	Horno de arco eléctrico	13.82	99.30
RAC	Acero	Horno de arco eléctrico	63.64	99.31
COB	Cobre	Alto horno	98.53	99.66
RFN	Acero	Horno básico al oxígeno	12.33	99.32
ACE	Acero	Aeración	35.84	99.33
ALH	Hierro	Alto Horno	10.91	86.24
BLANCO	N/A	N/A	13.08	99.33

Como se observa en la tabla 4.6, en todos los casos, excepto para la escoria ALH el consumo de peróxido de hidrógeno en la corrida es prácticamente total, y a pesar de que éste se añadió en exceso, no todo el oxidante añadido se destinó a la formación de radicales hidroxilo, ya que de acuerdo con el trabajo de Kim, *et al.*, 2007 hay una descomposición del oxidante en agua y oxígeno a través de reacciones no productivas, lo cual es más probable a bajas concentraciones de contaminante. También se puede atribuir a que en la superficie de la escoria haya componentes que ocasionen la descomposición del peróxido de hidrógeno sin formar radicales hidroxilo.

La Figura 4.18 compara de manera gráfica los mg de oxidante consumidos.

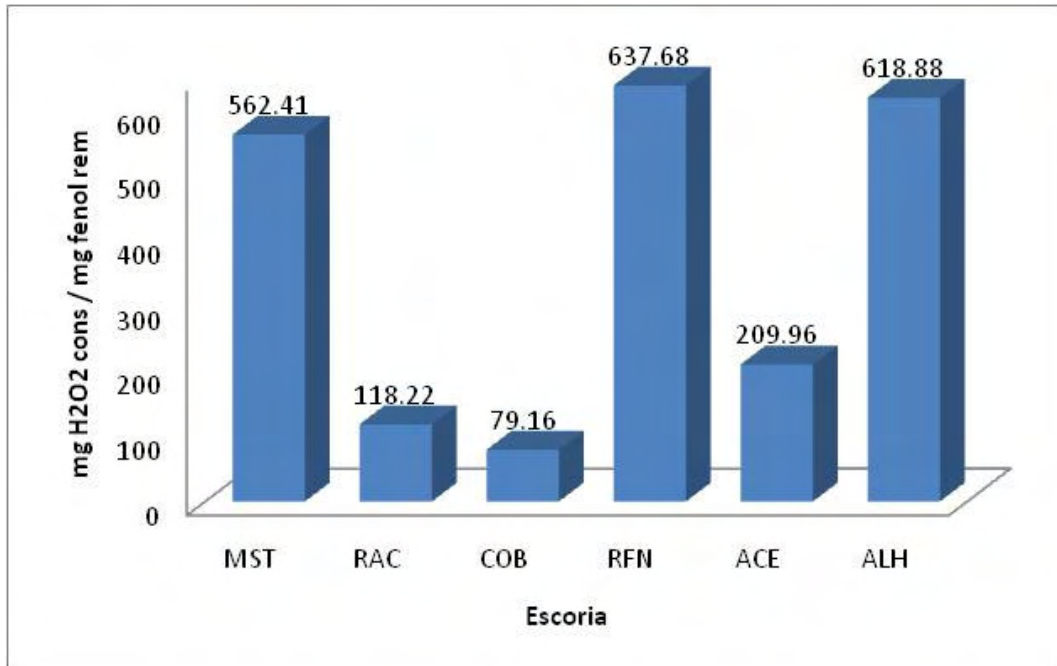


Figura 4.18 Gráfico comparativo de mg de peróxido de hidrógeno consumido por mg de fenol removido, después de 2.5 h de reacción de oxidación.

Como se puede observar, la figura 4.18 muestra la eficiencia en el consumo del oxidante para lograr la remoción de fenol. Se puede notar que la escoria COB es la que consume de manera más eficiente el peróxido, ya que es la que requiere menos mg de este reactivo para degradar 1 mg de fenol, requiriendo 79.1581. Le sigue la escoria RAC con 118.2203, posteriormente la escoria ACE que requiere 209.9645 mg de H₂O₂ para eliminar 1 mg de fenol. El cuarto lugar lo ocupa la escoria MST demandando 562.4057 mg de oxidante para desintegrar 1 mg del contaminante. Le sigue el ejemplar ALH, que necesita 618.8822 mg de peróxido para remover 1 mg de fenol. La menos eficiente en cuanto al consumo del oxidante resultó ser la muestra RFN que requiere 637.6776 mg H₂O₂ / mg_{fenol}. Como se observa, las escorias que son efectivas en la remoción del contaminante requieren menos de 250 mg de oxidante para remover 1 mg de fenol.

III. Hierro lixiviado:

Para el hierro que lixivian las escorias, la Figura 4.19 muestra para cada escoria, los mg de hierro lixiviado en el proceso de oxidación por gramo de escoria.

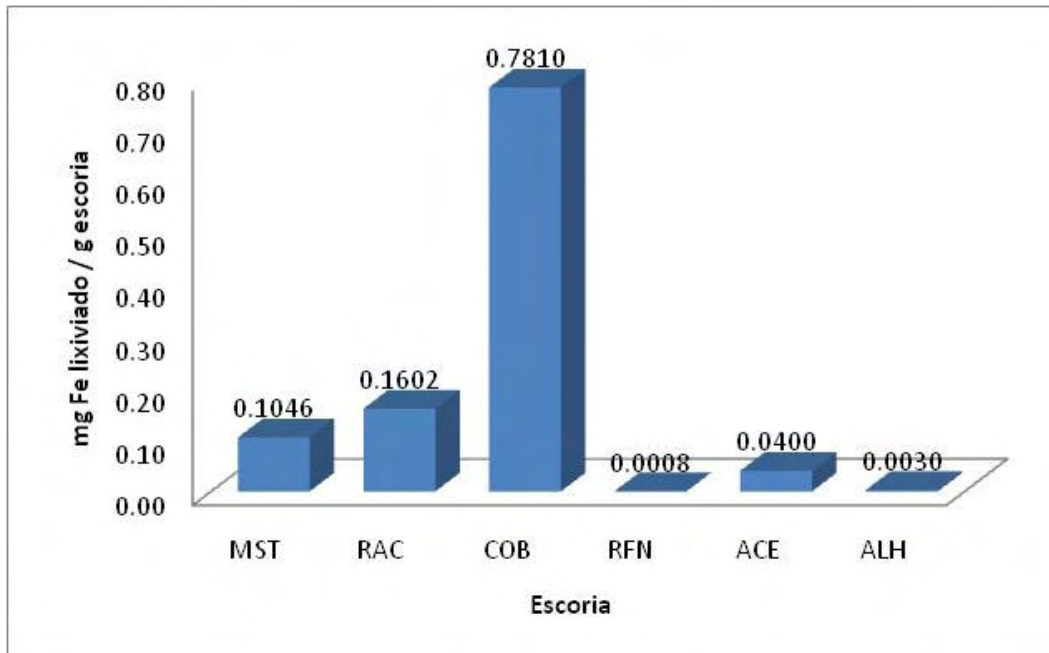


Figura 4.18 Hierro lixiviado por gramo de seis escorias evaluadas.

Como se observa en la figura 4.18, la cantidad de hierro lixiviado por gramo de escoria no presenta ninguna tendencia con el contenido de hierro que presentan las escorias, determinado mediante absorción atómica, debido a que mediante esta técnica se detectó que la escoria que menos hierro contiene es la ALH y la que menor cantidad de hierro lixivió fue la escoria RFN. Por otra parte, para la escoria COB lo encontrado experimentalmente en este sentido concuerda con lo que se esperaba al ser la escoria que lixivió la mayor cantidad de hierro, y es la que contiene mayor contenido de hierro. El hierro lixiviado no se puede considerar que dependa únicamente del contenido de hierro que hay en la escoria, y puede ser afectado por el pH del medio.

La Tabla 4.9 muestra la concentración de hierro detectada para cada una de las soluciones de fenol tratadas con peróxido de hidrógeno y escoria como fuente de Fe.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se realizó una determinación preliminar de la factibilidad técnica que presentan una muestra de escoria de cobre, dos de acero, proporcionadas por dos empresas del ramo, así como dos de hierro, provenientes de dos procesos productivos diferentes para remover fenol presente en agua.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas de caracterización se concluyó de manera específica lo siguiente:

- La fase de hierro que se encuentra en mayor cantidad de escorias es la hematita (en las escorias MST, RAC, RFN y ACE), seguida de la wuestita (MST, RAC y ACE), siendo estas las fases activas reportadas en literatura para reacción de Fenton heterogénea.
- Otras fases de hierro identificadas comprenden: fayalita, cromita, óxido de hierro, óxido de litio cobre hierro, magnetita, hierro, brownmilleritamagnesio, brownmillerita, maghemita, hierro, y silicato de magnesio aluminio y hierro.
- La rugosidad que presentan las partículas de escorias es variable, dependiendo del proceso productivo del que provengan. Este parámetro es importante para el proceso de adsorción debido a que puede incrementar el área de contacto.

El único estudio de caracterización que involucró variables cuantitativas fue la determinación del contenido de hierro y cobre, encontrando que la escoria de cobre tiene mayor cantidad de hierro y de cobre que las de hierro y acero, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.

Con base en sus características fisicoquímicas el potencial para emplearse como catalizadores heterogéneos de la reacción de Fenton es elevado.

Para las propiedades de adsorción se concluye que, una vez controlado el pH del medio, el proceso de adsorción requiere tiempos muy largos para que se alcance el estado de equilibrio, requiriéndose un tiempo de contacto igual a 48 horas. El modelo cinético que mejor predice el proceso es un modelo de pseudo segundo orden.

En cuanto a su capacidad de adsorción, el modelo que reproduce el comportamiento experimental resulta ser el de Freundlich, con el cual se encontró que la escoria con mayor capacidad de adsorción fue la escoria ACE ($\ln k = - 25.88$), seguida de la escoria RAC ($\ln k = - 34.17$). Las escorias MST y RFN se encuentran por debajo de ésta, presentando capacidades similares ($\ln k = - 50.50$ y $\ln k = - 50.40$ respectivamente). Las escorias COB y ALH resultaron tener la menor capacidad de adsorción, siendo considerablemente menores que las demás de acuerdo con los parámetros de la isoterma de Freundlich ($\ln k = - 350.84$ y $\ln k = - 384.17$ respectivamente). Con los datos anteriores se concluye que las escorias no son aptas para emplearse como adsorbentes.

Cuando se realizaron las cinéticas de oxidación, se encontró que se requiere un tiempo mucho menor que en el caso de las pruebas de adsorción, ya que en 2.5 horas se alcanza el equilibrio. La escoria que presentó la mayor eficiencia fue la de cobre (COB) alcanzando una remoción de 98.53% seguida de la escoria RAC, cuya eficiencia fue de 63.64%. La escoria ACE removió 35.84%, MST 13.82%, en el blanco se detectó una remoción de 13.08%, en la muestra con escoria RFN se encontró una remoción de 12.33%, mientras que el uso de la escoria ALH mostró una remoción de 10.91%. Las escorias MST, RFN, y ALH no se consideran aptas para emplearse como catalizadores, ya que con su uso se alcanzan remociones menores o iguales que en el caso del blanco, el cual contenía la solución a tratar y peróxido de hidrógeno. Únicamente las escorias COB y RAC permitieron cumplir lo establecido por la EPA para fenol en cuerpos de agua, que es de 21 mg/L. Con base en los resultados anteriores, se puede concluir que la escoria de cobre presenta mayor eficiencia que las de acero y hierro para la remoción de fenol del agua.

Para el consumo de oxidante, en todos los casos es casi total, con la excepción de la muestra ALH que muestra un consumo un poco menor. Sin embargo en cuanto a la eficiencia en su consumo, la escoria COB fue la más eficiente, ya que pudo degradar el contaminante casi completamente, con la menor cantidad empleada de oxidante. Se concluye que hay reacciones que consumen el oxidante durante el proceso.

En cuanto al hierro que se lixivió, fueron cantidades muy pequeñas, siendo la concentración de hierro en las soluciones tratadas en todos los casos menor a 0.5 mg/L, presentando un máximo con la escoria RAC ($C_{Fe} = 0.475$ mg/L), por lo que su uso no generaría problemas en cuanto a la remoción de hierro en los efluentes tratados.

En general, la escoria de cobre es la que presenta la mayor factibilidad para remoción de fenoles del agua, con base en los resultados obtenidos. Como recomendaciones, antes de implementar su uso es conveniente:

1. Realizar un diseño de experimentos para poder optimizar las diversas variables que intervienen en el proceso;
2. Realizar estudios sobre los subproductos no deseados que se obtienen, para asegurar que son menos tóxicos que el contaminante en cuestión; y
3. Realizar estudios sobre la manera en que se puede disponer de la escoria una vez utilizada en el proceso.

REFERENCIAS

1. Akin Altun, I., Yilmaz, I., (2002), *Study on Steel Furnace Slag with high MgO as Additive in Portland Cement*, Cement and Concrete Research, 32, pp 1247 – 1249.
2. Altunlu, M., Yapar, S., (2007), *Effect of OH⁻ / and Al³⁺ / Clay Ratios on the Adsorption Properties of Al – Pillared Bentonites*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 306, 88 – 94.
3. Antoniadis, A., Takavakoglu, V., Zalidis, G., Poullos, I., (2007), *Development and Evaluation of an Alternative Method for Municipal Wastewater Treatment Using Homogeneous Photocatalysis and Constructed Wetlands*, Catalysis Today, 124, 260 – 265.
4. APHA, AWWA, WEF, (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, Estados Unidos de América.
5. Aranda Hernández, L. A., (2001), *Evaluación de la Aplicación del Reactivo de Fenton como un Proceso de Depuración y de Desinfección de Aguas Residuales*, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.
6. Arias Moreno, C., (2008), *Desarrollo y Aplicación de Foto Catalizadores Soportados en Carbón Activado de Óxido de Hierro para Remover Atrazina Presente en Agua*, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.
7. ASTM C989 - 06 Standard Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for Use in Concrete and Mortars.
8. ATSDR – Resumen de Salud Pública: Fenol, (2006), consultada el 21/04/2008, sitio web: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html
9. Atkins, P.W., (1991), *Fisicoquímica*, Tercera Edición, Addison Wesley Iberoamericana, Estados Unidos de América, pp 900 – 915.
10. AVISO por el que se señalan las opciones de reciclabilidad de las escorias generadas en los procesos de producción del hierro y del acero, así como de ferroaleaciones con manganeso y silicio, SEMARNAT, publicado en el DOF el 4 de julio de 2006.
11. Bandala, E. R., Peláez, M. A., Dionysiou, D. D., Gelover, S., García, J., Macías, D., (2007), *Degradation of 2, 4 – Dichlorophenoxyacetic Acid Using Cobalt – Peroxymonosulfate in*

Fenton – like Process, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186, pp 357 – 363.

12. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X., Casado J., (1998), *Aniline Mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro – Fenton and photoelectro – Fenton Processes*, Applied Catalysis B: Environmental, 16, pp 31 – 42.
13. Calderón de Anda, J. A., Velázquez Cuevas, R., (2001), *Desarrollo de un Programa para Diseño de Adsorbentes de Carbón Activado para el Tratamiento de Agua*, Tesis mancomunada para obtener el título de Ingenieros Químicos, Facultad de Química, UNAM.
14. CANACERO. Anuario estadístico de la industria siderúrgica mexicana, 1999 – 2004; México 2006.
15. CANACERO. Comisión de desarrollo sustentable. Presentación “Escorias”; México 2006.
16. Carrier, M., Perol, N., Herrmann, J., Bordes, C., Horikoshi, S., Paise, J. O., Baudot, R., Guillard, C., (2006), *Kinetics and Reactional Pathway of Imazapyr Photocatalytic Degradation. Influence of pH and Metallic Ions*, Applied Catalysis B: Environmental, 65, pp 11 – 20.
17. Castellan, G. W., (1998), *Fisicoquímica*, Segunda Edición, Addison Wesley Longman, México, pp 452 – 459.
18. Cha W., Kim J., Choi H., (2006), Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. Water Research, Vol. 40, No. 5, pp. 1034-1042.
19. Chora Hernández, R., Menéndez Flores, V. M., (2003), *Estudio de la Degradación de Dodecilsulfonato de Sodio en Agua Empleando un Sistema con Reactivo de Fenton*, Tesis mancomunada para obtener el título de Ingenieros Químicos, Facultad de Química, UNAM.
20. Cochilco, (2005), consultada el 04/12/2007 Comisión Chilena del Cobre sitio web: <http://www.cochilco.cl>
21. Doménech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I., (2001), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea Capítulo 1, 2.2, 2.4, 3.4 y 3.7, consultada el 04/03/2008 CYTED, sitio web: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED>

22. Díaz Calixto, J. C., Espejel Ayala, F., (2003), *Estudio de Remoción de Plata en Agua mediante Coque Activado*, Tesis mancomunada para obtener el título de Ingenieros Químicos, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza UNAM.
23. Dogan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., Özdemir, Y., (2004), *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite*, Journal of Hazardous Materials, B109, pp 141 – 148.
24. EPA Manual Guidelines for Water Reuse, September 1992.
25. EUROSLAG, (2000), Consultada el 12/03/2007, sitio web: <http://www.euroslag.org/pages/use.html>.
26. Fernández – Caliani, J. C., Barba – Briosio, C., Pérez – López, R., (2008), *Long – term Interaction of Wollastonite with Acid Mine Water and Effects on Arsenic and Metal Removal*, Applied Geochemistry, doi:10.1016/j.apgeochem.2007.11.018
27. Fierro, V., Torné – Fernández, V., Montané, D., Celzard, A., (2007), *Adsorption of Phenol onto Activated Carbons Having Different Textural and Surface Properties*, Microporous and Mesoporous Materials, 2007.
28. Fichas Internacionales de Seguridad Química, (1994), Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España, sitio web: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0164.htm>
29. Fichas Internacionales de Seguridad Química, (1994), Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales España, sitio web: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0070.htm>
30. Forland, G. M., Blokhus, A. M., (2007), *Adsorption of Phenol and Benzyl Alcohol onto Surfactant Modified Silica*, Journal of Colloid and Interface Science, 310, 431 – 435.
31. Ghiselli, G., Jardim, W. F., Litter, M. I., Mansilla, H. D., (2004), *Destruction of EDTA using Fenton and photo – Fenton – like Reactions under UV – A Irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 167, pp 159 – 167.
32. Goi, A., Trapido, M., (2002), *Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo – Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study*, Chemosphere, 46, pp 913 – 922.
33. Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., Poll, K., (2008), *Phosphate Removal by Mineral – based Sorbents Used in Small Filters for Small – scale Wastewater Treatment*, Water Research, 42, pp 189 – 197.

34. Hameed, B.H., (2007), *Equilibrium and kinetic studies of 2, 4, 6 – trichlorophenol adsorption onto activated clay*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects, 307, pp 45 – 52.
35. Hameed, B. H., Chin, L. H., Rengaraj, S., (2008), *Adsorption of 4 – chlorophenol onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust*, Desalination, 225, pp 185 – 198.
36. Harris, D. C., (2001), *Análisis Químico Cuantitativo*, 2ª edición, Editorial Reverté, S.A., España, Cap. 23, 24, 25.
37. Huang, J., Jin, Q., Liu, Y., Wang, Y., (2006), *Removal of Phenol from Aqueous Solution onto OTMAC – Modified Attapulgite*, Journal of Environmental Management, 84, 229 – 236.
38. IBF. Institut für Baustoff-Forschung e.V. Research Association for Iron and Steel Slags, 2000.
39. Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A., Suhas, (2003), *Utilization of Industrial Waste Products as Adsorbents for the Removal of Dyes*, Journal of Hazardous Materials, B101, pp 31 – 42.
40. Kamble, S. P., Mangrulkar, P. A., Bansiwai, A. K., Rayalu, S. S., (2007), *Adsorption of Phenol and o – Chlorophenol on Surface Altered Fly Ash Based Molecular Sieves*, Chemical Engineering Journal.
41. Kang, Y. W., Hwuang, K. Y., (1999), *Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process*, Water Research, 34, pp 2786 – 2790.
42. Kang, W. H., Hwang, I., Park, J. Y., (2006), *Dechlorination of Trichloroethylene by a Steel Converter Slag Amended with Fe(II)*, Chemosphere, 62, pp 285 – 293.
43. Katsumata, H., Sada, M., Kaneco, S., Auzuki, T., Ohta, K., Yobiki, Y., (2007), *Humic Acid Degradation in Aqueous Solution by the Photo – Fenton Process*, Chemical Engineering Journal.
44. Kavitha, V., Palanivelu, K., (2004), *The Role of Ferrous ion in Fenton and photo – Fenton Processes for the Degradation of Phenol*, Chemosphere, 55, pp 1235 – 1243.
45. Kelly, T. D., Kalyoncu, R.S., Van Oss, H.G., (2006), *Iron and Steel Statistics*, consultado el 12/03/2007, U.S. Geological Survey; sitio web: <http://www.usgs.gov>

46. Kennedy, L., Judith Vijaya, J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G., (2007), *Adsorption of Phenol Using Mesoporous Carbon Prepared by Two – Stage Process*, Chemical Engineering Journal, 132, 279 – 287.
47. Kim, J. K., Martínez, F., Metcalfe, I. S., (2007), *The Beneficial Role of Use of Ultrasound in Heterogeneous Fenton – like System over Supported Copper Catalysts for Degradation of p – chlorophenol*, Catalysis Today, 124, pp 224 – 231.
48. Kim, J. K., Metcalfe, I. S., (2007), *Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts*, Chemosphere, 69, pp 689 – 696.
49. Kirk – Othmer, (1993), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, John Wiley and Sons Inc., Vol. 7, 14, 22.
50. Korkusuz E., Beklioğlu M. y Demirer G., 2005. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater
51. Korkusuz, E. A., Beklioglu, M., Demirer, G., (2006), *Use of Blast Furnace Slag as Substrate in Vertical Flow Reed Beds: A Field Application*, Bioresource Technology, 98, 2089 – 2101.
52. La Producción de Acero, consultado el 12/09/2007, sitio web: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/080/htm/sec_7.htm.
53. Laidler, K. J., Meiser, J. H., (2002), *Fisicoquímica*, Compañía Editorial Continental, México, pp 829 – 838.
54. László, K., Tombácz, E., Novák, C., (2007), *pH Dependent Adsorption and Desorption of Phenol and Aniline on Basic Activated Carbon*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 306, 95 – 101.
55. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, Artículo 17 publicado en el DOF el 8 de octubre de 2003
56. Li, X., Cui, Y., Feng, Y., Xie, Z., Gu, J. D., (2005), *Reaction Pathways and Mechanisms of the Electrochemical Degradation of Phenol on Different Electrodes*, Water Research, 39, pp 1972 – 1981.

57. Liu, C., Shih, S., (2004), *Kinetics of the Reaction of Iron Blast Furnace Slag / Hydrated Lime Sorbents with SO₂ at Low Temperatures: Effects of Sorbent Preparation Conditions*, Chemical Engineering Science, 59, 1001 – 1008.
58. López, A., Mascolo, G., Detomaso, A., Loveccio, G., Villani, G., (2005), *Temperature activated degradation (mineralization) of 4 – chloro – 3 – methyl – phenol by Fenton's reagent*, Chemosphere, 59 pp 397 – 403.
59. López Ojeda, G. C., (2004), *Construcción y Prueba de una Celda Electrónica Experimental para el Tratamiento de Aguas Residuales con la Reacción de Fenton*, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.
60. Lovera Dávila, D., Arias, V., Coronado Falcón, R., (2004), *La Valoración de las Escorias Metalúrgicas como Recursos Industriales*, Revista del Instituto de Investigación, FIGMMG, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 7, pp 26 – 30.
61. Lucas, M. S., Dias, A. A., Sampaio, A., Amaral, C., Peres, J. A., (2007), *Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical – biological process: Fenton's reagent – yeast*, Water Research, 41, pp 1103 – 1109.
62. Maron, S. H., Prutton, C. F., (1999), *Fundamentos de Fisicoquímica*, Editorial Limusa, México, pp 822 – 834.
63. Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A. K., Fan, M., (2007), *Removal of Phenols from Water Environment by Activated Carbon, Bagasse Ash and Wood Charcoal*, Chemical Engineering Journal, 129, 133 – 142.
64. Murgier, S., Zanni, H., Gouvenot, D., (2004), *Blast Furnace Slag Cement: a ²⁹Si and ²⁷Al Study*, C. R. Chimie, 7, 389 – 394.
65. Murphy, J. N., Meadowcroft, T.R., Barr, P.V., (1997), *Enhancement of the Cementitious Properties of Steelmaking Slag*, Canadian Metallurgical Quarterly, 36, pp315 – 331.
66. Norma Oficial Mexicana NOM – 052 – SEMARNAT – 2005
67. Nippon Slag Association, (2005), NSA, sitio web: <http://www.slg.jp/e/index.htm> 2005.

68. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Kettrup, A., (2003), *Oxidation of commercial azo dye aqueous solutions by the photo – Fenton and Fenton – like processes*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 161 pp 87 – 93.
69. Noorjahan, M., Kumari, V. D., Subrahmanyam, M, Panda, L., (2005), *Inmobilized Fe(III) – HY: an efficient and Stable Photo – Fenton Catalyst*, Applied Catalysis, B: Environmental, 57, pp 291 – 298.
70. Pérez – Estrada, L. A., Sánchez, M., Leal, M. T., Bandala, R., (2002), *Degradación de Desechos de Laboratorio Mediante Fotocatálisis Solar*, XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, México.
71. Perez – Moya, M., Graells, M., del Valle, L. J., Centelles, E., Mansilla, H. D., (2007), *Fenton and photo – Fenton Degradation of 2 – chlorophenol: Multivariate Analysis and Toxicity Monitoring*, Catalysis Today, 124, pp 163 – 171.
72. Producción de Cobre, (2004), consultado el 04/12/2007, Instituto Nacional de Estadística Geografía en Informática INEGI sitio web: <http://www.inegi.gob.mx>
73. Ramírez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas – Cervantes, M. L., López Peinado, A. J., Martín – Aranda, R. M., (2007), *Fenton – like Oxidation of Orange II Solutions Using Heterogeneous Catalysts Based on Saponite Clay*, Applied Catalysis, 71, pp. 44 – 56.
74. Ríos Enríquez, M., Shahin, N., Durán – de – Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossman, S., Braun, A., (2004), *Optimization of the Heterogeneous Fenton – Oxidation of the Model Pollutant 2, 4 – Xylidine using the Optimal Experimental Design Methodology*, Solar Energy, 77, pp 491 – 501.
75. Rodríguez Ramírez, A., (2008), *Valoración de Escorias de Acero Como Adsorbentes para Remover Compuestos Orgánicos Presentes en Agua*, Tesis para obtener el Título de Ingeniero Químico, Facultad de Química, UNAM.
76. Rojas Peláez, P., (2005), *Síntesis de Compuestos de Coordinación de Hierro para el Estudio de de la Degradación de Fenol con Sistema Fenton Modificado*, Tesis para obtener el Título de Química, Facultad de Química, UNAM.
77. Sakadevan, K., Bavor, H.J., (1998), *Phosphate Adsorption Characteristics of Soils, Slags and Zeolite to be used as Substrates in Constructed Wetland Systems*, Water Research, 32, pp. 393 – 399.

78. Satyawali, Y., Balakrishnan, M., (2007), *Removal of Color from Biomethanated Distillery Spentwash by Treatment with Activated Carbons*, *Bioresource Technology*, 98, 2629 – 2635.
79. Savastano, H., Warden, P.G., Coutts, R. S. P., (2001), *Ground Iron Blast Furnace Slag as a Matrix for Cellulose – Cement Materials*, *Cement and Concrete Composites* Vol. 23, No. 4 – 5, pp 389 – 397.
80. Seader, J. D., Henley, E. J., (2006), *Separation Process Principles*, Segunda Edición, John Wiley and Sons, Inc., Estados Unidos de América, pp 551 – 565.
81. Secretaría de Economía, (2007),
82. Skoog, D. A., (2001), *Principios de Análisis Instrumental*, Mc Graw Hill, España.
83. Smith, J.M., (1970), *Chemical Engineering Kinetics*, Segunda Edición, Mc Graw Hill, Estados Unidos de América, pp 329 – 339.
84. Tixier, R., Devaguptapu, R., Mobasher, B., (1997), *The Effect of Copper Slag on the Hydration and Mechanical Properties of Cementitious Mixtures*, *Cement and Concrete Research*, 27, pp 1569 – 1580.
85. Vázquez, G., González – Álvarez, J., García, A. I., Freire, M. S., Antorrena, G., (2007), *Adsorption of Phenol on Formaldehyde – Pretreated Pinus pinaster Bark: Equilibrium and Kinetics*, *Bioresource Technology*, 98, 1535 – 1540.
86. Wang, S., (2007), *A Comparative Study of Fenton and Fenton – like Reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater, Dyes and Pigments*, pp. 1 – 7.
87. Xu, L., Zhu, L., (2007), *Structures of Hexamethonium Exchanged Bentonite and the Sorption Characteristics for Phenol*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 307, 1 – 6.
88. Yeh, C. K., Hsu, C. Y., Chiu, C. H., Huang, K. L., (2008), *Reaction Efficiencies and Rate Constants for the Goethite – Catalyzed Fenton – like Reaction of NAPL – from Aromatic hydrocarbons and Chloroethylenes*, *Journal of Hazardous Materials*, 151, pp 562 – 569.
89. Yuranova, T., Enea, O., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Albers, P., Kiwi, J., (2004), *Fenton Immobilized Photo – Assisted Catalysis, through a Fe/C Structured Fabric*, *Applied Catalysis b: Environmental*, 49, pp 39 – 50.

90. Zhang, F. S., Itoh, H., (2005), *Iron Oxide – Loaded Slag for Arsenic Removal from Aqueous System*, Chemosphere, 60, pp 319 – 325.
91. Zhang, F.S., Itoh, H., (2006), *Extraction of Metals from Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash by Hydrothermal Process*, Journal of Hazardous Materials, B 136, pp. 663 – 670.

ANEXO I

FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Difracción de Rayos X:

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

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases.

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

Microscopía Electrónica de Barrido:

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

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo,

mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

Contenido de Metales:

La técnica está basada en el fenómeno de absorción de luz. Cuando una muestra absorbe luz de una fuente radiante, la potencia del haz de luz disminuye.

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

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

El instrumento se puede ejemplificar con el siguiente esquema:

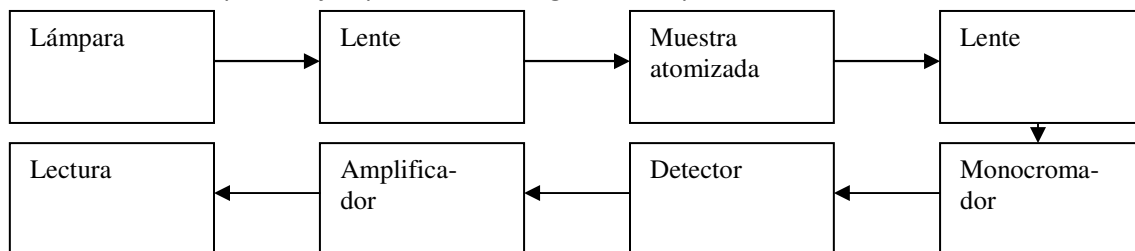


Figura A1.1 Esquema del instrumento de absorción atómica

Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia:

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

La cromatografía de líquidos de alta eficiencia es una técnica cromatográfica de reparto o posición en la que la muestra se fracciona entre una fase móvil que es líquida y una fase estacionaria. Utiliza una presión muy elevada para forzar el paso del disolvente por una columna que contiene partículas muy finas, consiguiendo así separaciones de gran resolución (Harris, 2001). Debido a estas presiones el equipo para HPLC es elaborado y costoso [Skoog, *et al.* 2001].

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

Fase Normal:

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

Fase Inversa:

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

Los componentes básicos de un sistema para HPLC son:

Depósitos para la fase móvil (disolventes)

Sistema de bombeo para proporcionar presión a la fase móvil

Sistema de inyección de muestras

Columna cromatográfica

Termostatos para las columnas

Detectores

Sistema para el tratamiento de datos y registrador

Para poder emplear la técnica, se construyó una curva de calibración, cuyo procedimiento se describe a continuación:

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

La metodología para obtener la curva de calibración es la siguiente:

1. Se preparan soluciones de fenol de concentración conocida, en este caso de 10, 20, 30, 40, 50, y 60 mg/L.
2. Se toma una muestra de las soluciones anteriores, se filtran y se llevan a frascos viales marca Agilent de 2 mL.
3. Las muestras son inyectadas en el cromatógrafo.
4. Se determina el tiempo de retención de nuestro compuesto de interés, así como el área del pico correspondiente.
5. Se grafica el área de los picos correspondientes como función de la concentración.
6. Se realiza el ajuste correspondiente, en este caso un modelo lineal es adecuado.

La gráfica que se obtiene se muestra a continuación:

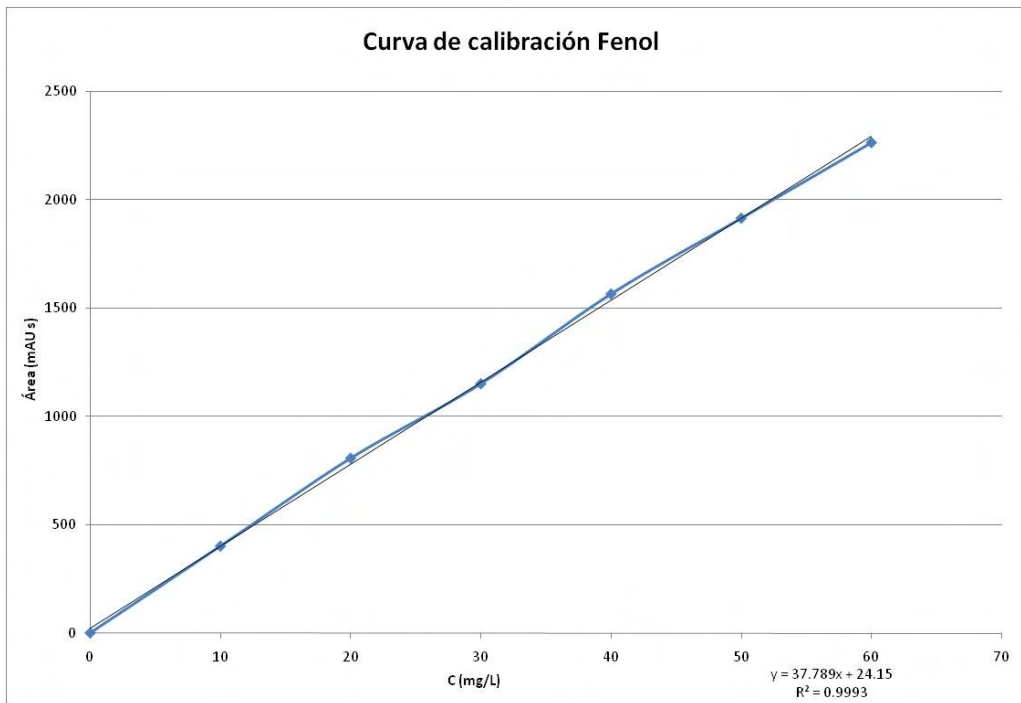


Figura A1.2 Curva de calibración del fenol.

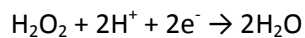
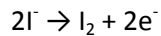
Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno mediante técnica iodométrica:

Para conocer la concentración de la solución madre de peróxido hay que hacer una dilución 1:1000 y determinar mediante el método iodométrico.

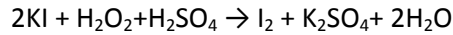
MÉTODO IODOMÉTRICO (Concentración $> 10^{-3}$ M) (34 mg/L)

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

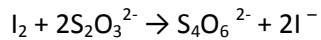
Las medias reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 1 mL de una solución de KI a 0.1 M,
- 1 mL de una solución de H_2SO_4 1N,
- 50 mL de la solución a cuantificar,
- 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar una pequeña cantidad del indicador; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulado hasta que el azul desaparezca. La concentración se determina mediante la siguiente fórmula:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{mg} / \text{L}] = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} PM_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2V_m}$$

Ecuación AI.1

Donde:

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

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

$PM_{\text{H}_2\text{O}_2}$ = Peso molecular del H_2O_2

V_m = Volumen total de muestra (L)

Preparación de solución de almidón como indicador (Standard Methods):

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

Preparación del sulfato de titanio (TiSO₄) para la determinación del peróxido de hidrógeno:

Pesar 1 g de TiO₂ y disolver en 100 mL de H₂SO₄ concentrado.

Dejar en digestión a 180°C durante 72 h para la disolución total.

Ya disuelto el TiO₂, dejar enfriar.

Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -)

Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada

Cuantificación de Peróxido de Hidrógeno residual:

La forma de determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar es mediante una curva de calibración de la siguiente manera:

Preparar muestras de H₂O₂ de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L.

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

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

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

Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H₂O₂ de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de H₂O₂ normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis).

La curva de calibración para la cuantificación de peróxido de hidrógeno residual se muestra a continuación:

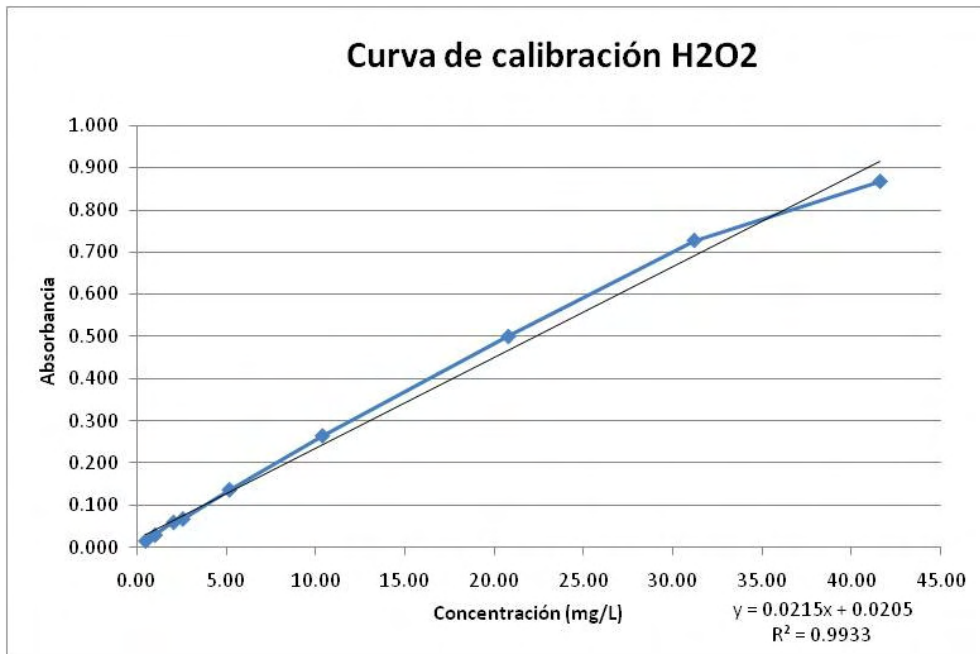


Figura A1.3 Curva de Calibración para H₂O₂.

ANEXO II

TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULO DE H₂O₂ A AÑADIR EN PRUEBAS DE OXIDACIÓNTabla AII.1 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria MST, Dosis = 10 g/L, C₀ = 50 mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	-0.2446	#¡DIV/0!
3	1677.3	47.0966	5.81%	0.2903	-0.5542	10.3329
7	1595.4	44.7970	10.41%	0.5203	-1.3086	13.4538
25	1585.1	44.5078	10.98%	0.5492	-1.6943	45.5189
49	1577.9	44.3056	11.39%	0.5694	#¡NUM!	86.0496

Tabla AII.2 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RAC, Dosis = 10 g/L, C₀ = 50 mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0	0.0000	0.0487	#¡DIV/0!
3	1700.5	47.7481	4.50%	0.2252	-0.0489	13.3219
30	1560.5	43.8170	12.37%	0.6183	-0.3007	48.5204
49	1471.8	41.3264	17.35%	0.8674	-0.5998	56.4936
73	1382.3	38.8134	22.37%	1.1187	#¡NUM!	65.2566

Tabla AII.3 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria COB, Dosis = 10 g/L, C₀ = 50 mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0	0.0000	0.2262	#¡DIV/0!
3	1614.3	45.3277	9.34%	0.4672	0.0850	6.4208
25	1285.2	36.0869	27.83%	1.3913	-0.5346	17.9687
49	1295.1	36.3649	27.27%	1.3635	-0.4951	35.9367
73	1181.2	33.1667	33.67%	1.6833	#¡NUM!	43.3665

Tabla AII.4 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RFN, Dosis = 10 g/L, C₀ = 50 mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	0.0995	#¡DIV/0!
3	1517.9	42.6209	14.76%	0.7379	-0.2844	4.0655
7	1424.9	40.0095	19.98%	0.9990	-0.5878	7.0067
25	1356.2	38.0805	23.84%	1.1919	-1.1843	20.9741
49	1332.9	37.4263	25.15%	1.2574	#¡NUM!	38.9702

Tabla AII.5 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ACE, Dosis = 10 g/L, $C_0 = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	-0.0697	#¡DIV/0!
3	1685.6	47.3297	5.34%	0.2670	-0.2331	11.2347
7	1589.3	44.6257	10.75%	0.5374	-0.5028	13.0250
30	1561.4	43.8423	12.32%	0.6158	-0.6273	48.7196
49	1546.2	43.4155	13.17%	0.6584	-0.7140	74.4173

Tabla AII.6 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ALH, Dosis = 10 g/L, $C_0 = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	-0.1430	#¡DIV/0!
3	1671.4	46.9310	6.14%	0.3069	-0.3846	9.7751
7	1619.7	45.4793	9.04%	0.4521	-0.5730	15.4843
30	1558.8	43.7693	12.46%	0.6231	-1.0163	48.1487
49	1524.5	42.8062	14.39%	0.7194	#¡NUM!	68.1142

Tabla AII.7 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria MST, Dosis = 1 g/L, $C_0 = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	0.4389	#¡DIV/0!
3	1763.5	49.5170	0.97%	0.0483	0.3549	6.2117
25	1750.1	49.1408	1.72%	0.0859	0.2759	29.0964
73	1682.87	47.2530	5.49%	0.2747	#¡NUM!	26.5749

Tabla AII.8 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RAC, Dosis = 1 g/L, $C_0 = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	0.5948	#¡DIV/0!
7	1719	48.2675	3.46%	0.1732	0.3427	4.0405
49	1699.5	47.7200	4.56%	0.2280	0.2185	21.4912
73	1640.6	46.0662	7.87%	0.3934	#¡NUM!	18.5569

Tabla AII.9 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria COB, Dosis = 1 g/L, $C_0 = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0	0	50.0000	0.00%	0.0000	0.7267	#¡DIV/0!
3	1710.7	48.0345	3.93%	0.1966	0.5268	1.5263
30	1606.7	45.1143	9.77%	0.4886	-0.3530	6.1403
73	1590.9	44.6706	10.66%	0.5329	#¡NUM!	13.6977

Tabla AII.10 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria RFN, Dosis = 1 g/L, $C_o = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	1.1076	#¡DIV/0!
3	1461.5	41.0372	17.93%	0.8963	0.5854	0.3347
7	1429.5	40.1387	19.72%	0.9861	0.4700	0.7098
25	1355.9	38.0721	23.86%	1.1928	-0.0533	2.0959
49	1324.4	37.1876	25.62%	1.2812	#¡NUM!	3.8244

Tabla AII.11 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ACE, Dosis = 1 g/L, $C_o = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	0.5232	#¡DIV/0!
3	1772.4	49.7669	0.47%	0.0233	0.4917	12.8725
7	1677.1	47.0910	5.82%	0.2909	-0.3698	2.4064
25	1661.9	46.6642	6.67%	0.3336	#¡NUM!	7.4945
49	1690.1	47.4561	5.09%	0.2544	-0.1014	19.2614

Tabla AII.12 Datos experimentales de la cinética de adsorción de fenol empleando escoria ALH, Dosis = 1 g/L, $C_o = 50$ mg/L.

Tiempo [h]	Área pico	C [mg/L]	% Remoción	y [mg/g]	log(y eq -y)	t/y
0		50.0000	0.00%	0.0000	0.0918	#¡DIV/0!
3	1761.9	49.4721	1.06%	0.0528	-0.1502	5.6831
7	1746	49.0257	1.95%	0.0974	-0.5831	7.1844
25	1736.7	48.7645	2.47%	0.1235	#¡NUM!	20.2352
49	1768.1	49.6462	0.71%	0.0354	-0.0547	138.4989

Tabla AII.13 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria MST, $C_o = 50.4$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	47.8148	5.1091	3.8673	1.6310	0.0209	0.1957
1	46.1714	4.1217	3.8324	1.4163	0.0217	0.2426
7.5	42.7627	1.0065	3.7557	0.0065	0.0234	0.9936
10	41.4041	0.8933	3.7234	-0.1129	0.0242	1.1195

Tabla AII.14 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria RAC, $C_o = 52.8$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	51.1523	3.1295	3.9348	1.1409	0.0195	0.3195
1	50.2194	2.4086	3.9164	0.8791	0.0199	0.4152
5	46.5724	1.2280	3.8410	0.2054	0.0215	0.8144
7.5	45.1616	1.0143	3.8102	0.0142	0.0221	0.9859

Tabla AII.15 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria COB, $C_o = 51.6$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	50.1101	3.0041	3.9142	1.1000	0.0200	0.3329
5	49.4510	0.4273	3.9010	-0.8502	0.0202	2.3402
7.5	49.1863	0.3216	3.8956	-1.1345	0.0203	3.1095
10	48.7630	0.2812	3.8870	-1.2686	0.0205	3.5560

Tabla AII.16 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria RFN, $C_o = 52.6$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	51.5770	1.9939	3.9431	0.6901	0.0194	0.5015
1	51.2428	1.3300	3.9366	0.2852	0.0195	0.7519
7.5	47.4521	0.6856	3.8597	-0.3774	0.0211	1.4585
10	47.5042	0.5062	3.8608	-0.6809	0.0211	1.9757

Tabla AII.17 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria ACE, $C_o = 53.5$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	51.9463	2.9246	3.9502	1.0732	0.0193	0.3419
5	46.9263	1.3088	3.8486	0.2691	0.0213	0.7641
7.5	45.1970	1.1073	3.8110	0.1019	0.0221	0.9031
10	43.9774	0.9522	3.7837	-0.0490	0.0227	1.0503

Tabla AII.18 Datos experimentales de la isoterma de adsorción de fenol empleando escoria ALH, $C_o = 53.5$ mg/L.

Dosis [g/L]	C_{eq} [mg/L]	y_{eq} [mg/g]	$\ln C_{eq}$	$\ln y_{eq}$	$1/C_{eq}$	$1/y_{eq}$
0.5	50.2019	2.7522	3.9145	1.0652	0.0199	0.3633
1	49.6519	1.9137	3.9050	0.6490	0.0201	0.5225
2.5	49.5408	0.8237	3.9028	-0.1940	0.0202	1.2140
10	48.8932	0.2702	3.8896	-1.3086	0.0205	3.7010

Tabla AII.19 Datos experimentales de H₂O₂ consumido en pruebas de oxidación de fenol, añadiendo 201.144 mg de oxidante al inicio, tiempo de reacción = 2.5 h.

Escoria		MST				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	1.4000	99.30%	51.4	44	0.36	

Escoria		RAC				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	1.3919	99.31%	53.1	19	1.69	

Escoria		COB				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	0.6920	99.66%	51.4	1	2.53	

Escoria		RFN				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	1.3628	99.32%	50.8	45	0.31	

Escoria		ACE				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	1.3523	99.33%	53.1	34	0.95	

Escoria		ALH				
mg inic	mg finales	% consumido	Co Fenol [mg/L].	Cf Fenol [mg/L]	mg fenol rem	
201.144	27.6744	86.24%	51.4	46	0.28	

Tabla AII.20 Datos experimentales de Fe lixiviado en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h.

Escoria	MST		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.08	0.0040	0.03825	0.1046

Escoria	RAC		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.475	0.0238	0.14825	0.1602

Escoria	COB		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.435	0.0218	0.02785	0.7810

Escoria	RFN		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.0015	0.00008	0.0999	0.0008

Escoria	ACE		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.08	0.0040	0.0999	0.0400

Escoria	ALH		
C final [mg/L]	masa Fe [mg]	m escoria [g]	Fe lix / esc
0.03	0.0015	0.5008	0.0030

Tabla AII.21 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria MST, $C_0 = 51.4$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	51.4000	0.00%
45	47.0351	8.49%
60	47.1601	8.25%
75	46.8932	8.77%
90	46.1499	10.21%
150	44.2968	13.82%

Tabla AII.22 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria RAC, $C_0 = 53.1$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	53.1000	0.00%
15	50.8764	4.19%
45	43.4818	18.11%
60	35.6434	32.88%
105	23.4179	55.90%
120	19.7652	62.78%
150	19.3068	63.64%

Tabla AII.23 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria COB, $C_0 = 51.4$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	51.4000	0.00%
30	39.0615	24.00%
45	33.5974	34.64%
60	28.6523	44.26%
75	21.8392	57.51%
90	14.7656	71.27%
105	8.4947	83.47%
120	5.2141	89.86%
150	0.7540	98.53%

Tabla AII.24 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria RFN, $C_0 = 50.8$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	50.8000	0.00%
15	46.0835	9.28%
30	45.6132	10.21%
60	45.4542	10.52%
75	45.7813	9.88%
105	43.8638	13.65%
120	44.0070	13.37%
150	44.5341	12.33%

Tabla AII.25 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria ACE, $C_0 = 53.1$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	53.1000	0.00%
15	50.0737	5.70%
30	47.3440	10.84%
45	46.2592	12.88%
60	42.3825	20.18%
105	35.0232	34.04%
120	34.2702	35.46%
150	34.0690	35.84%

Tabla AII.26 Datos experimentales de eficiencia de remoción en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h usando escoria ALH, $C_0 = 51.4$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	51.4000	0.00%
15	47.6472	7.30%
30	46.6836	9.18%
45	46.5523	9.43%
60	46.1096	10.29%
150	45.7941	10.91%

Tabla AII.27 Datos experimentales de eficiencia de remoción del blanco en pruebas de oxidación de fenol, tiempo de reacción = 2.5 h, $C_0 = 53.1$ mg/L.

Tiempo [min]	C [mg/L]	% rem
0	53.1000	0.00%
30	50.0509	5.74%
60	48.1385	9.34%
75	46.2924	12.82%
90	45.4544	14.40%
105	43.5379	18.01%
120	42.7206	19.55%

Ejemplo de cálculo de escoria a añadir en pruebas de oxidación:

Para la prueba se considera:

- a) 7.5 milimoles H_2O_2 para la oxidación de fenol, y
- b) 3.0 milimoles H_2O_2 en reacciones no productivas.

Requiriendo un total de 10.5 milimoles del oxidante.

Para expresar en gramos:

$$10.5 \text{ mmol} * \left(\frac{34.01 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \right) = 357 \text{ mg}_{H_2O_2} \approx 360 \text{ mg}_{H_2O_2}$$

Los gramos calculados anteriormente son para 1 mmol de contaminante, si se escala a las condiciones de trabajo:

$$360 \text{ mg}_{H_2O_2} * \left(\frac{50 \text{ mg}_{fenol}}{94 \text{ mg}_{fenol}} \right) = 191.50 \text{ mg}_{H_2O_2} \approx 200 \text{ mg}_{H_2O_2}$$

Para calcular el hierro necesario, se toma una relación Fe/ H_2O_2 de 1:20, por lo que se requieren 10 mg de Fe.

Si se dividen los mg de hierro necesario entre el % de hierro disponible, se obtiene la escoria que se debe pesar. Ejemplo:

Escoria: MST

$$10 \text{ mg} * \left(\frac{100}{26.1473} \right) = 38.2449 \text{ mg} = 0.0382 \text{ g}$$

ANEXO III

DATOS DEL FENOL

Peso molecular: 94.1

CAS: 108 – 95 – 2

Fórmula molecular C₆H₅OH

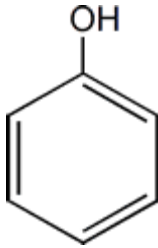


Figura AIII.1 Fórmula desarrollada del fenol.

Aspecto físico: en forma de cristales incoloros

Olor: característico

Punto de fusión: 43° C

Punto de ebullición: 182° C

Solubilidad en agua: 7 g/L

Presión de vapor a 20° C igual a 47 Pa

Densidad relativa al agua igual a 1.06

Densidad relativa del vapor respecto al aire de 3.2.

Es tóxico para organismos acuáticos, puede explotar por calentamiento intenso arriba de de 78° C, reacciona con oxidantes. En disolución acuosa forma un ácido débil.

La exposición puede darse a través de contacto con la piel, inhalación o ingestión. Es tóxico y corrosivo. Causa irritación, quemaduras, efectos en el sistema nervioso central, hígado, riñones, corazón, coma, o incluso la muerte.

Regulaciones:

EPA: 21 mg/L en cuerpos de agua