



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA

DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELIMINACIÓN DE AZUL DE METILENO CON
ESCORIAS METALÚRGICAS PROVENIENTES DE
LA PRODUCCIÓN DE HIERRO Y ACERO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

JOSÉ ANTONIO CARMONA GONZÁLEZ



CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

VOCAL: Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

SECRETARIO: Profesor: AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ

1er. SUPLENTE: Profesor: PATRICIA DIAZ ARISTA

2do. SUPLENTE: Profesor: ALBERTO COLÍN SEGUNDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 104. División de Estudios de Posgrado. Departamento de Química Analítica. Edificio B. Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Luz González Chávez

SUSTENTANTE:

José Antonio Carmona González

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por haberme dado la oportunidad de acceder a una educación de calidad y excelencia.

A la Facultad de Química y al personal académico que la conforma, por brindarme los conocimientos y herramientas necesarias para mi formación profesional y mi desarrollo personal.

Al Dr. José Luz, por haberme dado la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación, por la confianza, el apoyo, la paciencia y el tiempo dedicado para realizar este proyecto.

A la Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez y al grupo de trabajo del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química, por el apoyo brindado para el análisis por ICP-OES.

Al Dr Heriberto Pfeiffer Perea y su grupo de investigación del Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies del Instituto de Materiales, por proporcionar el equipo para los análisis de área superficial.

A la M. en C. Anaí Chiken Soriano por brindarme su amistad y apoyo desde que llegué al laboratorio.

A los miembros del H. Jurado por las observaciones y sugerencias hechas con el fin de mejorar este trabajo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA, por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto con clave IV100616 "Manejo sustentable de recursos hidráulicos: tratamiento mediante catalizadores y adsorbentes provenientes de la valorización de residuos metalúrgicos".

ÍNDICE

ÍNDICE	iv
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	x
Capítulo I	11
Introducción	11
I.1 Justificación	13
I.2 Objetivo general	14
I.3 Objetivos particulares	14
I.4 Hipótesis	14
Capítulo II	15
Marco teórico	15
Escorias metalúrgicas	15
II.1.1 Características de las escorias	16
II.1.1.1 Características físicas	16
II.1.1.2 Características químicas	17
II.1.2 Clasificación de las escorias	19
II.1.3 Aprovechamiento y uso de las escorias	21
II.1.4 Activación de las escorias metalúrgicas	21
Colorantes	22
II.2.1 Clasificación	22
II.2.2 Toxicidad y riesgos a la salud	23
II.2.3 Azul de metileno	24
II.2.4 Métodos cuantitativos para determinar colorantes	25
Industria textil	26
II.3.1 Industria textil en México	27
II.3.2 Agua residual de la industria textil	28
II.3.3 Métodos de remoción de colorantes	30
II.3.3.1 Métodos físicos	31
II.3.3.2 Métodos químicos	33
II.3.3.3 Métodos biológicos	34
Adsorción	35
II.4.1 Modelos de adsorción	36
II.4.1.1. Modelo de Langmuir	36
II.4.1.2. Modelo de Freundlich	38

II.4.2	Factores que afectan la adsorción.....	39
II.4.2.1.	Efecto del pH de la disolución.....	39
II.4.2.2.	Efecto del tiempo de contacto.....	40
II.4.2.3.	Efecto de la dosis de adsorbente.....	40
II.4.2.4.	Efecto de la concentración inicial de contaminantes.....	41
II.4.2.5.	Efecto de la temperatura.....	41
II.4.2.6.	Efecto de la velocidad de agitación.....	42
Capítulo III	43
Metodología	43
III.1	Reactivos.....	43
III.2	Escoria.....	43
III.3	Equipo y material.....	43
III.4	Preparación de disoluciones.....	44
III.4.1	Disoluciones de NaOH.....	44
II.4.1.1.	NaOH 0.1 M.....	44
II.4.1.2.	NaOH 0.05 M.....	44
III.4.2	Disoluciones de HCl.....	44
II.4.2.1.	HCl 1 M.....	44
II.4.2.2.	HCl 0.1 M.....	45
II.4.2.3.	HCl 0.05 M.....	45
III.4.3	Disolución Buffer Britton – Robinson.....	45
III.4.3.1	Disoluciones madre de CH ₃ COOH y H ₃ PO ₄	45
III.4.4	Disoluciones de azul de metileno.....	45
III.4.4.1	Disolución madre de azul de metileno 4.62 x10 ⁻² M.....	45
III.4.4.2	Disolución madre de azul de metileno 6.25 x10 ⁻³ M.....	46
III.4.4.3	Disoluciones stock.....	46
III.4.4.4	Disoluciones de azul de metileno para la curva de calibración ..	46
III.5	Caracterización de la escoria.....	48
III.5.1	Caracterización por ICP-OES.....	48
III.5.1.1	Pruebas de lixiviación a pH = 5 y pH = 7.....	49
III.5.1.2	Digestión parcial.....	50
III.5.2	Determinación del área superficial.....	50
III.5.3	Caracterización de la carga superficial.....	51
III.6	Activación de la escoria.....	51
III.6.1	Caracterización de la escoria activada.....	51

III.6.2	Caracterización del lixiviado proveniente del proceso de activación	52
III.6.3	Carga superficial de la escoria activada en función del pH del medio	52
III.7	Métodos para la determinación cuantitativa del azul de metileno	52
III.7.1	Determinación cuantitativa por polarografía	53
III.7.1.1	Polarograma del azul de metileno	53
III.7.1.2	Curva de calibración	54
III.7.2	Determinación cuantitativa por espectroscopía UV-VIS	55
III.7.2.1	Espectro de absorción del azul de metileno	55
III.7.2.2	Estabilidad del Azul de metileno en función del pH y del tiempo	56
III.7.2.3	Curva de calibración	56
III.7.2.4	Interferencia de la escoria en UV-VIS	56
III.8	Preparación de la muestra para espectroscopía UV-VIS	57
III.8.1	Eliminación de escoria mediante filtración	57
III.8.2	Eliminación de escoria mediante centrifugación	58
III.9	Pruebas de adsorción de escoria con azul de metileno	58
III.9.1	Influencia del pH	59
III.9.2	Estudio del tiempo de adsorción de azul de metileno con escoria	59
III.9.3	Influencia de la concentración de azul de metileno	60
III.9.4	Isoterma de adsorción	60
III.9.5	Influencia de la cantidad de escoria	61
III.9.6	Influencia de la temperatura	61
III.9.7	Influencia de la velocidad de agitación	62
Capítulo IV		63
Resultados y discusión de resultados		63
IV.1	Resultados de la caracterización de la escoria	63
IV.1.1	Caracterización por ICP-OES	63
IV.1.2	Determinación del área superficial	64
IV.1.3	Determinación de la carga superficial	65
IV.2	Resultados de la activación de la escoria	66
IV.2.1	Carga superficial de la escoria activada	66
IV.2.2	Caracterización ácido – base	67
IV.3	Resultados de los métodos de determinación cuantitativa del azul de metileno	73
IV.3.1	Determinación cuantitativa por polarografía	73
IV.3.2	Determinación cuantitativa por espectroscopía UV-VIS	75

IV.4	Resultados de la preparación de muestra para espectroscopía UV-	
VIS	78
IV.4.1	Eliminación de escoria mediante filtración.....	79
IV.4.2	Preparación de muestra por centrifugación.....	79
IV.5	Resultados de las pruebas de adsorción de azul de metileno con	
escoria	80
IV.5.1	Influencia del pH.....	81
IV.5.2	Estudio del tiempo de adsorción de azul de metileno con escoria	82
IV.5.3	Influencia de la concentración de azul de metileno	83
IV.5.4	Isoterma de adsorción	86
IV.5.5	Influencia de la cantidad de escoria	88
IV.5.6	Influencia de la temperatura	89
IV.5.7	Influencia de la velocidad de agitación	90
Capítulo V.....		92
Conclusiones		92
Bibliografía		94

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de fabricación de hierro y acero (Morrall, Jimeno, & Molera, 1982).	15
Figura 2. Diagrama de la clasificación de escorias (Huanosta, 2009).	20
Figura 3. Diagrama de clasificación de colorantes de la industria textil (Benkhaya, Harfi, & Harfi, 2017).	23
Figura 4. Molécula de azul de metileno.	24
Figura 5. Reacción óxido - reducción del azul de metileno.	26
Figura 6. Diagrama de métodos empleados para decolorar efluentes de la industria textil (Holkar, et al., 2016).	31
Figura 7. Diagrama de flujo de la metodología.	47
Figura 8. Gráfico de la carga superficial en función del pH (escoria sin activar).	66
Figura 9. Gráfico de la carga superficial en función del pH de la escoria “natural” y “activada”.	67
Figura 10. Curva de titulación de la escoria activada.	68
Figura 11. Curva de titulación del lixiviado.	68
Figura 12. Curva de titulación conductimétrica del lixiviado.	70
Figura 13. Curva de titulación potenciométrica del lixiviado.	72
Figura 14. Curva de la segunda titulación del lixiviado.	73
Figura 15. Polarogramas del azul de metileno.	74
Figura 16. Polarogramas de la curva de calibración de azul de metileno.	74
Figura 17. Curva de calibración del azul de metileno mediante Polarografía.	75
Figura 18. Espectro de absorción de azul de metileno.	76
Figura 19. Espectro de absorción del azul de metileno en función del pH.	77
Figura 20. Gráfico de la absorbancia de azul de metileno en función del tiempo.	77
Figura 21. Curva de calibración del azul de metileno mediante espectroscopía UV-VIS.	78
Figura 22. Gráfico de la influencia de pH en las pruebas de adsorción.	81
Figura 23. Gráfico de potencial zeta de la escoria activada con y sin colorante en función del pH.	82
Figura 24. Gráfico de adsorción de azul de metileno con escoria en función del tiempo.	83
Figura 25. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la concentración de azul de metileno.	84
Figura 26. Gráfico de la eficiencia de la escoria en función de la concentración de colorante.	84
Figura 27. Carga superficial de la escoria a diferentes concentraciones de colorante.	85
Figura 28. Gráfico de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.	87
Figura 29. Gráfico de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich.	87
Figura 30. Gráfico de porcentaje de remoción de colorante en función de la cantidad de escoria.	88

Figura 31. Gráfico de la eficiencia de la escoria en función de la cantidad de ésta.	89
Figura 32. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la temperatura.....	90
Figura 33. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la velocidad de agitación.....	91

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química de escorias de hierro y acero (Pitak, 2018).	18
Tabla 2. Elementos traza en escorias de hierro y acero (Pitak, 2018).	19
Tabla 3. Colorantes usados en procesos de teñido de telas (Holkar, et al., 2016).	28
Tabla 4. Algunos contaminantes generados en cada etapa del proceso textil (Holkar, et al., 2016).	29
Tabla 5. Carga contaminante de los efluentes procedentes de diferentes sectores de la industria textil (López & Crespi, 2015).	30
Tabla 6. Disoluciones de azul de metileno para la curva de calibración.	46
Tabla 7. Condiciones experimentales del análisis por ICP-OES.	48
Tabla 8. Concentraciones de los elementos en el estándar QCS-26 y sus longitudes de onda para el análisis por ICP-OES.	49
Tabla 9. Condiciones experimentales para medir el azul de metileno en polarografía.	54
Tabla 10. Resultados de la caracterización por ICP-OES.	63
Tabla 11. Resultados de la determinación de área superficial.	65
Tabla 12. Cálculo de precipitación de los posibles cationes presentes en el lixiviado.	70
Tabla 13. Resultados de la influencia de la presencia de la escoria en las celdas de UV-VIS.	78
Tabla 14. Resultados de retención de azul de metileno por filtración.	79
Tabla 15. Resultados de la centrifugación de la escoria en agua destilada.	80
Tabla 16. Resultados de la centrifugación de la escoria en azul de metileno.	80
Tabla 17. Valores de pH antes y después de las pruebas de adsorción en función de la concentración de colorante.	86
Tabla 18. Datos para los modelos de isotermas de adsorción.	86

Capítulo I

Introducción

El 97.5 % del agua en la Tierra es salada y el 2.5 % restante es agua dulce, sin embargo, casi el 70 % de ésta no está disponible para consumo humano, debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo (Comisión Nacional del Agua, 2011). Los seres humanos dependemos de su disponibilidad, no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de las actividades agrícolas e industriales, pero en la actualidad el agua potable ha disminuido y es escasa en algunos lugares del mundo.

En México la disponibilidad se ha reducido de manera importante: en 1950, era de 17 742 metros cúbicos por habitante por año, pasando a poco menos de 11 000 en 1960 y a menos de 8 000 en 1970. En 2010, la disponibilidad por habitante fue de 4 090 metros cúbicos anuales (Comisión Nacional del Agua, 2012), un volumen que de acuerdo con el World Resources Institute (WRI) se considera como de disponibilidad baja. La disponibilidad de agua por habitante de México es mucho menor que la de países como Canadá (83 228 m³/hab/año) o Estados Unidos (9 749 m³/hab/año), y en general de toda América del Sur, pero ligeramente superior al promedio de muchos de los países europeos (FAO-Aquastat, 2012). Para 2030 se proyecta que la disponibilidad de agua por habitante será de tan sólo 3 800 metros cúbicos por habitante por año (Comisión Nacional del Agua, 2011).

En muchos países del mundo es todavía común que una proporción importante del agua residual generada no reciba tratamiento antes de verterse en los cuerpos de agua superficiales. Se estima que a nivel mundial entre 85 y 95 % del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin recibir tratamiento previo (Comisión Nacional del Agua, 2012).

Uno de los contaminantes presentes en el agua son los colorantes, y una vez que entran en ella, se vuelven difícil de tratar, ya que los colorantes tienen un origen sintético y estructuras moleculares complejas que los hacen más estables y difíciles de biodegradar (Thirumurugan, Harshini, Deepika Marakathanandhini, Rajesh Kannan, & Muthukumaran, 2017).

Más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. Muchas actividades industriales liberan al ambiente grandes cantidades de efluentes contaminados con colorantes. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil (Anjaneyulu, Sreedhara, & Suman, 2005).

Debido a la contaminación ambiental que generan los efluentes de la industria textil, la eliminación de los colorantes en este tipo de efluentes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Existen métodos que se utilizan en el tratamiento de estas aguas con colorantes, que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente, sin embargo, algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración (Kuhad, Sood, Tripathi, Singh, & Ward, 2004; Anjaneyulu, Sreedhara, & Suman, 2005).

Algunos de los métodos efectivos que se han usado para remover colorantes son la adsorción, transformación química, incineración, ozonización y fotocátalisis, pero estas tecnologías resultan costosas (De Moraes, Freire, & Duran, 2000), por lo que en el presente trabajo se estudia una nueva alternativa de la remoción de azul de metileno en agua residual de la industria textil mediante el uso de escorias metalúrgicas como adsorbentes.

I.1 Justificación

Existen varios estudios realizados para la eliminación de colorantes en aguas residuales por medio de varias técnicas y metodologías, sin embargo, todas tienen ciertos inconvenientes, por ejemplo, resultan costosas económica y ambientalmente debido al consumo de energía significativo, al costo de los productos necesarios (coagulantes) o al tratamiento que se necesita para regenerar el material removedor (carbón activado); generan reacciones secundarias generando compuestos tóxicos o generan grandes cantidades de lodos; suelen ser eficaces dentro de un intervalo estrecho de pH y algunas son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración.

Actualmente se han estado investigando adsorbentes de bajo costo para remover contaminantes. Con base en trabajos previos, se ha demostrado el potencial que tienen las escorias metalúrgicas para ser utilizadas como materiales funcionales (adsorbentes y catalizadores) en el tratamiento de aguas subterráneas y efluentes industriales, para remover arsénico, boro y fenol (Mercado, González, Ramírez, & Schouwenaars, 2018, Huanosta, 2009; Mercado, 2013; Mercado, Schouwenaars, Litter, Montoya, & Ramírez, 2014). Sin embargo, no se ha estudiado para la remoción de colorantes, es por esto que se propone ocupar escorias metalúrgicas para eliminar colorantes en aguas residuales de la industria textil; logrando que el tratamiento por este método sea factible y de menor costo que cualquier otro, y por otro lado, también poder erradicar el impacto ecológico de estos materiales.

I.2 Objetivo general

Eliminar azul de metileno en aguas contaminadas sintéticamente mediante el uso de escorias metalúrgicas provenientes de la producción de hierro y acero.

I.3 Objetivos particulares

- Caracterizar fisicoquímica y electrocinéticamente la escoria metalúrgica.
- Cuantificar el azul de metileno por espectrofotometría y polarografía.
- Encontrar las condiciones óptimas (pH, temperatura, tiempo de contacto, concentración de adsorbente y adsorbato) para la eliminación del colorante en agua.
- Determinar el modelo de adsorción por el cual las escorias metalúrgicas remueven el colorante del agua.

I.4 Hipótesis

Debido a que las escorias metalúrgicas tienen ciertas características fisicoquímicas y estructurales, presentarán propiedades adsorbentes y removerán colorantes en aguas residuales de la industria textil.

Capítulo II

Marco teórico

Escorias metalúrgicas

Las escorias son un subproducto, de menor valor, generado en los procesos metalúrgicos de obtención y purificación de metales, que contienen una combinación de óxidos, fundentes, carga metálica, cenizas y revestimiento del horno (CANACERO, 2006). Se producen normalmente a partir de un proceso primario de recuperación de un metal, sin embargo, también son producidas en el proceso de refinación del mismo (Ballester, Sancho, & Verdeja, 2003). El proceso para la obtención de hierro y acero se muestra en la Figura 1, que es el diagrama de flujo del proceso.

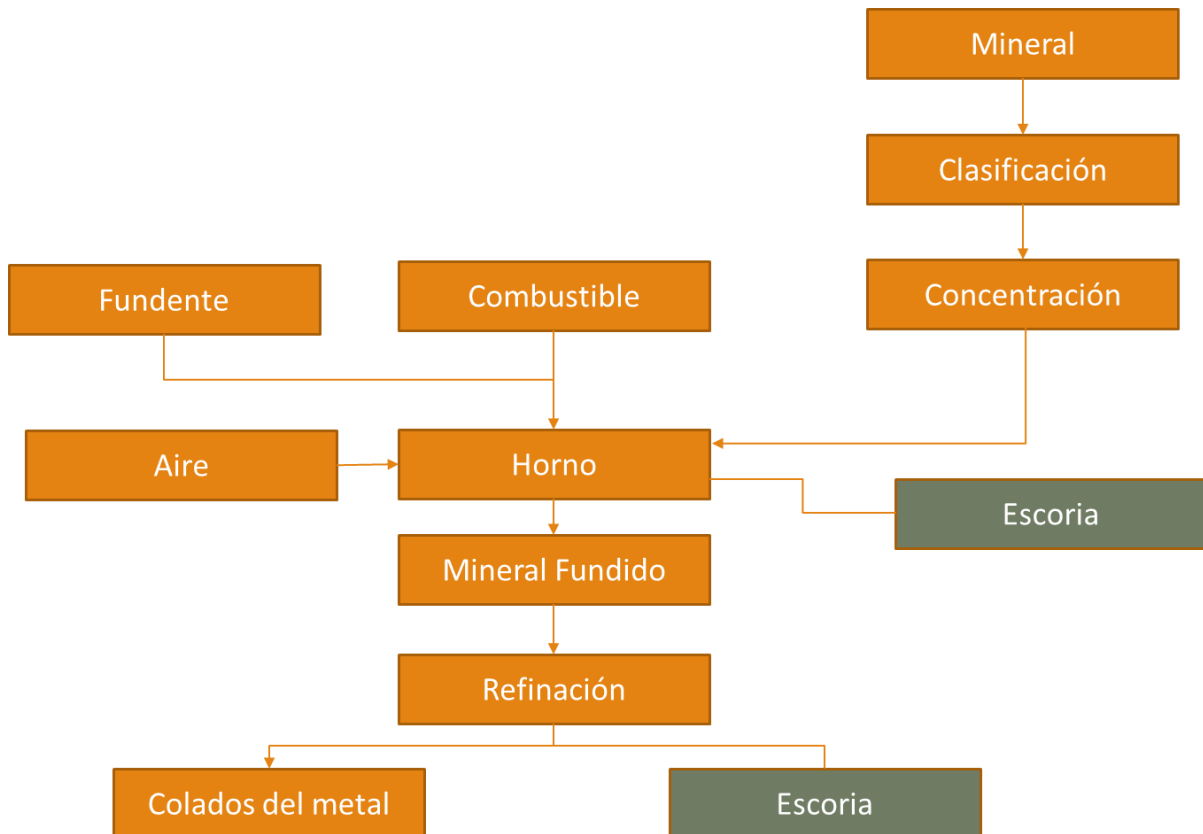


Figura 1. Diagrama de fabricación de hierro y acero (Morral, Jimeno, & Molera, 1982).

Las escorias se forman en el horno de fundición al reaccionar a altas temperaturas un fundente con la mena de un mineral, la ceniza de un combustible

o las impurezas oxidadas durante la refinación de un metal. Las temperaturas a las que se forman las escorias son entre 1 200 y 1 650 °C, dependiendo del proceso utilizado, logrando que se fundan completamente los materiales de partida (CANACERO, 2006). Al llegar a estas condiciones, por lo regular se forman dos productos líquidos que se separan en fases, la fase superior, es decir, la fase que flota en el baño de fundición es la escoria, mientras que la fase inferior es el metal concentrado (Higgins, 1967; Habashi, 1989).

La escoria cumple diversas funciones en el proceso de refinado de metales, por ejemplo, se emplean como un medio para regular la composición de la masa metálica subyacente, aprovechando la capacidad de disolución de los óxidos por parte de las escorias; se aprovecha para regular la temperatura de fusión en el horno, pues varía con la composición de la carga, se aprovechan las características de fusibilidad, actividad química, poder disolvente y baja densidad de las escorias, para proporcionar los medios por los que se separa el metal y se pueden eliminar del horno varias impurezas presentes en la carga que no son deseables en el producto metálico; en el alto horno la escoria proporciona el único medio posible para eliminar el azufre.

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

En México durante el año 2005, se generaron más de 16 millones de toneladas de escorias por la industria acerera, de las cuales, los tres principales destinos finales fueron: descarga en tiraderos o rellenos, su reciclaje y su aprovechamiento (CANACERO, 2006).

II.1.1 Características de las escorias

II.1.1.1 Características físicas

Las escorias pueden ser un material vítreo, cristalino o una mezcla de ambos, también pueden ser de material espumoso, vesicular, denso o masivo, pero todas estas características dependen del material fundido en el horno y del manejo que

tiene una vez que se retira de ahí, es decir, la velocidad y el método de enfriamiento de la escoria fundida influyen en si el material será vítreo, cristalino o espumoso, etc. (Piatak, 2018).

Por ejemplo, el enfriamiento por aire es el método más común usado y es cuando se enfría en condiciones atmosféricas, comúnmente se forma un material cristalino con algo de vidrio intersticial, es duro y denso, comúnmente contiene vesículas del gas que se escapan durante el enfriamiento. Cuando las escorias son enfriadas con cantidades de agua, aire o vapor, aceleran la solidificación y aumentan su naturaleza vesicular, generando un material de alta porosidad y baja densidad (Roa, 2006). También puede formarse en pellets, en lugar de una masa sólida, cuando se apaga con agua y aire en un tambor giratorio. Otra característica física de la escoria es su granularidad, o la medida en que se compone de piezas o granos distinguibles. La escoria enfriada por aire puede variar desde partículas finas hasta pilas masivas cementadas o fusionadas, dependiendo de las condiciones durante el enfriamiento.

Las escorias fundidas que se enfrían a velocidades aceleradas para impartir varias propiedades al material, de modo que se puedan utilizar para fines específicos, necesitan recursos y energía para enfriarlas rápidamente, por lo tanto, sólo se hace cuando el material puede ser vendido.

Sin embargo, se ha visto que las escorias poseen muy poca área superficial en comparación con otros adsorbentes, por ejemplo, el área superficial para las escorias de hierro oscila entre 0.50 y 6.65 m²/g, mientras que la de carbones activados está en el intervalo de 800 – 1 200 m²/g. En cuanto al diámetro de poro oscila entre 3.14 y 9.09 nm (Mercado, et al., 2014).

II.1.1.2 Características químicas

La composición química de la escoria se debe a las condiciones del mineral, los flujos, el combustible y el horno. La solidificación de la escoria del estado fundido da como resultado la cristalización de una variedad de minerales, la formación de material vítreo, o ambos, según su composición química y las condiciones de enfriamiento. Por lo tanto, las diferencias en la química de la carga del horno y las

velocidades de enfriamiento dan como resultado una variedad de tipos de escoria, con distintas composiciones de elementos principales y traza (Piatak, 2018).

En la Tabla 1 se muestra la composición química de escorias provenientes de hierro y acero. El mayor porcentaje de óxidos presentes en las escorias de hierro y acero pertenece al óxido de calcio. La escoria de hierro contiene cantidades variables de aluminio y magnesio y generalmente contiene menos hierro y más silicio en comparación con la escoria de acero.

Tabla 1. Composición química de escorias de hierro y acero (Piatak, 2018).

% m/m	Escoria de hierro			Escoria de acero		
	Min.	Max.	Media	Min.	Max.	Media
Al ₂ O ₃	5.86	41.2	14.3	0.02	44.3	7.49
CaO	0.15	93.4	36.1	1.63	70.1	34.9
FeO	0.02	13.6	1.60	1.07	50.9	22.9
K ₂ O	0.08	5.06	0.99	0.01	3.89	0.24
MgO	1.66	19.6	8.78	0.43	19.9	7.22
MnO	0.01	26	1.90	0.2	21.5	4.32
Na ₂ O	0.09	2.65	0.49	0.02	0.57	0.16
S	0.38	3.15	1.27	0.03	1.06	0.22
SiO ₂	26.6	46.1	35.3	0.03	61.1	16.9
TiO ₂	0.02	3.7	0.63	0.12	1.98	0.66

Otros óxidos presentes en cantidades menores son los óxidos de potasio, sodio y titanio. Las escorias contienen además trazas de otros elementos (Tabla 2), por ejemplo, el cromo, que es uno de los componentes traza en mayor proporción, mientras que, el bario, zinc y níquel se encuentran en menor proporción.

Tabla 2. Elementos traza en escorias de hierro y acero (Pitak, 2018).

mg/kg	Escoria de hierro			Escoria de acero		
	Min.	Max.	Media	Min.	Max.	Media
As	0.5	25	6.5	0.5	244	24.6
Ba	180	1 110	557	24	1 800	366
Cd	-	-	-	0.1	128	14.7
Co	0.03	33	9.45	0.8	36	7.88
Cr	0.1	9 580	1 032	4	32 700	4 798
Cu	0.13	54	15.9	3	540	114
Ni	0.3	68	14.4	0.9	3 180	153
Pb	0.2	150	21.7	2	1 040	126
Zn	0.15	320	79.5	1	11 000	748

Sin embargo, cabe destacar que no suelen presentarse solamente en forma de óxidos, ya que pueden existir en otras especies químicas, por ejemplo, el Fe puede existir como óxido (tanto férrico como ferroso), como metal y en minerales de sulfuro o sales de sulfuro (Piatak, 2018).

II.1.2 Clasificación de las escorias

Los diferentes tipos de escorias pueden ser clasificadas de acuerdo con las características del proceso metalúrgico del que son extraídas, de acuerdo con el horno de procedencia, o bien, de sus características químicas como la naturaleza ácida o básica de la escoria.

En la Figura 2 se muestran los diferentes tipos de escoria que existen conforme al proceso de extracción, los hornos ocupados durante su proceso y con base en la naturaleza de la escoria.

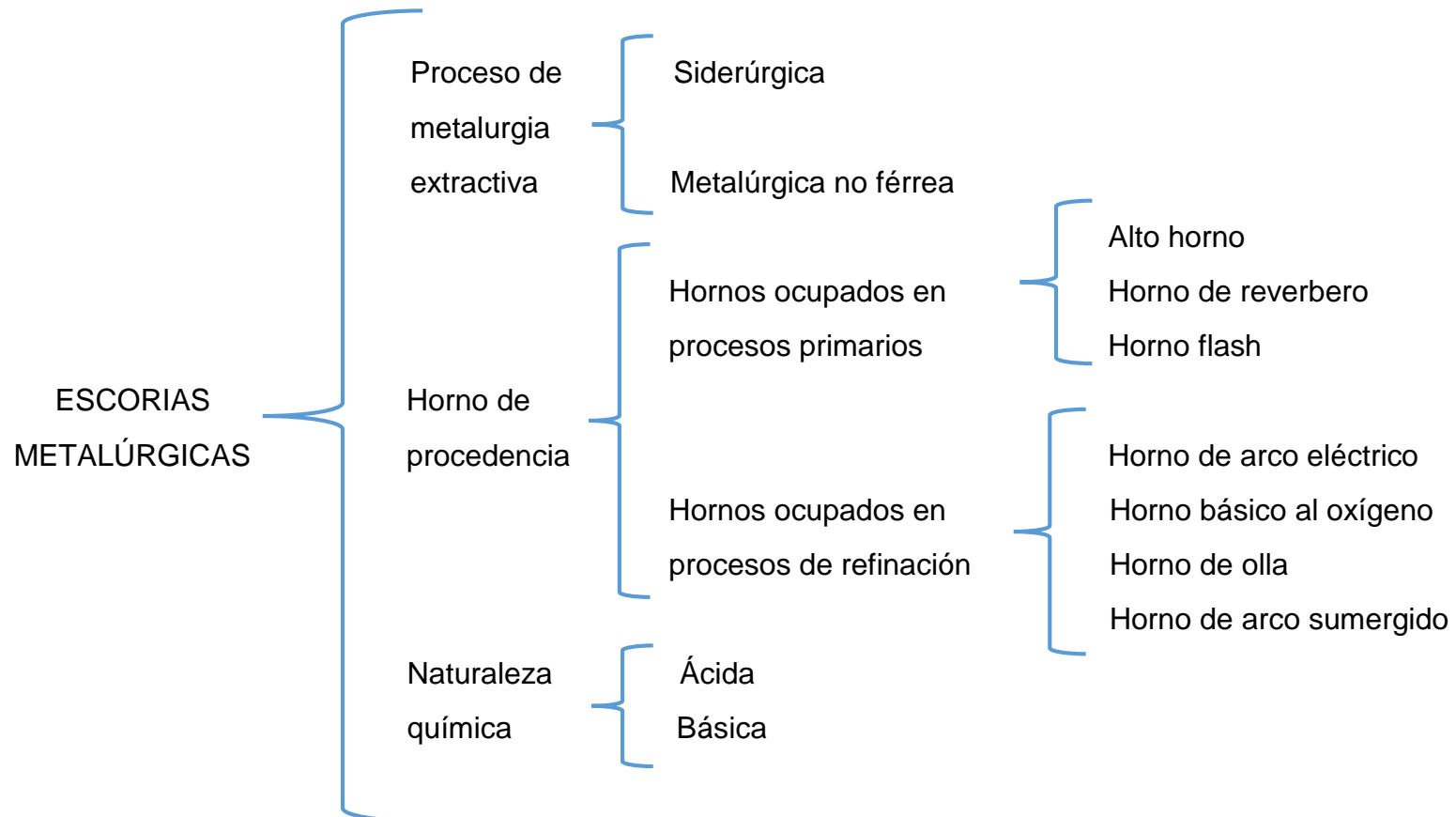


Figura 2. Diagrama de la clasificación de escorias (Huanosta, 2009).

II.1.3 Aprovechamiento y uso de las escorias

La gran mayoría de las escorias utilizadas a nivel mundial son de la producción de hierro y acero, se utilizan en materiales de construcción, bases y superficies de carreteras, relleno y material de cemento (Van Oss, 2018). La escoria no ferrosa se usa en algunas aplicaciones de construcción, pero también para el reciclaje o el reprocesamiento para la recuperación de metales secundarios (Piatak, 2018).

La naturaleza dura y densa de la escoria enfriada por aire la hace adecuada como agregado de construcción, después del enfriamiento, la escoria se tritura y se tamiza a varios tamaños para usarse en concreto, asfalto, bases de caminos, lastre de ferrocarriles, techos y como aditivos para suelos (Van Oss, 2018). Además, escorias ferrosas y no ferrosas de tamaño grande como rocas o ladrillos, se utilizan en la albañilería, es decir, como bloques de construcción y piedras de armadura (Duester, Brinkmann, Ternes, & Heininger, 2016).

Actualmente en el campo de la ingeniería ambiental, las escorias han sido valoradas y aprovechadas para adsorber contaminantes inorgánicos, por ejemplo, entre los contaminantes susceptibles de ser removidos por adsorción de las escorias se encuentran el arsénico, boro, fosfatos (Mercado, 2013; Mercado, et al., 2014).

Además, se ha reportado el uso de las escorias acopladas a otros procesos, debido a que por su origen presentan óxidos de hierro, como reacciones tipo Fenton para degradar algunos compuestos orgánicos, por ejemplo, el 4 – clorofenol, negro 5, hidrocarburos en suelos contaminados, 2-naftalensulfona y dibenzo–p–dioxinas (Li, 1999; Chiou, *et al.*, 2006; Tsai, Kao, & Hong, 2009; Lee, Kim, Chang, & Chang, 2009).

II.1.4 Activación de las escorias metalúrgicas

Actualmente se ha visto que los materiales que se ocupan como adsorbentes son más eficientes al realizarles algún proceso de activación, ya sea física o química, por ejemplo, el carbón activado de la cáscara de coco tuvo mejores rendimientos de remoción de metales pesados (Amuda, Giwa, & Bello, 2007).

También se ha visto una mejor capacidad de adsorción para lodos activados al remover varios contaminantes (Devi & Saroha, 2017). Un grupo de investigación en India activó escorias metalúrgicas por medio de pirólisis y colocándolas en HCl 1 M, logrando eliminar rojo básico 9 (basic fuchsin) de agua residual (Gupta, Ali, Suhas, & Mohan, 2003).

Colorantes

Los colorantes pueden definirse como sustancias que cuando se aplican a un sustrato proporcionan color, al menos temporalmente. Tanto los colorantes como los pigmentos son coloridos, absorben sólo algunas longitudes de onda de la luz visible. Los tintes suelen ser solubles en agua, mientras que los pigmentos son insolubles. Están compuestos por un grupo de átomos conocidos como cromóforos, responsables del color del tinte.

Estas estructuras que poseen los cromóforos se basan en diversos grupos funcionales, como azo, antraquinona, metino, nitro, arilmetano, carbonilo y otros. Además, los electrones que retiran o donan sustituyentes para generar o intensificar el color de los cromóforos se denominan auxóchromos, los más comunes son amina, carboxilo, sulfonato e hidroxilo. Tales sustancias se emplean en las industrias textil, farmacéutica, alimentaria, cosmética, plástica, fotográfica y papelera (Drumond, et al., 2013).

II.2.1 Clasificación

Existen más de 100 000 colorantes comerciales con una producción aproximada de 700 000 – 1 000 000 toneladas por año (Gupta & Suhas, 2009). Los colorantes se clasifican según su estructura química (tintes azoicos, tintes de antraquinona, tintes de ftalina, tintes de trifenilmetilo, tintes nitrados, etc.) o por su aplicación industrial. En la Figura 3 se muestra un diagrama de clasificación de colorantes de la industria textil.

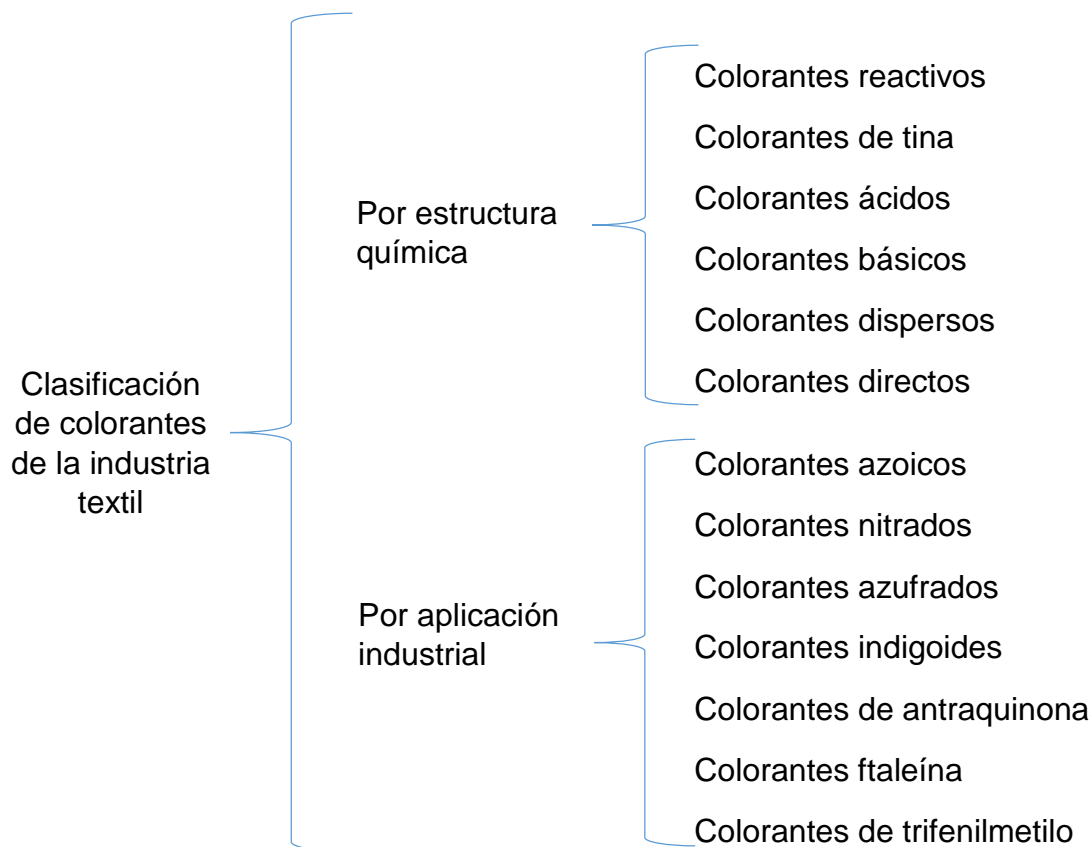


Figura 3. Diagrama de clasificación de colorantes de la industria textil (Benkhaya, Harfi, & Harfi, 2017).

II.2.2 Toxicidad y riesgos a la salud

La mayoría de las poblaciones humanas están expuestas a una variedad considerable de sustancias tóxicas. Los monitoreos biológicos han llevado a estudiar diferentes ocupaciones para explorar sus riesgos en la salud. Dönbak, Rencuzogullari, Topaktas, & Sahin, (2006) evaluaron el posible riesgo genotóxico para los trabajadores de la industria textil, quienes se exponen a una amplia variedad de agentes químicos como colorantes textiles, agentes blanqueadores, ácidos, bases y sales. En los resultados de su estudio, los autores revelan que existe un riesgo de genotoxicidad en dichos trabajadores.

También se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Brown & De Vito, 1993; Ramsay & Nguyen, 2002; Chung & Cerniglia, 1992).

También se ha reportado el efecto tóxico de efluentes textiles en hígado y testículos de ratas albinas, encontrando cambios en el contenido total de lípidos

y colesterol; lo que revela una disminución en la función testicular, además de alteraciones sobre la síntesis de proteínas sobre las células espermatozógenas. Así mismo se encontró la disminución de las proteínas en el hígado como resultado de la acción necrótica del efluente con colorantes. Dichos resultados fueron sustentados analizando los daños morfológicos observados en las células del hígado (Mathur, et al., 2003).

Además, los efectos causados por otros contaminantes en las aguas residuales textiles, como las sales provenientes del teñido; los agentes surfactantes como fenoles; disolventes clorados provenientes del lavado y la limpieza de máquinas, y la presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes (<1 mg/L para algunos colorantes) en el agua que, sin embargo, son altamente visibles, afectan seriamente la calidad estética y la transparencia de cuerpos de agua como lagos, ríos y otros, que causan daños al medio ambiente acuático, ya que disminuyen la penetración de la luz y la actividad fotosintética, causando una deficiencia de oxígeno y limitando los usos posteriores del agua, tales como la recreación, el agua potable y la irrigación (Drumond, et al., 2013).

II.2.3 Azul de metileno

El 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazationio, mostrado en la Figura 4, conocido comúnmente como azul de metileno o azul básico 9, es un tinte básico (tinte catiónico) utilizado en varias industrias para colorear sus productos finales. Es un sólido de color azul – verdoso e inodoro, altamente soluble en agua y químicamente estable bajo condiciones normales. Se sintetiza comercialmente mediante la oxidación de N, N-dimetil-fenilendiamina con dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), seguido de una mayor oxidación en presencia de N, N-dimetilanilina (NTP, 2008; Berneth, 2008).

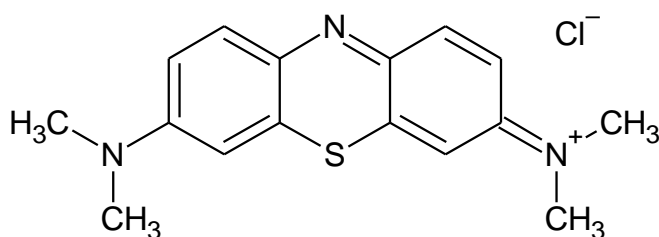


Figura 4. Molécula de azul de metileno.

Actualmente, no sólo se ocupa para teñir fibras textiles o papel, por ejemplo, en medicina se ocupa como antihemoglobinéxico, antídoto y antiséptico (O' Neil, Heckelman, Koch, & Roman, 2006; NTP, 2008), también como desinfectante y fungicida para acuarios (Schirmer, Adler, Pickhardt, & Mandelkow, 2011). En química analítica se usa como indicador redox y en biología para hacer tinciones a microorganismos (Sabnis, et al., 2009; NTP, 2008). Recientemente, el azul de metileno se ha utilizado como sonda óptica en sistemas biofísicos, como intercalador en materiales nanoporosos y en imágenes fotoelectrocrómicas.

En uso clínico, el azul de metileno se disuelve en agua estéril a una concentración de 10 mg/mL (1 %) de disolución inyectable o se administra por vía oral en cápsulas de gelatina para evitar la tinción de las membranas mucosas orales y para garantizar un suministro gastrointestinal completo (Oz , et al., 2011). Sin embargo, la exposición aguda causará un aumento de la frecuencia cardíaca, vómitos, shock, formación del cuerpo de Heinz, cianosis, ictericia, cuadriplejía y necrosis tisular en humanos (Vadivelan & Kumar, 2005).

II.2.4 Métodos cuantitativos para determinar colorantes

Como se mencionó anteriormente, los colorantes presentan los grupos cromóforos y auxócromos, que son los causantes de dar color, y debido a que estas estructuras absorben a ciertas longitudes de onda, los tintes se pueden cuantificar por medio de espectroscopía UV-VIS. Estudios previos de colorantes en aguas residuales ocupan esta técnica (Pavan, Mazzocato, & Gushikem, 2008; Lee, et al., 2009; Nassar & Geundi, 1991), a pesar de ser la técnica más usada para el análisis de éstos, no es la única.

Se ha ocupado la técnica de HPLC (cromatografía líquida de alto eficacia, por sus siglas en inglés) también para la cuantificación, aunque esta técnica es más empleada cuando se está investigando algún intermediario en algún proceso de eliminación, por ejemplo, se ocupó para determinar y cuantificar los productos de la biodegradación de colorantes azoicos por un hongo *Pleurotus ostreatus* (Zhao & Hardin, 2007).

Algunos colorantes tienen propiedades óxido-reductoras, como el azul de metileno (Figura 5), ya que puede reducirse a su parte leucoforma que es

incolora, por lo tanto, pueden analizarse por técnicas electroquímicas como voltametría o polarografía (Wopschall & Shain, 1967; Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977).

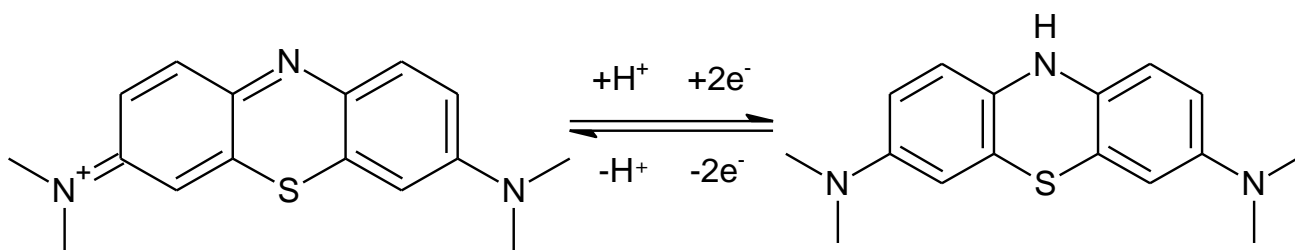


Figura 5. Reacción óxido - reducción del azul de metileno.

Industria textil

La industria textil comprende fibras naturales, sintéticas, hilados y tejidos, tiene vinculación con otras industrias productivas, como la automotriz, aeronáutica, muebles, entre otras. Se estima que más de 10 000 tintes y pigmentos diferentes se usan industrialmente y más de 700 000 toneladas de colorantes sintéticos se producen anualmente en todo el mundo (Robinson, et al., 2001).

Este sector industrial consume una cantidad sustancial de agua en sus procesos de fabricación, utilizada principalmente en las operaciones de teñido y acabado, ya que el agua se utiliza para limpiar, teñir, aplicar productos químicos auxiliares a las telas y también para enjuagar las fibras o telas tratadas (Wang, et al., 2011). El consumo específico de agua para teñir varía entre 30 y 50 litros por kg de tela, dependiendo del tipo de tinte utilizado (Kant, 2012).

El proceso de teñido se puede resumir en tres pasos generales, la preparación de la tela es el primer paso, en el cual las impurezas no deseadas se eliminan de las telas antes de teñirlas, esto se lleva a cabo limpiando con detergentes y sustancias alcalinas acuosas o aplicando enzimas. Para obtener una tela blanca que permita la producción de tonos brillantes, es esencial eliminar la materia de color natural de la tela mediante el proceso de blanqueo. Antes, el hipoclorito estaba siendo utilizado como agente de blanqueo, pero hoy

en día muchos tejidos se blanquean con peróxido de hidrógeno o ácido peracético, por dar mayor brillo con una menor destrucción del hilo en la tela y porque es menos tóxico para el ambiente, para eliminar su color natural (Liang & Wang, 2015).

El segundo paso general es el proceso del teñido, es la fase donde se aplica el color a los sustratos textiles, utilizando principalmente tintes orgánicos sintéticos, a temperaturas y presiones elevadas en algunos de los pasos. Durante esta etapa, los tintes y los ayudantes químicos, tales como surfactantes, ácidos, bases, electrolitos, agentes quelantes, aceites emulsionantes, agentes suavizantes, etc. se aplican para obtener un color uniforme con las propiedades adecuadas para el uso final del tejido. En este proceso ocurre la difusión del colorante en la fase líquida, seguida de la adsorción en la superficie exterior e interior de las fibras (Hubbe, et al., 2012).

El acabado es la última fase e implica tratamientos con compuestos químicos destinados a mejorar la calidad del tejido. Los tratamientos de prensado permanente, la impermeabilización al agua, el ablandamiento, la protección antiestática, la resistencia al suelo, la liberación de manchas y la protección microbiana/fúngica son ejemplos de tratamientos de tela aplicados en el proceso de acabado (Moore & Ausley, 2004).

II.3.1 Industria textil en México

En México la industria textil representa el 1.4 % del PIB manufacturero y representa el 10.3 % de la industria manufacturera (INEGI, 2015). Durante el 2010, de acuerdo con la Secretaría de Economía se reportaron 14 950 establecimientos del sector textil y del vestido (INEGI, 2014).

En el 2015 la industria textil generó el 2.6 % del empleo manufacturero y recibió 61.9 millones de dólares de inversión extranjera. En el mismo año gestó el 0.4 % del total exportado, generó ingresos de más de 1 300 millones de dólares para el país, donde el 61.2 % de lo exportado tuvo como destino Estados Unidos, Canadá recibió el 3.2 % y el 35.6 % fue para el resto del mundo (INEGI, 2015).

En la Tabla 3 se enlistan los principales tipos de colorantes que son utilizados en los procesos de teñido para diferentes fibras.

Tabla 3. Colorantes usados en procesos de teñido de telas (Holkar, et al., 2016).

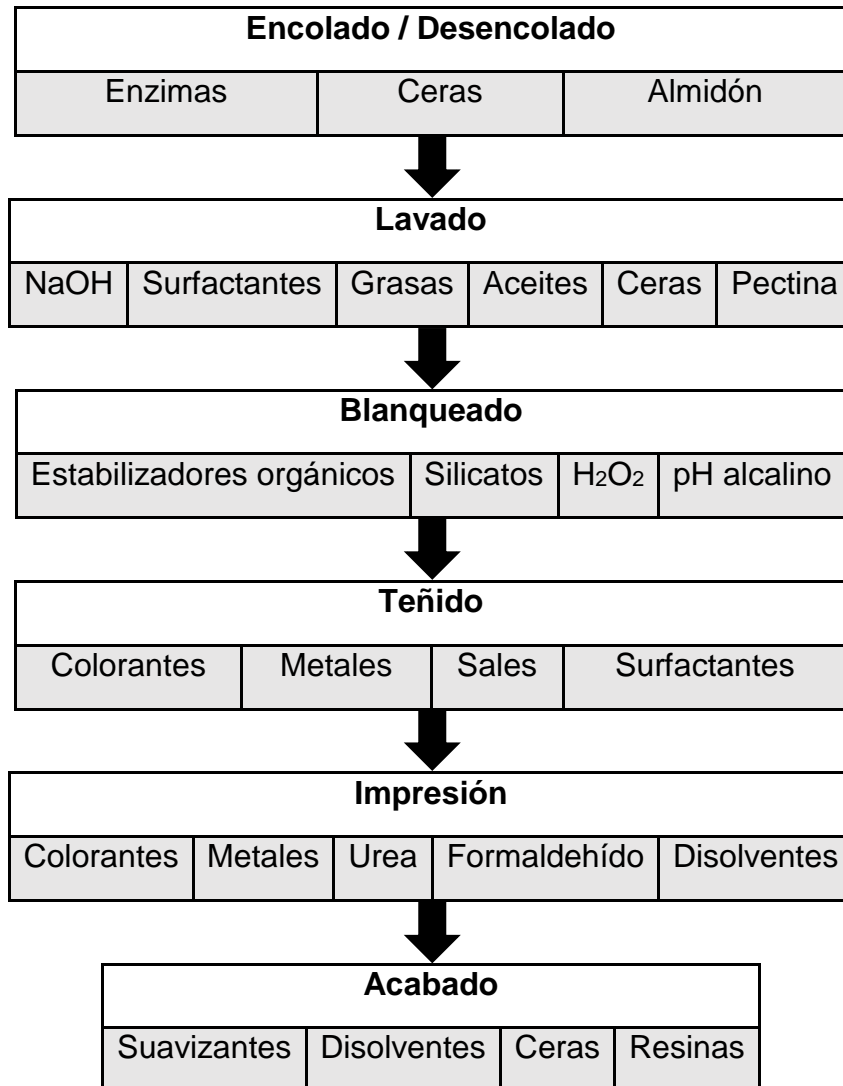
Algodón	Lana	Seda	Poliéster	Poliéster - algodón
Tintes directos		Tintes	Tintes	Tintes
Tintes reactivos	Tintes	Ácidos	Dispersos	Dispersos
Tintes de Tina	Ácidos	Tintes	Tintes	Tintes de
Tintes Azo		Directos	Azo	Tina

II.3.2 Agua residual de la industria textil

En la industria textil cada año se pierden hasta 200 000 toneladas de colorantes, debido a la ineficiencia del proceso de teñido (Ogugbue & Sawidis, 2011). Desafortunadamente, la mayoría de estos tintes escapan a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales y persisten en el ambiente debido a su alta estabilidad a la luz, temperatura, agua, detergentes, jabón y otros parámetros que deben de cumplir para poder ser utilizados. Es la segunda industria más contaminante del mundo después de la petrolera, produce el 20 % de las aguas residuales a nivel mundial y el 10 % de las emisiones de carbono en el mundo (Quiñones, 2018).

El agua residual de los efluentes dependerá de los diferentes compuestos orgánicos, productos químicos y colorantes utilizados en las etapas de procesamiento. Por lo general contienen sustancias químicas como ácidos fuertes, bases fuertes, compuestos clorados inorgánicos, compuestos orgánicos como colorantes, agentes blanqueadores, agentes dispersantes, agentes tensoactivos y jabones (Paul, Chavan, & Khambe, 2012). En la Tabla 4 se muestran algunos contaminantes que se pueden producir en las diferentes etapas del proceso textil.

Tabla 4. Algunos contaminantes generados en cada etapa del proceso textil (Holkar, et al., 2016).



Estos efluentes también se caracterizan por tener intervalos extremos en ciertos parámetros, como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), el pH, el color y la salinidad (Tabla 5).

Los colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas debido a las ineficiencias del proceso de teñido y son descargados a los efluentes, donde se pueden encontrar concentraciones mayores de 1 500 mg/L. Durante el proceso de teñido, se ha estimado que las pérdidas de colorantes al ambiente pueden alcanzar el 10 – 50 % (Drumond, et al., 2013).

Tabla 5. Carga contaminante de los efluentes procedentes de diferentes sectores de la industria textil (López & Crespi, 2015).

Parámetro	Tejido Algodón	Tejido Lana	Tejido de punto	Estampado	Lavado Lana
pH	8 - 13	5.5 - 8	5.5 - 9	7 - 10	8 - 11
DQO (mg O ₂ /L)	1 500-3 000	300-1 500	800-1 800	2 000-4 000	20 000-60 000
DBO (mg O ₂ /L)	400-1 000	100-600	250-500	500-1 500	6 000-20 000
S. Susp. (mg/L)	100-300	100-200	100-200	200-600	6 000-20 000
Volumen de agua (L/kg)	100-200	70-300	80-150	-	5-20
Color (Pt-Co/L)	400-3 000	200-1 500	200-2 000	1 000-6 000	100-200

II.3.3 Métodos de remoción de colorantes

El uso de una amplia variedad de colorantes químicos da origen a efluentes extremadamente variados en su composición, que requieren de un tratamiento de aguas muy complejo. Por lo tanto, la eliminación de color es una de las tareas más difíciles que enfrentan las plantas de tratamiento de aguas residuales de las industrias textiles, principalmente porque los tintes y los pigmentos están diseñados para resistir la biodegradación, de modo que permanecen en el ambiente durante un largo período de tiempo.

En la Figura 6 se muestran los diferentes métodos utilizados para decolorar efluentes de la industria textil.

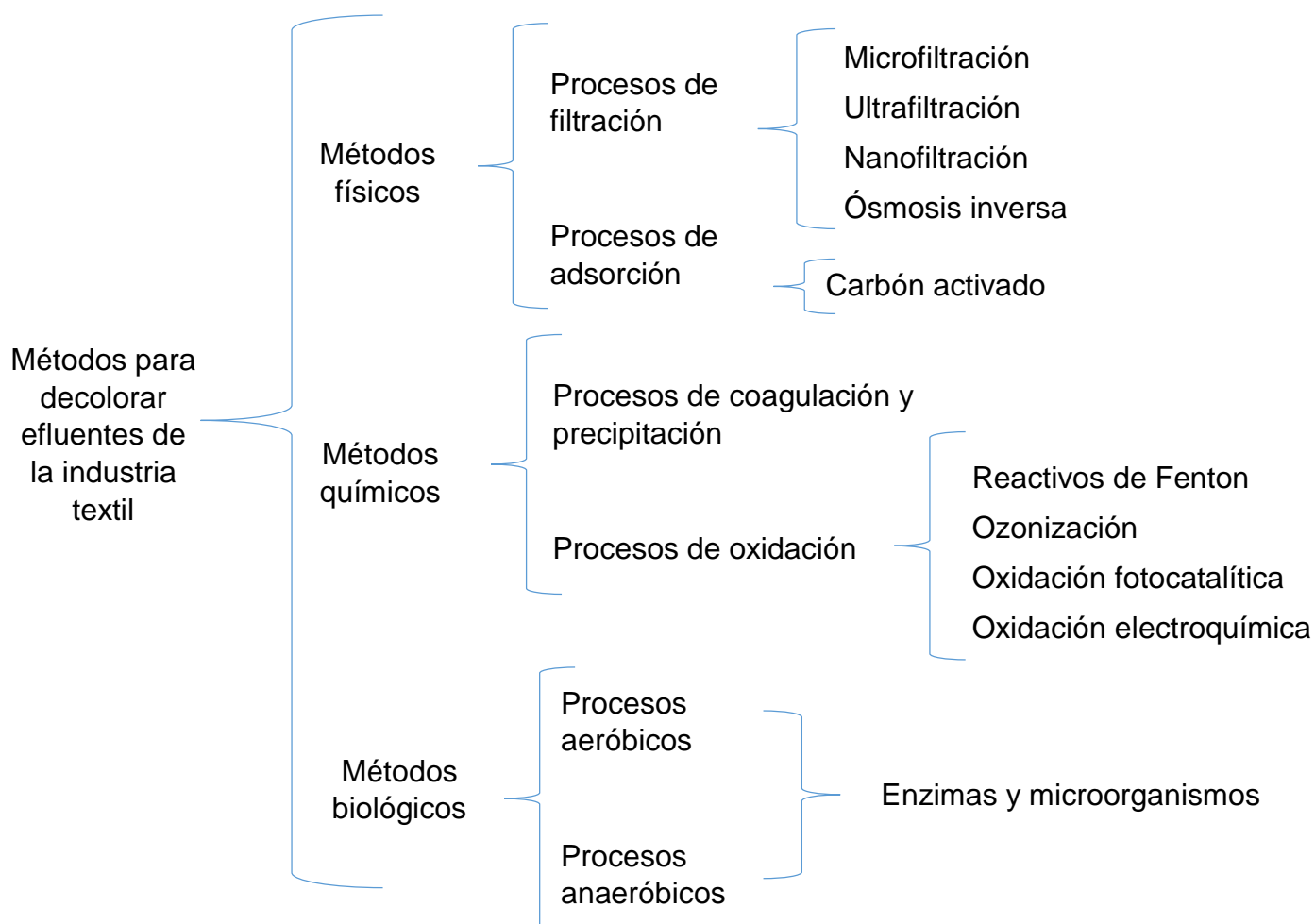


Figura 6. Diagrama de métodos empleados para decolorar efluentes de la industria textil (Holkar, et al., 2016).

II.3.3.1 Métodos físicos

Dado que inicialmente no había una legislación sobre el límite de descarga, el tratamiento del agua residual de los colorantes comenzó sólo con algunos tratamientos físicos, como la filtración de aguas residuales, se fue estudiando este proceso para la eliminación del color, la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa, sin embargo, no son de gran utilidad para el tratamiento de los efluentes debido a su gran tamaño de poro, aunque las técnicas de ultrafiltración y nanofiltración son eficaces para la eliminación de

todas las clases de colorantes, las moléculas de colorantes causan obstrucción frecuente de los poros de la membrana, haciendo los sistemas de separación de uso limitado para el tratamiento de efluentes textiles (Gupta & Suhas, 2009).

Los principales inconvenientes son las altas presiones de trabajo, el consumo de energía significativo, el alto costo de la membrana y una vida de membrana relativamente corta, que hace que su uso se limite para tratar aguas residuales de colorante.

También dentro de los procesos físicos para el tratamiento de estos efluentes se encuentra el proceso de adsorción, que ha sido ampliamente utilizado para la eliminación del color, algunos de los adsorbentes que se usan generalmente para el tratamiento de aguas residuales de colorantes son: alúmina, un gel cristalino poroso sintético, que está disponible en forma de gránulos de diferentes tamaños; sílica gel, preparado mediante coagulación del ácido silícico coloidal, que tiene gránulos porosos y no cristalinos de diferentes tamaños; zeolitas; resinas de intercambio, entre otras (Gupta & Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, 2009).

El carbón activado es el adsorbente más antiguo conocido y se elabora generalmente a partir de carbón, cáscaras de coco, lignito, madera, etc., utilizando uno de los dos métodos básicos de activación: físico y químico (Gupta & Suhas, 2009). El producto formado por cualquiera de los métodos se conoce como carbón activado y normalmente tiene una estructura muy porosa, con una gran área superficial que varía de 500 a 2 000 m²/g (Carrot, Ribeiro, & Roberts, 1991). Se ha descubierto que la adsorción sobre carbón activado no suele ser selectiva, ya que se produce a través de fuerzas de Van der Waals.

Los estudios han demostrado que los carbones activados son buenos materiales para la eliminación de diferentes tipos de tintes en general, pero el único inconveniente de ocupar este tipo de adsorbentes es el costo monetario que generan, ya que los carbones activados después de su uso se agotan y ya no son capaces de seguir adsorbiendo los tintes, por lo que se vuelve un gasto constante de materia prima (Gupta & Suhas, 2009).

II.3.3.2 Métodos químicos

Posterior a los métodos físicos, se utilizaron tratamientos secundarios, como el uso de un agente coagulante o floculante, tales como sales de aluminio (Al^{3+}), calcio (Ca^{2+}), hierro (Fe^{3+}) y otros, son factibles y logran la eliminación satisfactoria de ciertos colorantes, por ejemplo, los de dispersión, de azufre y colorantes de tina (Mishra & Bajpai, 2006; Mishra, Bajpai, & Pandey, 2006; Yue, et al., 2008), sin embargo, económicamente a veces resulta caro debido al costo de los productos químicos, pero el principal inconveniente del procedimiento es que el producto final es un lodo concentrado producido en grandes cantidades, además de esto, la eliminación es dependiente del pH (Lee, Choi, Thiruvkatachari, Shim, & Moon, 2006). Este proceso no es bueno para colorantes altamente solubles y para colorantes azo, colorantes reactivos, colorantes ácidos y básicos generalmente (Hai, Yamamoto, & Fukushi, 2007).

También, entre los métodos más comúnmente usados para procesos de decoloración están los agentes oxidantes, ya que requieren bajas cantidades y tiempos de reacción cortos. Se utilizan para degradar parcial o totalmente los colorantes (generalmente a especies de menor masa molar, tales como aldehídos, carboxilatos y sulfatos). Sin embargo, cabe señalar que el pH y los catalizadores juegan un papel importante en el proceso de oxidación. Los colorantes reactivos, ácidos, directos y complejos metálicos, que son solubles en agua, se decoloran fácilmente por hipoclorito, pero los colorantes dispersos en agua y los tintes de tinajas son resistentes a la decoloración en este proceso, aunque el uso de cloro gaseoso es una metodología de bajo costo para decolorar las aguas residuales de colorantes, su uso provoca reacciones secundarias inevitables, produciendo compuestos organoclorados, aumentando así el contenido de halógenos orgánicos adsorbibles del agua tratada y también ocasiona la liberación de metales (Gupta & Suhas, 2009).

El peróxido de hidrógeno también se usa para fabricar enzimas peroxidasas, que se utilizan para la decoloración de colorantes, sin embargo, el proceso depende del pH y produce lodo. El reactivo de Fenton también se utiliza para oxidar las aguas residuales de colorantes y es más fuerte que el peróxido de hidrógeno. En general, es eficaz en la decoloración tanto de colorantes solubles como insolubles (ácidos, reactivos, directos, colorantes complejos metálicos)

(Kim, Park, Yang, & Kim, 2004). Sin embargo, algunos colorantes como los de tina y dispersión, resultaron ser resistentes al reactivo de Fenton, pero los principales inconvenientes son que suele ser eficaz dentro de un intervalo de pH estrecho (Cheng, et al., 2004) $\text{pH} < 3.5$, implica la generación de lodos y toma un tiempo de reacción largo (Gupta & Suhas, 2009).

Otra metodología ocupada para el tratamiento de colorantes en aguas residuales es la electroquímica. La decoloración se puede conseguir, ya sea por electro-oxidación con ánodos no solubles o por electro-coagulación utilizando materiales consumibles. Varios materiales anódicos, como el hierro, el polímero conductor, un electrodo de diamante dopado con boro, etc., con diferentes condiciones experimentales, se han utilizado con éxito en la electro-degradación de los tintes (Dogan & Turkdemir, 2005). Sin embargo, los principales inconvenientes son el alto costo de la electricidad, la producción de lodos, también la contaminación de compuestos orgánicos clorados, metales pesados debido a la oxidación indirecta (Gupta & Suhas, 2009).

En general, los procesos avanzados de oxidación tienen el inconveniente de producir algunos subproductos indeseables y el proceso depende del pH. Además, dependiendo del proceso, la limitación puede variar, por ejemplo, en el proceso que implica la eliminación del color por el tratamiento UV/H₂O₂, los factores importantes que influyen en la eliminación del color son la concentración de peróxido, el tiempo de tratamiento, la intensidad de la radiación UV, el pH, el tinte y los aditivos de éste (Muruganandham & Swaminathan, 2004). Aunque los procesos avanzados de oxidación han demostrado su potencial y se encuentran técnicamente sólidos para la eliminación del color, son bastante caros, especialmente para el sector en pequeña escala de los países en desarrollo (Gupta & Suhas, 2009).

II.3.3.3 Métodos biológicos

El tratamiento biológico es la técnica más común y extendida utilizada en el tratamiento de aguas residuales de colorantes. Se ha utilizado un gran número de especies para la decoloración de diversos colorantes. La metodología ofrece ventajas considerables como ser relativamente barata, tener bajos costos de

funcionamiento y los productos finales de mineralización completa no ser tóxicos. Sin embargo, vale la pena señalar que los colorantes sintéticos no son uniformemente susceptibles a la descomposición en un proceso aeróbico convencional (Husain, 2006).

Las cepas fúngicas son capaces de decolorar los colorantes, por ejemplo, el *Phanerochaete chrysosporium*, ha sido investigado extensamente por su capacidad para decolorar una amplia gama de tintes de diversos trabajadores (Fu & Viraraghavan, 2000). Además, se han ensayado también microorganismos, como *Rhizopus oryzae*, *Cyathus bulleri*, *Coriolus versicolour*, *Funalia trogii*, *Laetiporous sulphureus*, *Streptomyces sp.*, *Trametes versicolour* y otros, para la decoloración de los tintes (Salony, Mishra, & Bisaria, 2006; Zhang, Knapp, & Tapley, 1999). Aunque los tratamientos son adecuados para algunos colorantes, la mayoría de ellos son recalcitrantes a descomposición biológica o son no transformables en condiciones aeróbicas (Pagga & Brown, 1986).

En general, los factores como la concentración de colorantes, el pH inicial y la temperatura del efluente, afectan al proceso de decoloración. Aunque esta metodología es rentable y los tratamientos biológicos son adecuados para una variedad de colorantes, los principales inconvenientes del tratamiento biológico son la baja biodegradabilidad de los tintes, menos flexibilidad en el diseño y operación, requerimientos de superficie mayores y tiempos más largos requeridos para la decoloración, lo que hace que sea incapaz de eliminar los colorantes del efluente de forma continua en fermentaciones en estado líquido (Bhattacharyya & Sarma, 2003; Robinson, et al., 2001).

Adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse sobre la superficie de un adsorbato, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. Cuando hay una penetración física de una fase en la otra, es decir, el componente es succionado hasta el seno del adsorbato, el proceso es denominado absorción y cuando ocurren los dos procesos al mismo tiempo se denomina sorción (Castellan, 1987).

Los modelos de adsorción incluyen modelos isotérmicos y cinéticos, que pueden utilizarse para describir la regulación de las propiedades de retención, liberación y adsorción o movilidad de un contaminante en un medio de adsorción; estos modelos se obtienen en el equilibrio del proceso de adsorción.

Por lo general, estas correlaciones matemáticas desempeñan un papel importante durante el análisis, el diseño operacional y la aplicación práctica de un proceso dado, y dichas correlaciones matemáticas se pueden expresar gráficamente. Los diferentes modelos existentes generalmente consideran los parámetros fisicoquímicos y termodinámicos que permiten conocer el mecanismo involucrado en la superficie del adsorbente y la afinidad del adsorbente por una variedad de adsorbentes.

II.4.1 Modelos de adsorción

La adsorción generalmente se describe a través de isotermas, es decir, la cantidad de adsorbato en el adsorbente en función de su presión (si es gas) o concentración (si es líquido) a temperatura constante. La cantidad adsorbida casi siempre se normaliza por la masa del adsorbente para permitir la comparación de diferentes materiales. Hasta la fecha, se han desarrollado 15 modelos diferentes de isotermas de adsorción (Foo & Hameed, 2010).

Se ha intentado en muchas ocasiones desarrollar ecuaciones o modelos matemáticos que se ajusten a las distintas isotermas experimentales, las ecuaciones que se usan más frecuentemente son las propuestas por Langmuir y Freundlich.

II.4.1.1. Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló originalmente para describir la adsorción de gas en fase sólida sobre carbón activado; Sin embargo, se puede aplicar en disoluciones acuosas. El modelo se basa en los siguientes supuestos: hay un número fijo de partículas visibles en la superficie del adsorbente que tiene la misma energía, la adsorción es reversible y no hay interacción de los sitios vecinos. El equilibrio se logra cuando la tasa de adsorción de las moléculas en la superficie es la misma que la tasa de desorción.

La isoterma de Langmuir muestra que la adsorción es heterogénea en la superficie, lo que indica la formación de una monocapa (Foo & Hameed, 2010).

El proceso de adsorción por medio de una reacción química, si el adsorbato es un gas, se puede representar de la siguiente manera (Castellan, 1987).



Donde:

A = es el adsorbato gaseoso

S = es un lugar desocupado sobre la superficie

AS = representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie

Por lo tanto, la constante de equilibrio puede expresarse así:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_s p} \quad (2)$$

Donde:

x_{AS} = es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie

x_s = es la fracción mol de lugares libres en la superficie

p = es la presión del gas

Es más común usar θ para x_{AS} , entonces, $x_s = (\theta - 1)$ y la ecuación podría escribirse de la siguiente manera:

$$Kp = \frac{\theta}{\theta - 1} \quad (3)$$

Reacomodando términos y cambiando la p por la c , que en este caso es la representación de la concentración molar del líquido. Para los sistemas donde la interacción es sólido – líquido. La isoterma de adsorción es representada por la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (4)$$

La cantidad de sustancia adsorbida, qE , será proporcional a θ para un adsorbente específico, de manera que $qE = b\theta$, donde b es una constante. Entonces la ecuación quedaría:

$$qE = \frac{bKc}{1 + Kc} \quad (5)$$

Al invertir la ecuación y reacomodando los términos, se obtiene la ecuación linealizada.

$$\frac{1}{qE} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (6)$$

De la ecuación anterior, si se grafica $1/qE$ en función de $1/c$, se obtendrá una línea recta con pendiente igual a $1/bK$ con ordenada al origen $1/b$.

II.4.1.2. Modelo de Freundlich

El modelo sugiere que la cantidad adsorbida es la suma de todos los sitios de adsorción (cada sitio que proporciona una energía de enlace), los sitios de unión más fuertes están ocupados, y la energía de adsorción disminuye exponencialmente hasta que finaliza el proceso de adsorción. Es un modelo ampliamente utilizado para sistemas heterogéneos, especialmente para compuestos orgánicos o especies que interactúan con el carbón activado.

La isoterma de Freundlich es la primera relación conocida que describe el modelo de adsorción no ideal y reversible, que no se limita a la formación de una monocapa en la superficie y también se aplica a las multicapas (Foo & Hameed, 2010; Castellan, 1987).

Este modelo es representado por la siguiente ecuación:

$$m = K_f c^{1/n} \quad (7)$$

Donde

K_f = es la constante de Freundlich

$1/n$ = es el exponente de Freundlich, que se pueden obtener por medio de la ecuación lineal

m = es la masa adsorbida de soluto por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

c = concentración del adsorbato en disolución al equilibrio (mg/L)

Algunos autores sustituyen m por qE (Foo & Hameed, 2010). Al aplicar el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación se obtiene la ecuación linealizada y es expresada de la siguiente manera:

$$\log qE = \log K_f + \frac{1}{n} \log c \quad (8)$$

Si se grafica el $\log qE$ en función de $\log c$, se obtiene una línea recta con pendiente $1/n$ y ordenada al origen $\log K_f$.

II.4.2 Factores que afectan la adsorción

II.4.2.1. Efecto del pH de la disolución

El pH de la disolución es un parámetro importante que afecta la capacidad de adsorción de los adsorbentes porque afecta la carga superficial y puede cambiar los grupos funcionales del adsorbente, así como la capacidad de ionización del adsorbato. Además, la capacidad de adsorción también depende del tipo de adsorbato y adsorbente. En general, la adsorción de colorantes aniónicos aumenta en el intervalo de pH ácido (0–7) y disminuye en el intervalo de pH básico (7–14). Al contrario de esto, la adsorción de colorantes catiónicos disminuye en el intervalo de pH ácido y aumenta en el intervalo de pH básico (Cai, et al., 2009). Esto se debe a que el número de sitios con carga positiva disminuyó en el intervalo de pH básico debido a la aparición de sitios con carga negativa, que resultan en un aumento en la adsorción de los colorantes catiónicos.

Se puede observar en la literatura que la adsorción de los metales pesados progresa de pH ácido a neutro y disminuye de pH neutro a básico, esto se debe a la abundancia de iones H^+ a pH ácido que compiten con los iones metálicos cargados positivamente por los sitios de adsorción, pero a medida que aumenta el pH de la disolución, la competencia entre los iones H^+ y los iones metálicos disminuye y se produce la complejación del metal en la superficie del adsorbente,

lo que resulta en un aumento en el intervalo de pH de adsorción desde ácido a neutro. A un pH > 7, las interacciones químicas se producen entre los iones metálicos y los iones OH⁻ presentes en la disolución, lo que resulta en la hidrólisis de los cationes metálicos y, por lo tanto, conduce a una disminución en la capacidad de adsorción (Rozada, et al., 2008).

II.4.2.2. Efecto del tiempo de contacto

El tiempo de contacto es un parámetro importante para determinar el tiempo de equilibrio y la cinética del proceso de adsorción. Es bien sabido que la capacidad de adsorción del adsorbente aumenta inicialmente con un aumento en el tiempo de contacto debido a la presencia de sitios de adsorción activos fácilmente disponibles en la superficie del adsorbente (Yang, et al., 2010). Pero a medida que los sitios adsorbentes se agotan, la tasa de adsorción se hace lenta y ahora controla la difusión. Finalmente, se alcanza el equilibrio y no se produce adsorción, ya que la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción (Devi & Saroha, 2017).

II.4.2.3. Efecto de la dosis de adsorbente

El efecto de la dosis de adsorbente en el proceso de adsorción se describe ampliamente en la literatura. El porcentaje de eliminación del contaminante aumenta al haber una mayor dosis de adsorbente debido al aumento de sitios disponibles para la adsorción de los contaminantes en la superficie del adsorbente, lo que implica una alta eficiencia de eliminación. En algunos casos se encontró que la capacidad de adsorción estaba correlacionada negativamente con la dosis de adsorbente, es decir, la capacidad de adsorción del adsorbente disminuyó a altas dosis de éste debido a la insaturación de los sitios activos del adsorbente, lo que resulta en una menor capacidad de adsorción. Otra razón podría deberse a la superposición de los sitios de adsorción como consecuencia de la sobrecarga de las partículas adsorbentes. Estas agregaciones disminuyen el área de superficie total del adsorbente y aumentan la longitud de la trayectoria de difusión (Merrikhpour & Jalali, 2012).

II.4.2.4. Efecto de la concentración inicial de contaminantes

La concentración inicial de contaminantes es un parámetro importante, ya que el mecanismo de captación del analito depende principalmente de la concentración inicial de contaminantes. Se informa en la literatura que la capacidad de adsorción del adsorbente aumenta con un incremento en la concentración de contaminante inicial debido al desarrollo de un gradiente de concentración y la superación de la resistencia de transferencia de masa (Yang, et al., 2010). Sin embargo, la eficiencia de eliminación del contaminante disminuyó con un aumento en la concentración inicial de éste.

A menor concentración de contaminantes, se dispone de suficientes sitios de adsorción de alta energía, lo que resulta en una alta capacidad de adsorción, mientras que, con el aumento de las concentraciones iniciales de contaminantes, los sitios de adsorción de alta energía se saturaron y quedaron más contaminantes, sin adsorber en la disolución debido a la saturación de los sitios de unión. Esto indica que los sitios energéticamente menos favorables se involucran al aumentar la concentración de iones en una disolución acuosa, aunque conduce a una disminución en la eficiencia de remoción (Devi & Saroha, 2017).

II.4.2.5. Efecto de la temperatura

La temperatura también se considera un factor importante, ya que afecta el proceso de adsorción en la interfaz líquido-sólido. En el caso de los colorantes, la temperatura afecta la movilidad y solubilidad de los colorantes. Varios investigadores han observado que la capacidad de adsorción del colorante aumentó al incrementar la temperatura (Chen, et al., 2012). Esto se debe al aumento en la velocidad de difusión de las moléculas adsorbidas a través de la capa límite externa a los poros internos del adsorbente debido a la disminución de la viscosidad de la disolución.

Además, el aumento de la temperatura puede provocar el efecto de hinchamiento en la estructura interna del adsorbente, lo que facilita la entrada de grandes moléculas, logrando un aumento en la capacidad de adsorción (Attallah, Ahmed, & Hamed, 2013).

II.4.2.6. Efecto de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación es un parámetro importante en los fenómenos de adsorción, ya que influye en gran medida en la distribución del adsorbente en la disolución y la formación de la capa límite externa. Golder, Samanta, & Ray, (2006) investigaron el efecto de la velocidad de agitación en el proceso de adsorción de rojo Congo, usando lodos de metales electrocoagulados como adsorbente, variando la velocidad de agitación se encontró que la capacidad de adsorción del adsorbente aumentaba con un incremento de la agitación cuando ésta aumentaba de 100 a 200 rpm, porque el aumento de la velocidad de agitación reduce la formación de la capa límite alrededor de la superficie del adsorbente y por lo tanto aumenta la capacidad de adsorción del adsorbente. Sin embargo, el aumento adicional en la velocidad de agitación, causa una disminución en la capacidad de adsorción debido a la desorción de contaminantes en el equilibrio. Se observó que la variación en la velocidad de agitación afecta la cinética de adsorción, así como la capacidad de adsorción.

Capítulo III

Metodología

III.1 Reactivos

- ❖ Ácido acético glacial, J. T. Baker
- ❖ Ácido bórico, J. T. Baker; pureza 99.8 %
- ❖ Ácido clorhídrico, J.T. Baker; disolución al 38 %
- ❖ Ácido fosfórico, J. T. Baker; disolución al 85 %
- ❖ Azul de metileno, grado analítico.
- ❖ Biftalato de potasio, Merck; pureza 99.8 %
- ❖ Cloruro de potasio, Mallinckrodt; pureza >99 %
- ❖ Fosfato dibásico de sodio, Sigma – Aldrich; pureza >99 %
- ❖ Fosfato monobásico de sodio, Sigma – Aldrich; pureza >99 %
- ❖ Hidróxido de sodio en lentejas, J.T. Baker; pureza 98 %
- ❖ Nitrógeno, Praxair 5.0 Ultra Alta Pureza

III.2 Escoria

La escoria proviene de la producción de hierro y acero en alto horno, fabricada en la industria minera Nardo.

III.3 Equipo y material

- ❖ Agitador axial, Fisher Scientific; modelo TCLP
- ❖ Balanza analítica, Ohaus; modelo E1114
- ❖ Equipo para determinar el área superficial, Bel Japan Minisorp II
- ❖ Equipo de preparación de muestra (área superficial) Bel prep II vac
- ❖ Centrifuga, Labnet Hermle; modelo Z200A
- ❖ Espectrofotómetro UV-VIS, Milton Roy; Spectronic 21D
- ❖ ICP-OES, Agilent Technologies; modelo 5100
- ❖ Material de vidrio

- ❖ Micropipeta, Labmate pro 100 – 1 000 μL
- ❖ Micropipeta, Socorex 5 – 50 μL
- ❖ Molino, Mixe/Mill; Spex 8000
- ❖ Multiagitador, Lab-Line; modelo LR191314
- ❖ Parrilla de calentamiento y agitación
- ❖ Polarógrafo, EG & G; modelo 174A con graficador RE0074
- ❖ Potenciómetro, Metrohm; modelo 620
- ❖ Zeta meter, modelo 3.0+

III.4 Preparación de disoluciones

III.4.1 Disoluciones de NaOH

II.4.1.1. NaOH 0.1 M

Se pesaron 1.083 g de NaOH y se disolvieron con la cantidad mínima necesaria de agua destilada en un vaso de precipitados de 50 mL, posteriormente se trasvasó cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 mL y se llevó al aforo con agua destilada.

II.4.1.2. NaOH 0.05 M

Se tomaron 50 mL de la disolución 0.1 M de NaOH y se entregaron en un matraz volumétrico de 100 mL llevándose al aforo con agua destilada.

III.4.2 Disoluciones de HCl

II.4.2.1. HCl 1 M

Se tomaron 20 mL de HCl al 38 % y se entregaron a un matraz volumétrico de 250 mL, llevándose al aforo con agua destilada.

II.4.2.2. HCl 0.1 M

Se tomaron 2 mL de HCl al 38 % y se agregaron a un matraz volumétrico de 250 mL, posteriormente se llevó al aforo con agua destilada.

II.4.2.3. HCl 0.05 M

Se tomaron 50 mL de la disolución 0.1 M de HCl y se colocaron en un matraz volumétrico de 100 mL completando el volumen con agua destilada.

III.4.3 Disolución Buffer Britton – Robinson

Se pesaron 0.51 g de H_3BO_3 , 1 g de NaOH y 1.864 g de KCl, se disolvieron con la cantidad mínima necesaria de agua destilada en un vaso de precipitados, transfiriendo cuantitativamente a un matraz volumétrico de 250 mL, posteriormente se agregó 1 mL de CH_3COOH 8.25 M y 1 mL de H_3PO_4 8.25 M, se llevó al aforo con agua destilada y se verificó el valor de pH final del buffer (7.9) (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977).

III.4.3.1 Disoluciones madre de CH_3COOH y H_3PO_4

En un matraz volumétrico de 10 mL se entregaron 4.72 mL de CH_3COOH concentrado (17.48 M); en otro matraz volumétrico de 10 mL se añadió 5.65 mL de H_3PO_4 concentrado (14.6 M), ambos matraces se llevaron al aforo con agua destilada.

III.4.4 Disoluciones de azul de metileno

III.4.4.1 Disolución madre de azul de metileno 4.62×10^{-2} M

Se pesaron 0.3696 g de azul de metileno y se transfirieron a un matraz volumétrico de 25 mL, después se llevó al aforo con agua destilada.

III.4.4.2 Disolución madre de azul de metileno 6.25×10^{-3} M

Se pesaron 0.1013 g de azul de metileno y se agregaron a un matraz volumétrico de 50 mL, completando al aforo con agua destilada.

III.4.4.3 Disoluciones stock

Una vez obtenida la disolución madre de azul de metileno 6.25×10^{-3} M se realizaron diluciones sucesivas 1:10 para obtener las concentraciones de 6.25×10^{-4} , 6.25×10^{-5} y 6.25×10^{-6} M.

III.4.4.4 Disoluciones de azul de metileno para la curva de calibración

Las disoluciones de azul de metileno que se emplearon para realizar la curva de calibración se obtuvieron mediante diluciones a partir de la disolución stock 6.25×10^{-4} M, tomando las respectivas alícuotas presentadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Disoluciones de azul de metileno para la curva de calibración.

Alícuota	Matraz	Concentración (M)
200 μ L	5 mL	2.5×10^{-5} M
150 μ L	5 mL	1.9×10^{-5} M
100 μ L	5 mL	1.3×10^{-5} M
150 μ L	10 mL	9.4×10^{-6} M
50 μ L	5 mL	6.3×10^{-6} M
50 μ L	10 mL	3.1×10^{-6} M
55 μ L	25 mL	1.4×10^{-7} M

En la Figura 7 se muestra una secuencia completa de la investigación llevada a cabo.

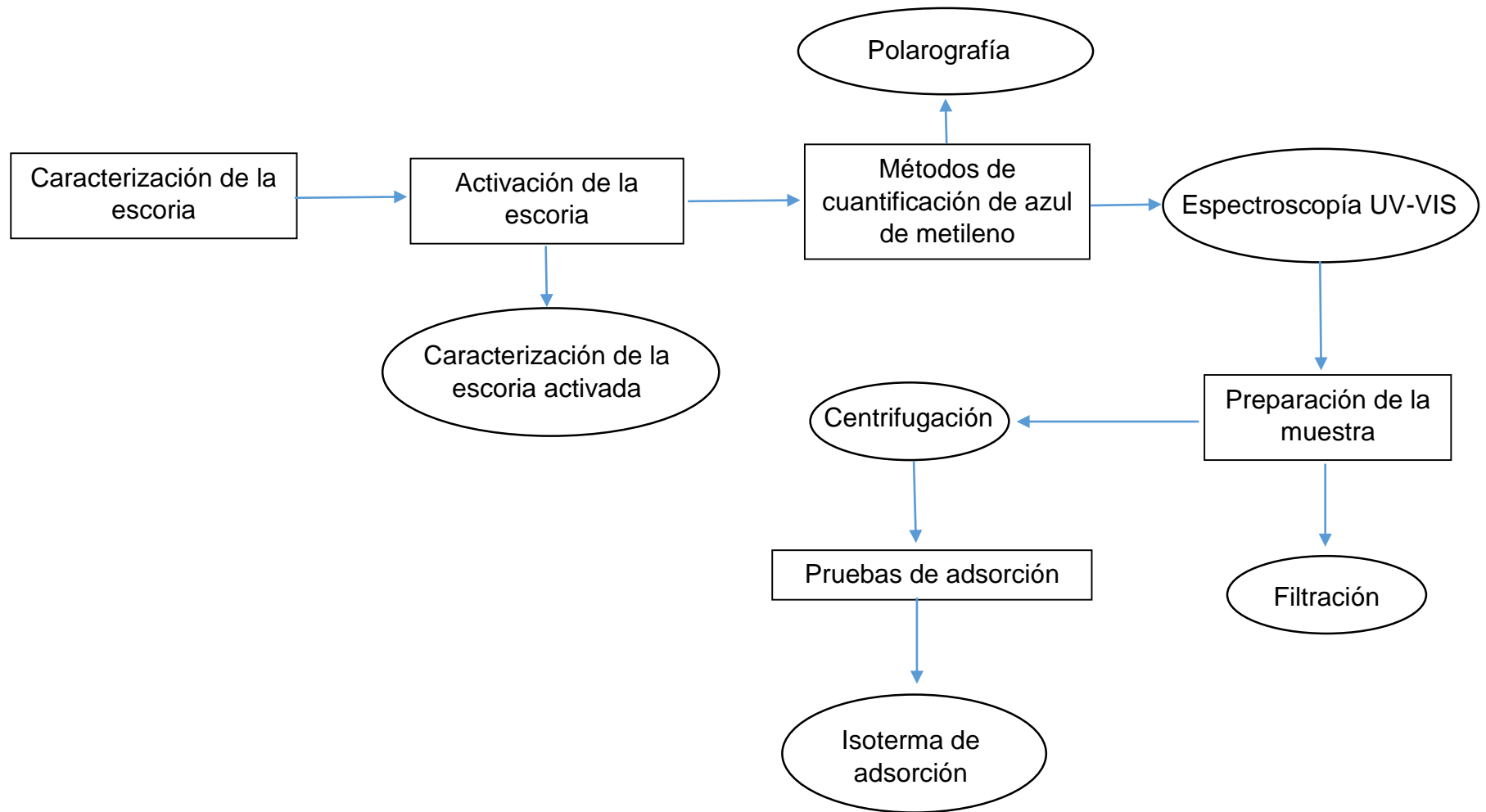


Figura 7. Diagrama de flujo de la metodología.

III.5 Caracterización de la escoria

La caracterización de la escoria nos da información acerca de las propiedades que posee este material, tales como su composición química y física (área superficial y carga superficial). La importancia de realizar la caracterización radica en la determinación de las especies químicas que pueden estar involucradas en el proceso de remoción, así como también la obtención de información sobre el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la adsorción del colorante.

III.5.1 Caracterización por ICP-OES

El análisis por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) se realizó para conocer los elementos que conforman la escoria y que pudieran ser liberados por lixiviación.

Para el análisis de la escoria es necesario realizar pruebas de lixiviación y digestión parcial, las cuales permiten determinar la composición química de la misma. En la Tabla 7 se muestran las condiciones instrumentales a las que se llevó a cabo el análisis por ICP-OES.

Tabla 7. Condiciones experimentales del análisis por ICP-OES.

ICP-OES	Agilent 5100
Flujo de plasma	12 L/min
Flujo de nebulizador	0.7 L/min
Potencia de RF	1.2 kW
Nebulizador	Concéntrico
Velocidad de la bomba	12 rpm
Detector	Óptico
Antorcha	Axial
Estándar	QCS-26

El material de referencia certificado (MRC) que se empleó para los análisis por ICP-OES fue: QCS-26 *Quality Control Standard*, 100 µg/mL en 4 % HNO₃ + Tr HF; High-Purity standards, lote: 1700926. En la Tabla 8 se muestran las longitudes de onda a las que se analizó cada elemento por ICP-OES y sus respectivas concentraciones en el estándar.

Tabla 8. Concentraciones de los elementos en el estándar QCS-26 y sus longitudes de onda para el análisis por ICP-OES.

Elemento	Concentración (µg/mL)	Longitud de onda λ (nm)
Al	100	396.152
As	100	188.98 / 193.696
Ba	100	233.527
Ca	100	317.933
Cr	100	267.716
Cu	100	324.754 / 327.395
Fe	100	238.204
K	1 000	766.491
Mg	100	279.078 / 279.553
Ni	100	216.555
Pb	100	220.353
Sb	100	206.834 / 206.834
Ti	100	334.941 / 336.122
V	100	292.401
Zn	100	213.857

III.5.1.1 Pruebas de lixiviación a pH = 5 y pH = 7

Pruebas de lixiviación a pH = 5: se pesaron aproximadamente 7 g de escoria, los cuales se añadieron a 140 mL de buffer a pH = 5 preparado con ácido acético/acetato y se dejaron agitando durante 18 horas en un agitador axial.

Pruebas de lixiviación a pH = 7: se pesaron aproximadamente 7 g de escoria y se pusieron en contacto con 140 mL de agua desionizada a pH = 7. Las muestras se dejaron agitando durante 18 horas en un agitador axial.

Después de transcurrido el tiempo de agitación, ambas muestras se dejaron sedimentar y se filtraron con jeringas de ultrafiltración con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm , posteriormente se tomaron 60 mL de cada filtrado y se analizaron por ICP-OES siguiendo el método EPA 6010 C (U.S. EPA, 1997).

III.5.1.2 Digestión parcial

Para la digestión parcial se realizó un análisis por duplicado, donde se pesaron aproximadamente 0.2 g de escoria para cada ensayo y se dejaron en predigestión por 18 horas en 10 mL de HNO_3 concentrado a temperatura y presión ambiente. Una vez terminada la predigestión, las muestras se colocaron en un horno de microondas, siguiendo el método de la EPA 3051 A, con una rampa de calentamiento a 176 °C por 15 minutos (U.S. EPA, 2007). Cuando alcanzaron la temperatura ambiente se filtraron por gravedad en matraces volumétricos de 25 mL, llevando al aforo con HNO_3 diluido al 10 %, posteriormente se analizaron en el ICP-OES, con base en el método de la EPA 6010 C (U.S. EPA, 1997), en el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química.

III.5.2 Determinación del área superficial

El área superficial es una propiedad relevante en los materiales adsorbentes, ya que está directamente relacionada con la interacción de estos materiales con su entorno. Esta propiedad se determinó en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies del Instituto de Materiales con ayuda de un equipo Bel mediante la técnica de adsorción – desorción de N_2 , para ello se pesaron cantidades exactas de escoria y se mantuvieron en un tratamiento de limpieza y activación bajo un flujo de N_2 a 200 °C y 10^{-2} kPa por 24 horas. Después del tratamiento de activación se determinó el área superficial por adsorción de N_2 a 77 K (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938; ISO 9277, 2010; US Patente nº 6.595.036, 2015).

III.5.3 Caracterización de la carga superficial

La carga superficial de un material permite predecir el tipo de interacciones electrostáticas que tendrá dicho material con otras partículas cargadas eléctricamente. El estudio de caracterización se llevó a cabo a diferentes valores de pH, lo cual permitió observar la carga superficial de las partículas de escoria en función del pH del medio.

El análisis consistió en pesar aproximadamente 100 mg de escoria, los cuales se mezclaron con 500 mL de agua destilada, después se tomaron alícuotas de alrededor de 50 a 60 mL (para tener en total 7 muestras), cada una se llevó a un valor de pH de: 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11, ajustando con NaOH o HCl (0.1 y 0.05 M) según fuera necesario, estas muestras se dejaban agitando durante 2 horas. Una vez que el valor de pH se estabilizó, se colocó una porción de cada muestra en la celda del equipo Zeta-Meter para ser medidas.

III.6 Activación de la escoria

La activación de los materiales adsorbentes es necesaria para generar la mayor cantidad de estructuras porosas posibles, lo cual afectará de forma benéfica a su carácter adsorbente. La activación consistió en pesar 41.0498 g de escoria, los cuales se colocaron en un vaso de precipitados de 250 mL con 100 mL de HCl 1 M, la suspensión se dejó en agitación durante 24 horas, después se filtró la escoria en un embudo de vidrio con papel filtro, la escoria filtrada se volvió a poner en disolución con 100 mL de HCl 1 M y se volvió a agitar durante otras 24 horas (Gupta, Ali, Suhas, & Mohan, 2003; Gupta, Srivastava, & Mohan, 1997).

Transcurrido ese tiempo, se filtró la escoria y se lavó con agua destilada, finalmente se colocó en la estufa a 45 °C por 18 horas aproximadamente.

III.6.1 Caracterización de la escoria activada

Al activar la escoria, ésta adquirió características distintas a las ya estudiadas, por lo que era necesario una nueva caracterización, ésta se llevó a cabo mediante una valoración ácido – base con hidróxido de sodio. Para la titulación de la escoria

se pesaron 50 mg de ésta y se colocaron en un vaso de precipitados con 25 mL de agua destilada, posteriormente se valoró con la disolución de 0.1 M de NaOH.

Para conocer qué especies químicas se habían liberado durante la activación se analizó el lixiviado generado durante el proceso de la activación.

III.6.2 Caracterización del lixiviado proveniente del proceso de activación

Se realizó una titulación al lixiviado, la cual consistió en colocar 5 mL de lixiviado en un vaso de precipitados con 35 mL de agua destilada, posteriormente se tituló con NaOH 0.1 M mientras se monitoreaba el potencial redox, la conductividad y el pH del sistema.

III.6.3 Carga superficial de la escoria activada en función del pH del medio

Este estudio se realizó a diferentes valores de pH con el objetivo de observar la carga superficial que presentan las partículas después de ser activadas en medio ácido. Para ello se pesaron aproximadamente 100 mg de escoria activada y se mezclaron en 500 mL de agua destilada, después se tomaron alícuotas de alrededor de 50 a 60 mL (para tener en total 7 muestras), a las que se les impusieron distintos valores de pH (5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11), el pH se ajustó con NaOH o HCl (0.1 y 0.05 M), según fuera necesario para cada muestra. Cada una se agitó durante 2 horas. Una vez que el valor de pH de cada muestra se estabilizó, una porción de cada una se colocó en la celda del equipo Zeta-Meter para ser medida.

III.7 Métodos para la determinación cuantitativa del azul de metileno

Con el fin de conocer la cantidad de colorante que se está removiendo con la escoria, fue necesario realizar un análisis cuantitativo de la cantidad de azul de metileno presente antes del proceso de adsorción (sin escoria) y después del proceso de adsorción (con escoria). Este análisis cuantitativo se realizó empleando dos técnicas analíticas, polarografía y espectroscopía UV-VIS.

III.7.1 Determinación cuantitativa por polarografía

Debido a que el azul de metileno tiene propiedades óxido - reductoras, es posible cuantificarlo por un análisis electroquímico ocupando polarografía clásica. Esta técnica analítica es una subclase de voltamperometría, donde el electrodo de trabajo es un electrodo de gota de mercurio y se realiza un barrido de potencial lineal.

Con base en la ecuación de Ilkovic:

$$i_d = 70\,600nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (9)$$

Donde:

n = número de electrones intercambiados

D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

m = flujo másico de mercurio (g s^{-1})

t = tiempo de vida de cada gota (s)

C = concentración de la especie electroactiva al bulbo (mol cm^{-3})

70 600 = constante de Ilkovic ($\text{C mol}^{-1} \text{cm}^2 \text{g}^{-2/3}$)

Se puede relacionar la intensidad de corriente en función de la concentración de azul de metileno, por lo que con un análisis polarográfico es posible monitorear la concentración de azul de metileno.

III.7.1.1 Polarograma del azul de metileno

La señal del azul de metileno en polarografía se observa aproximadamente a -0.250 V con respecto al electrodo de calomel, con un electrolito soporte de buffer Britton – Robinson 0.1 M a pH 7.9 y KCl 0.1 M (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977; Mongay & Cerda, 1974).

Las condiciones experimentales en la realización del análisis polarográfico se mencionan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones experimentales para medir el azul de metileno en polarografía.

Barrido de potencial	Catódico
Electrodo de referencia	Ag AgCl
Electrodo auxiliar	Pt
Potencial inicial	50 mV
Velocidad de barrido	10 mV/s
Tiempo de goteo	1 s
Ventana de potencial	1.5 V
Sensibilidad	μA
Técnica	Clásica

III.7.1.2 Curva de calibración

La cuantificación de colorante se realizó mediante la relación de intensidad de corriente y la concentración, para corroborar la linealidad entre la corriente registrada y la concentración se realizó una curva de calibración de 2×10^{-4} a 1.5×10^{-3} M.

Para realizar las lecturas de la curva se colocaron 20 mL de electrolito soporte (buffer Britton – Robinson 0.1 M a pH 7.9 con KCl 0.1 M) en un vaso de precipitados de 25 mL, al cual se agregaron 100 μL de azul de metileno 4.62×10^{-2} M, posteriormente se burbujeaba la disolución con N_2 durante aproximadamente 5 minutos, después se montaba el sistema en el equipo y se analizaba la muestra, luego se agregaba otra alícuota de 100 μL al vaso de precipitados y después de haber burbujeado N_2 por 5 minutos se analizaba la muestra, y así sucesivamente hasta haber añadido un total de 700 μL .

III.7.2 Determinación cuantitativa por espectroscopía UV-VIS

Como se mencionó anteriormente, el azul de metileno absorbe radiación electromagnética a cierta longitud de onda debido a los grupos cromóforos que posee; siguiendo la ley de Lambert & Beer:

$$\text{Absorbancia} = \epsilon bc \quad (10)$$

Donde:

ϵ = coeficiente de absortividad molar ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)

b = longitud de la celda (cm)

c = concentración (M)

Se puede relacionar la absorbancia en función de la concentración de azul de metileno, por lo que con un análisis UV-VIS es posible determinar la concentración de azul de metileno.

Todas las muestras de azul de metileno que se midieron por espectroscopía UV-VIS se analizaron en un espectrofotómetro Spectronic 21D, con una lámpara de tungsteno y celdas de borosilicato.

III.7.2.1 Espectro de absorción del azul de metileno

Para identificar la longitud de onda a la cual el colorante tiene su máximo de absorción, fue necesario realizar un barrido de longitudes de onda, por lo tanto, se realizó un barrido de 600 a 700 nm, que se encuentra dentro del intervalo del visible. Para obtener el espectro de absorción se tomó una alícuota de 1 mL de una disolución de colorante 6.25×10^{-5} M y se colocó en un matraz volumétrico de 5 mL, completando al aforo con agua destilada, posteriormente se colocaron aprox. 3 mL de esta disolución en la celda de borosilicato para realizar la lectura en el espectrofotómetro.

III.7.2.2 Estabilidad del Azul de metileno en función del pH y del tiempo

Se decidió estudiar la estabilidad del colorante en función del pH y del tiempo, con el fin de corroborar que la ausencia de colorante en los experimentos de remoción fuera debida a los mecanismos de adsorción involucrados y no a la degradación del colorante a esas condiciones de pH o por alguna descomposición al estar en contacto con el ambiente en ese periodo del tiempo.

Para el experimento de estabilidad en función del pH se prepararon 3 disoluciones de 20 mL de agua destilada, a las cuales se les ajustó el pH a 4, 7 y 10, el valor de pH se ajustó con NaOH o HCl (0.1 y 0.05 M) según fuera necesario. Posteriormente se tomaron alícuotas de 350 μL de la disolución de colorante $6.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ y se colocaron en 3 matraces volumétricos de 5 mL, llevándose al aforo con el agua destilada previamente ajustada a pH 4, 7 y 10, después se realizó un barrido de longitud de onda para cada muestra.

Por otro lado, el experimento de estabilidad del colorante en función del tiempo consistió en estar monitoreando en el espectrofotómetro alícuotas de 3 mL de la disolución $6.25 \times 10^{-6} \text{ M}$ de azul de metileno en función del tiempo.

III.7.2.3 Curva de calibración

Para poder determinar la concentración de azul de metileno es necesario corroborar primero la linealidad entre la absorbancia y la concentración, para ello se trazó una curva de calibración desde 2.5×10^{-5} hasta $1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$, midiendo la absorbancia de cada disolución a 670 nm.

III.7.2.4 Interferencia de la escoria en UV-VIS

La escoria puede reflejar o impedir el flujo de radiación electromagnética en el equipo de UV-VIS, por lo que se realizó un estudio para determinar qué tanto afecta su presencia en las celdas al realizar las lecturas de adsorción.

Para este experimento se realizaron dos pruebas, la primera consistió en agregar con la punta de una espátula una pequeña cantidad de escoria en un tubo de ensayo con agua destilada, posteriormente el tubo se agitó unos segundos y se dejó sedimentar durante 30 minutos, una vez ya sedimentada, se midió una alícuota en el espectrofotómetro.

Después se realizó la segunda prueba para ver la influencia de una cantidad grande de escoria, por lo tanto, se tomó con la punta de la espátula una cantidad de escoria mayor a la de la primera prueba, posteriormente se agitó y se tomó una alícuota sin dejar sedimentar para ser analizada por UV-VIS.

III.8 Preparación de la muestra para espectroscopía UV-VIS

Durante el análisis por polarografía, las señales obtenidas no sólo están controladas por difusión, sino que también están involucrados fenómenos de adsorción al electrodo, lo que implica que las señales no son tan limpias y repetibles, dificultando la cuantificación del azul de metileno, por otro lado, en la técnica de espectroscopía UV-VIS, el azul de metileno no presenta ningún inconveniente en su análisis, por lo consiguiente, se decidió monitorear la concentración del colorante por esta técnica.

Para llevar a cabo la cuantificación del colorante después de haber realizado las pruebas de adsorción, fue necesario remover la escoria de la suspensión, ya que al ser un material sólido afecta en la medición por espectroscopía UV-VIS.

III.8.1 Eliminación de escoria mediante filtración

Para analizar las muestras de los experimentos de remoción era necesario filtrar cada muestra. Debido a la naturaleza de los materiales empleados para la filtración era necesario demostrar que la adsorción del colorante observada hasta el momento no se debía a estos materiales de filtración (papel filtro, fibra de vidrio y embudo tipo Hirsch).

Se realizaron 2 experimentos para descartar la adsorción de los materiales de filtración. El primer experimento consistió en colocar alícuotas de 100, 200, 300, 600 y 800 μL de la disolución $6.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ de azul de metileno en vasos de

precipitados de 25 mL, a los cuales se les agregó agua destilada hasta completar un volumen de 25 mL. Posteriormente se filtró cada disolución con cada material de filtración, realizando 3 series (una por cada material), a cada filtrado recuperado de cada serie se le determinó la absorbancia y se comparó con respecto a la absorbancia inicial.

En el segundo experimento también se realizaron 3 series (una por cada material), éste consistió en colocar 800 μL de la disolución 6.25×10^{-4} M de azul de metileno en un vaso de precipitados de 25 mL, completando el volumen con agua destilada, pero en este caso la filtración se realizó de 5 en 5 mL, al filtrado recuperado de cada adición se le determinaba la absorbancia con el fin de determinar la saturación del material de filtración.

III.8.2 Eliminación de escoria mediante centrifugación

Otra manera de preparar las muestras para ser analizadas por UV-VIS, evitando la interferencia de adsorción de material de filtración es la centrifugación, por lo que se realizaron pruebas con esta técnica colocando la escoria en agua y colorante.

La primera prueba consistió en pesar 10, 20, 40, 80, 150 y 300 mg de escoria en tubos Falcon de 50 mL, a los cuales se les agregó 10 mL de agua destilada y se taparon para ser colocados en la centrifuga a 5 000 rpm durante 10 min. Después de haber centrifugado las muestras se tomaron alícuotas de cada una y se colocaron en las celdas para ser medidas por UV-VIS.

Para la segunda prueba se colocaron aproximadamente 150 y 50 mg de escoria en tubos Falcon de 50 mL, se les agregó una alícuota de 125 μL de la disolución 6.25×10^{-4} M de azul de metileno y se completó el volumen con agua destilada hasta 25 mL, posteriormente se centrifugaron con las mismas condiciones que la prueba anterior y una vez terminada la centrifugación se tomaron las respectivas alícuotas para ser medidas en el espectrofotómetro.

III.9 Pruebas de adsorción de escoria con azul de metileno

Todas las pruebas de adsorción se colocaron en tubos Falcon de 50 mL y fueron centrifugadas en un equipo Labnet Hermle a 5 000 rpm durante 10 minutos,

después de centrifugar se tomaron las respectivas alícuotas para ser analizadas por UV-VIS a una longitud de onda de 670 nm.

III.9.1 Influencia del pH

Debido a que el pH en la disolución es un parámetro que afecta la capacidad de adsorción de los adsorbentes porque modifica la carga superficial y puede cambiar los grupos funcionales del adsorbente, así como la capacidad de ionización del adsorbato, es importante estudiar la influencia del pH sobre la remoción de azul de metileno, por lo tanto, para este experimento se colocaron aproximadamente 50 mg de escoria en 5 tubos Falcon de 50 mL, después se agregaron 20 mL de agua destilada a cada tubo y se ajustó el pH a 3, 5, 7, 9 y 11, posteriormente se agregó una alícuota de 1 mL de la disolución 6.25×10^{-4} M de azul de metileno en cada tubo, llevándose con agua destilada hasta la línea de aforo de 25 mL.

Una vez que los tubos estaban a diferentes valores de pH con la misma cantidad de escoria y concentración de azul de metileno en 25 mL, se colocaron en el multiagitador a 150 rpm por aproximadamente 1 hora. Después, las muestras se llevaron a centrifugar y se tomaron las alícuotas para ser analizadas por UV-VIS.

III.9.2 Estudio del tiempo de adsorción de azul de metileno con escoria

Es importante conocer cuándo se ha llegado al equilibrio de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato, ya que, de no dejarse el tiempo necesario, se obtendrían resultados erróneos en las pruebas, por lo tanto, para este estudio se pesaron aproximadamente 25 mg de escoria en 6 tubos Falcon de 50 mL y se agregaron 11 mL de agua destilada a cada tubo. Después a cada tubo se le ajustó el pH a 9 y se le agregó una alícuota de 1 mL de 6.25×10^{-4} M de azul de metileno llevándose a un volumen final de 12.5 mL con agua destilada.

Al tener los tubos con las mismas condiciones de pH, volumen, masa de escoria y concentración de azul de metileno, éstos se colocaron en el multiagitador a 150 rpm, cada tubo fue sometido a diferentes tiempos de contacto (10, 20, 40, 60, 90 y 180 minutos).

III.9.3 Influencia de la concentración de azul de metileno

Debido a que la concentración de adsorbato es un parámetro importante en los procesos de adsorción, ya que el mecanismo de captación del analito depende principalmente de la concentración inicial de adsorbato, se realizó un estudio de la influencia de la concentración de azul de metileno.

Para este experimento se pesaron aproximadamente 25 mg de escoria en 6 tubos Falcon de 50 mL, a cada tubo se agregaron 11 mL de agua destilada y el valor de pH se ajustó a 9, posteriormente de la disolución madre de 4.62×10^{-2} M de azul de metileno, se tomaron alícuotas de 22, 44, 88, 176, 245 y 490 μL y se colocaron en cada tubo, llevándose a la marca de 12.5 mL con agua destilada.

Después de tener los tubos con diferentes concentraciones de azul de metileno y similares condiciones de pH, masa de escoria y volumen de disolución, se colocaron en el multiagitador a 150 rpm durante 2 horas, posteriormente se centrifugaron y analizaron por UV-VIS.

III.9.4 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción describe el equilibrio que sucede a temperatura constante entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, por lo tanto, se puede obtener información relevante sobre el mecanismo que se está llevando a cabo en el proceso de adsorción.

Se realizaron dos ajustes para determinar el modelo de adsorción, el primero fue el de Langmuir y posteriormente el de Freundlich. Para determinar la isoterma de adsorción de Langmuir, se ocupó la ecuación (6), así que se graficó $1/qE$ en función de $1/c$, donde qE son los mg adsorbidos de azul de metileno entre los g de escoria, y c es la concentración al equilibrio de azul de metileno.

Mientras que para el modelo de Freundlich se ocupó la ecuación (8), graficando el $\log qE$ en función del $\log c$, donde qE sigue siendo el cociente de los mg adsorbidos de azul de metileno entre los g de escoria y c es la concentración al equilibrio de azul de metileno.

III.9.5 Influencia de la cantidad de escoria

Así como la concentración del adsorbato influye en los rendimientos de adsorción, también la escoria afecta en la capacidad de adsorción, por lo tanto, se realizó un estudio de la influencia de la cantidad de escoria en las pruebas de adsorción.

Para estudiar la influencia de la cantidad de escoria en el proceso de adsorción, se colocaron 10, 25, 50, 100 y 200 mg de escoria en tubos Falcon de 50 mL con 10 mL agua destilada y se ajustó el pH cercano a 9, posteriormente se agregó una alícuota de 2 mL de la disolución 6.25×10^{-3} M de azul de metileno y se llevó con agua destilada a 12.5 mL, luego se colocaron en el multiagitador a 150 rpm durante 2 horas, por último, se centrifugaron y analizaron mediante espectroscopía UV-VIS.

III.9.6 Influencia de la temperatura

En el caso de los colorantes, la temperatura afecta la movilidad y solubilidad de los colorantes, por lo que es importante ver cómo afecta la temperatura en las pruebas de adsorción. Para este estudio se realizaron experimentos a 15, 25 y 35 °C.

Se pesaron 25 mg de escoria y se colocaron en tubos Falcon de 50 mL con 10 mL de agua destilada, después a cada tubo se le ajustó el pH a 9, posteriormente se le agregó una alícuota de 2 mL de la disolución 6.25×10^{-3} M de azul de metileno llevándose a 12.5 mL con agua destilada.

Para el experimento a 15 °C la muestra se colocó en baño de hielo y agua, dejándose agitar a 150 rpm durante 1 hora, para el experimento a 25 °C se dejó la muestra a temperatura ambiente agitándose a 150 rpm durante 1 hora, por último, para el experimento a 35 °C el tubo se colocó, dentro de un baño María, ajustando la temperatura con ayuda de una parrilla de calentamiento y agregando hielo cuando la temperatura subía más de 35 °C, esta muestra también se agitó a 150 rpm durante 1 hora. Después del tiempo de remoción se centrifugó cada muestra para ser analizadas por UV-VIS.

III.9.7 Influencia de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación también influye en gran medida en la capacidad de adsorción, debido a que afecta la distribución del adsorbente en la disolución, por lo tanto, se realizó un estudio de la velocidad de agitación durante el proceso de adsorción.

Para llevar a cabo este experimento, se colocaron 25 mg de escoria en 3 tubos Falcon de 50 mL con 10 mL de agua destilada, después cada tubo se ajustó a pH = 9 y se agregó una alícuota de 2 mL de la disolución 6.25×10^{-3} M de azul de metileno, llevándose a 12.5 mL con agua destilada. Las muestras se agitaron durante 1 hora a 50, 150 y 200 rpm, posteriormente se centrifugaron y se analizaron por UV-VIS.

Capítulo IV

Resultados y discusión de resultados

IV.1 Resultados de la caracterización de la escoria

IV.1.1 Caracterización por ICP-OES

Se realizó una digestión parcial de la escoria. En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos por ICP-OES.

Tabla 10. Resultados de la caracterización por ICP-OES.

Analito	Digestión (mg/kg)	%DER	pH 5 (mg/L)	pH 7 (mg/L)	LD (mg/kg)
Al	16 325.06	5.77	4.00	4.59	2.5
As	4.18	19.62	<LD	<LD	2.5
Ba	581.83	4.80	83.71	82.91	1.25
Ca	54 6521.94	3.37	35 563.52	19 179.07	13.75
Cr	4 395.16	5.40	<LD	<LD	1.25
Cu	72.35	0.58	<LD	<LD	2.5
Fe	266 969.38	1.70	<LD	<LD	12.5
K	780.89	9.01	71.04	95.66	62.5
Mg	34 204.64	5.53	<LD	<LD	12.5
Ni	31.09	4.85	<LD	<LD	2.5
Pb	9.57	0.59	NR	<LD	2.5
Sb	19.73	4.87	<LD	<LD	1.25
Ti	2 601.22	5.46	<LD	<LD	1.25
V	243.38	5.10	<LD	<LD	1.25
Zn	57.41	6.48	<LD	<LD	3.75

%DER= porcentaje de desviación estándar relativa, LD= límite de detección, NR=no reportado

Los valores de digestión presentados en la Tabla 10 corresponden al promedio de las digestiones

El análisis de la digestión parcial se realizó por duplicado, en éste se observa que la mayoría de los valores porcentuales de desviación estándar relativa (DER) son menores al 10 %, en el caso del aluminio el %DER fue de 19.6 %, este valor

se encuentra cerca del límite de aceptación establecido por el Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (%DER <20 %). Como se observa todos los %DER son menores al 20 %, por lo tanto, las concentraciones obtenidas para ambos ensayos en las digestiones son similares. También se observa que los componentes principales de la escoria son calcio, hierro, magnesio y aluminio, pero que también contiene cromo, titanio y potasio en menores cantidades y trazas de cobre, níquel y antimonio. La literatura indica que estos elementos se encuentran en forma de óxidos (Piatak, 2018).

Las lixiviaciones se llevaron a cabo a pH=7 y pH=5, se eligieron estos dos valores de pH ya que el pH=7 es el valor ideal esperado para un efluente y pH 5 porque es el valor de pH más bajo que pueden tener los efluentes textiles (López & Crespi, 2015), los resultados se muestran en la Tabla 10. Se puede ver que las lixiviaciones liberan los mismos metales (calcio, bario, potasio y aluminio), pero la única diferencia es que a pH 5 se libera más calcio que a pH 7, casi el doble de calcio se lixivía debido a que sufre un ataque ligeramente más ácido.

Las pruebas de lixiviación se hicieron para conocer cuáles de los componentes de las escorias pueden ser liberados, ya que el hecho de que estén presentes en el material no quiere decir que son solubles. Los resultados demuestran que, a pesar del contenido de elementos tóxicos como cromo y las trazas de arsénico y plomo, en ningún caso se liberaron estos elementos por lixiviación, por lo tanto, la escoria puede ser utilizada sin el riesgo de contaminar los efluentes con metales pesados o elementos tóxicos.

IV.1.2 Determinación del área superficial

La muestra se sometió primero a un tratamiento de desgasificación por vacío, posteriormente se realizó el análisis superficial mediante la técnica de adsorción – desorción de N₂ en el equipo Bel Japan Minisorp II, el cual suministra cantidades conocidas de N₂, para así conocer el área superficial y el tamaño de poro.

En la Tabla 11 se observa que el área superficial de la escoria es de 3.47 m²/g con un diámetro de poro de 7.81 nm, dicha área superficial es mucho menor comparada con la del carbón activado (500 – 2 000 m²/g), sin embargo, el área

superficial no es el único factor relacionado con la capacidad adsorbente de un material, también influyen otros factores como la composición química y la afinidad por los adsorbatos (Gupta & Suhas, 2009).

Tabla 11. Resultados de la determinación de área superficial.

Área superficial (m²/g)	Diámetro de poro (nm)
3.47	7.81

Según el valor del diámetro de poro cuantificado en la escoria, ésta se clasifica como mesoporosa (2 - 50 nm); el tamaño de la molécula de azul de metileno es de aproximadamente 0.84 nm, indicando que el tamaño de las moléculas del colorante es considerablemente menor al tamaño del poro de la escoria, haciendo posible que las moléculas del colorante se alojen en los poros del material.

IV.1.3 Determinación de la carga superficial

La determinación de la carga superficial brinda información del tipo de mecanismo que pueda estar llevándose a cabo en los procesos de adsorción. A continuación, en la Figura 8 se muestra el gráfico de potencial zeta de la escoria sin activar en función del pH.

Se logra observar que a mayor pH la escoria presenta potenciales más negativos, por lo tanto, al aumentar la concentración de los OH⁻ hay una mayor interacción con la superficie del material, ocasionando una mayor carga negativa en la superficie.

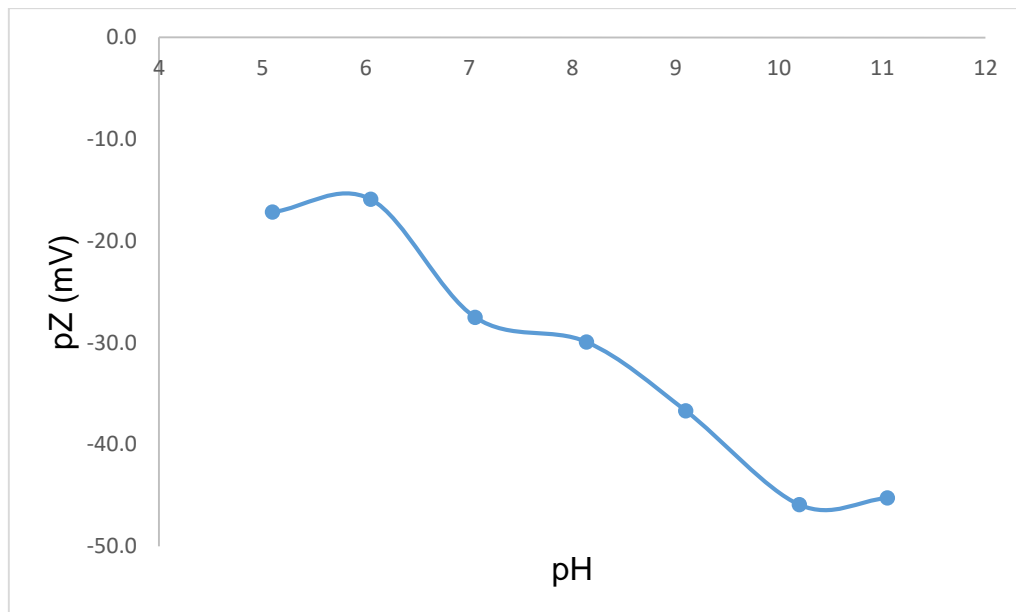


Figura 8. Gráfico de la carga superficial en función del pH (escoria sin activar).

IV.2 Resultados de la activación de la escoria

Se realizaron pruebas exploratorias de remoción de la escoria (natural) con el azul de metileno, pero los resultados de remoción no eran muy satisfactorios comparados con las pruebas de la escoria atacada con ácido clorhídrico, por lo tanto, se decidió “activar” la escoria para los futuros experimentos de adsorción.

IV.2.1 Carga superficial de la escoria activada

En la Figura 9 se compara la carga superficial de la escoria “natural” con respecto a la “activada”, se observa que la escoria activada presenta una carga superficial más negativa, alrededor de 57 mV de diferencia entre ellas, también se puede visualizar que ambos materiales tienen la misma tendencia, a ser más negativos conforme aumenta el pH.

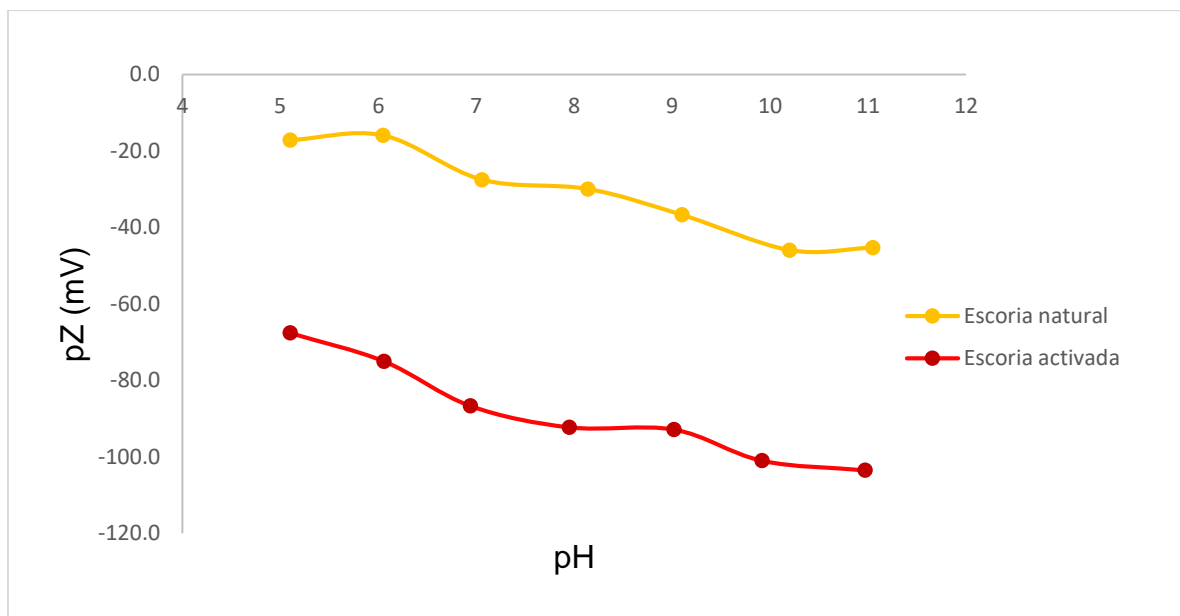


Figura 9. Gráfico de la carga superficial en función del pH de la escoria “natural” y “activada”.

IV.2.2 Caracterización ácido – base

Se decidió caracterizar ahora la escoria activada para poder identificar lo que había ocasionado una mejor remoción de colorante, por lo tanto, se realizó la titulación de la escoria activada y del lixiviado generado al realizar la activación con ácido clorhídrico.

IV.2.2.1 Titulación de la escoria activada

En la Figura 10 se puede observar la curva de titulación de la escoria activada, el pH inicial de la titulación fue cercano a 5 debido a que la escoria no se lavó lo suficiente con agua destilada después de ser activada, quedando algo de ácido en ella. Por lo tanto, lo único que se observa en la curva es la titulación de los H^+ que permanecen después de realizar el lavado.

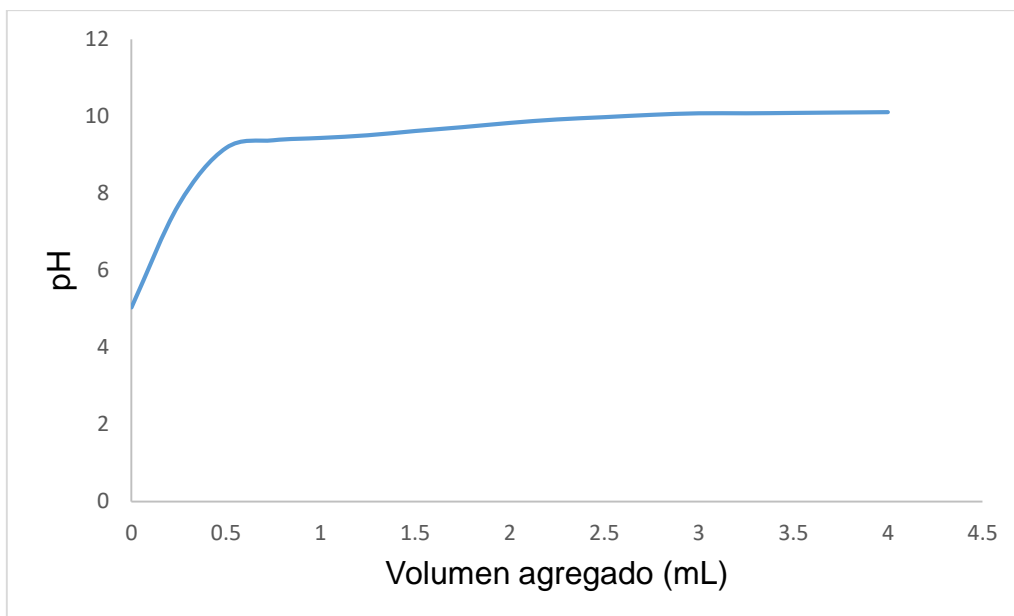


Figura 10. Curva de titulación de la escoria activada.

IV.2.2.2 Titulación del lixiviado de la activación

Por otro lado, al realizar la titulación del lixiviado se pueden observar 3 puntos de equivalencia en la curva de la Figura 11. Por lo tanto, se puede demostrar que al “activar” la escoria se están liberando especies químicas de ella.

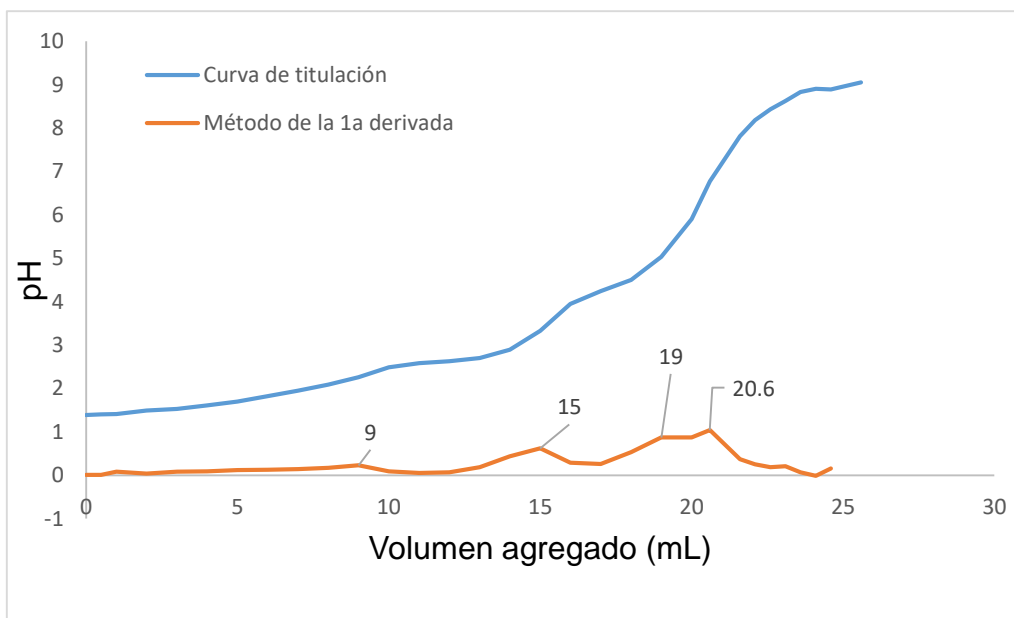


Figura 11. Curva de titulación del lixiviado.

Durante la titulación se observó la presencia de un precipitado rojizo cuando se acercaba al segundo punto de equivalencia, por lo tanto, se pensó que era debido a la presencia de Fe^{3+} , ya que el precipitado de hidróxido de hierro (III) tiene ese

color. El primer punto de equivalencia es debido a la neutralización de los protones y se alcanza aproximadamente a los 10 mL, el segundo punto de equivalencia es debido a la neutralización del Fe^{3+} y se obtiene aproximadamente a los 15 mL y finalmente, para el “tercer punto de equivalencia” no es posible determinar a qué especies corresponde, ya que se observa más de un punto de equivalencia, ya que hay especies trivalentes y divalentes que pueden estar precipitando entre pH 4 y 8.

Con base en los resultados de ICP-OES de las digestiones, se sabe que las especies que están presentes en mayor cantidad y que podrían haberse lixiviado son Ca^{2+} , hierro, Mg^{2+} y Al^{3+} , a pesar de que los resultados de lixiviación no muestran la presencia de hierro, cabe mencionar que sólo se realizaron a pH 7 y 5, mientras que la activación se realizó a un pH más ácido.

Para confirmar qué especies de hierro están presentes en el lixiviado, se realizó una prueba cualitativa con o-fenantrolina y con tiocianato de potasio, para ello, se colocaron dos tubos de ensayo con alícuotas del lixiviado y se les añadió una gota de ácido fosfórico concentrado para eliminar el color amarillento del lixiviado, por último, se añadió una pequeña cantidad de reactivo de o-fenantrolina y tiocianato de potasio, respectivamente. Los resultados obtenidos para estas pruebas fueron: la aparición de un color rojo al agregar tiocianato de potasio, esto es debido al complejo que forma el Fe^{3+} con el tiocianato, lo que implica la presencia de Fe^{3+} y al agregar o-fenantrolina se formó un complejo de color anaranjado, indicando la presencia de Fe^{2+} , sin embargo, durante la titulación del lixiviado no se observó ningún precipitado verdoso (el hidróxido de hierro (II) es un precipitado de color verde-oscuro), esto puede deberse a que la concentración de Fe^{3+} es mucho mayor que la de Fe^{2+} .

En la Tabla 12 se muestra el pH al cual comienzan a precipitar los cationes como hidróxidos con base en la concentración que puede haber en el lixiviado, por lo tanto, la primera parte del “tercer punto de equivalencia” de la Figura 11, puede deberse a la precipitación del Al^{3+} y Cr^{3+} , mientras que la parte final de este “tercer punto de equivalencia” podría deberse a la titulación de algunos cationes divalentes como el Zn^{2+} .

Tabla 12. Cálculo de precipitación de los posibles cationes presentes en el lixiviado¹.

Catión	(mg/kg)	Kps	[Catión]	pH _{in}
Al ³⁺	15 659	1.30 x10 ⁻³³	3.63 x10 ⁻⁰⁴ M	4.2
Ca ²⁺	533 485	5.50 x10 ⁻⁰⁶	8.32 x10 ⁻⁰³ M	12.4
Mg ²⁺	32 900	1.80 x10 ⁻¹¹	8.45 x10 ⁻⁰⁴ M	10.2
Zn ²⁺	54.78	1.20 x10 ⁻¹⁷	5.16 x10 ⁻⁰⁷ M	8.7
Cr ³⁺	4 200	6.30 x10 ⁻³¹	5.09 x10 ⁻⁰⁵ M	5.4
Fe ³⁺	163 765	4.00 x10 ⁻³⁸	1.83 x10 ⁻⁰³ M	2.4

Kps = constante de producto de solubilidad del hidróxido de cada catión.

Por último, se realizó la titulación conductimétrica y potenciométrica para tener mayor información y poder concluir qué especies logran liberarse al activar la escoria. En la Figura 12 se muestra la curva de titulación conductimétrica y se puede observar la presencia de 3 líneas rectas con diferentes pendientes, la primera línea recta (gris) es de pendiente negativa, y corresponde a la titulación de los protones del medio, ya que conforme se va añadiendo sosa va disminuyendo la cantidad de protones en el medio y esto se ve reflejado en la conductancia del sistema. El volumen gastado para este primer punto de equivalencia corresponde con el obtenido en la curva pHmétrica.

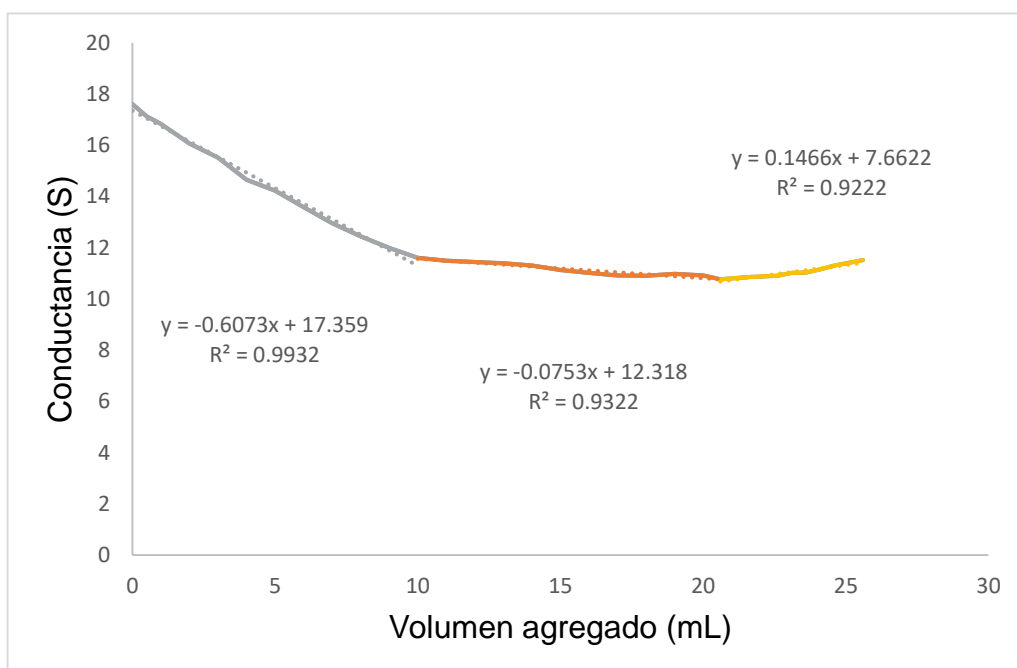


Figura 12. Curva de titulación conductimétrica del lixiviado.

¹ Los valores de la columna (mg/kg) son tomados de la Tabla 10

Después de haber agregado 10 mL de titulante, la pendiente cambió drásticamente, esto es porque ya reaccionaron todos los protones del medio y quien está ahora titulándose son las especies de hierro y los demás cationes presentes, pero aquí no se ven cambios drásticos de pendiente debido a que la conductancia está influenciada no sólo por las concentraciones de las especies, sino también por los valores de conductividad molar límite (λ_{+}^{∞}), y como no varían tanto entre estas especies, no se puede conocer cuándo se terminó de titular una especie y cuando empezó a titularse la otra. Esta recta abarca aproximadamente de los 10 a los 20 mL de sosa agregados y corresponde al segundo y “tercer punto de equivalencia” de la titulación pHmétrica.

Un nuevo cambio de pendiente se observa más o menos a partir de 20 mL de reactivo titulante añadido, y en este caso la conductancia va aumentando, esto es debido a que la sosa comienza a estar en exceso. Este volumen de 20 mL coincide con el obtenido como “tercer punto de equivalencia” en la titulación pHmétrica.

En la curva de titulación potenciométrica de la Figura 13, se observa que el potencial inicial es de 510 mV respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl (0.707 V/ENH), dicho potencial es cercano al potencial del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, lo que ayuda a confirmar la presencia de estas dos especies. Cuando se llega cerca de los 10 mL de titulante agregado, se observa que el potencial empieza a descender hasta que llega a tener una tendencia lineal hasta un volumen de titulante agregado de 15 mL, ahí se observa un cambio de pendiente, el cual se mantiene hasta llegar a los 20 mL de titulante agregado, se puede observar que la pendiente vuelve a ser cercana a cero.

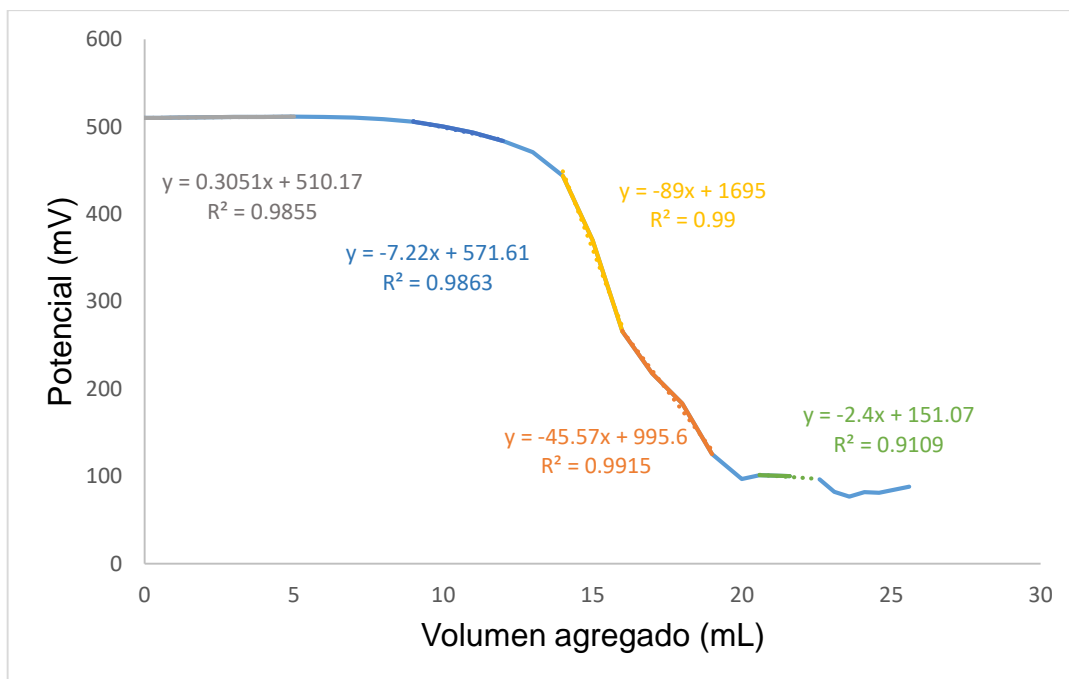


Figura 13. Curva de titulación potenciométrica del lixiviado.

Se realizó una segunda titulación del lixiviado, dando como resultado la curva de la Figura 14, en la cual se añadió un volumen mayor de titulante comparado con la primera titulación.

En este gráfico se pueden observar mayores puntos de inflexión comparado con la primera curva de titulación del lixiviado. Primero se observa la titulación de los protones del medio, posteriormente se observa el punto de equivalencia del Fe^{3+} , que es previamente corroborado por la prueba cualitativa con tiocianato de potasio. Después se distingue otro punto de equivalencia a pH 4.8, debido probablemente al Al^{3+} , ya que a pH 4 empieza a precipitar, sin embargo, después no se puede definir claramente otro punto de equivalencia por la precipitación de otros cationes como Zn^{2+} , éste precipita aproximadamente a pH 8 y es probable que en este punto de equivalencia esté mezclada la precipitación de varios cationes.

Por último, se puede identificar un punto de equivalencia al haber agregado aproximadamente 63 mL de titulante, con base en los cálculos de la Tabla 12, a este valor de pH ya empezó a precipitar el Mg^{2+} , por lo tanto, este punto de equivalencia podría deberse a la precipitación del magnesio.

La titulación se detuvo al llegar a pH 11, lo que impidió observar la precipitación del Ca^{2+} , ya que empezaría a precipitar a pH 12.

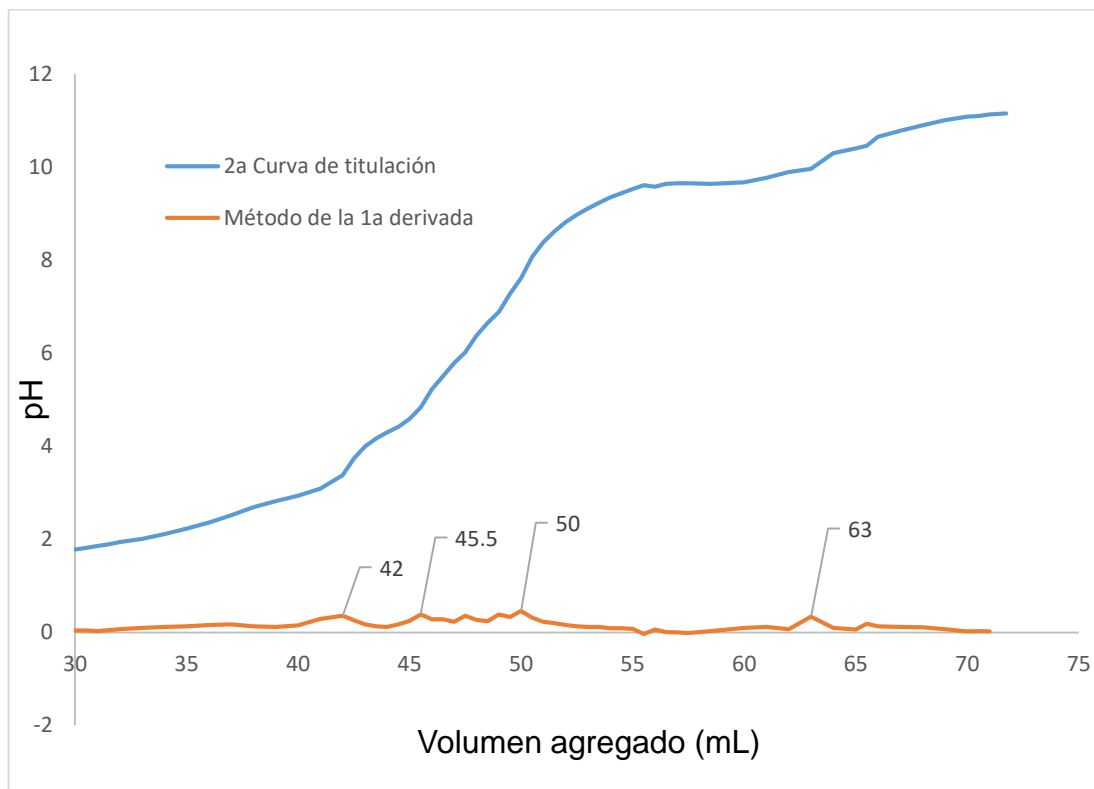


Figura 14. Curva de la segunda titulación del lixiviado.

IV.3 Resultados de los métodos de determinación cuantitativa del azul de metileno

IV.3.1 Determinación cuantitativa por polarografía

En la cuantificación del azul de metileno por polarografía, bajo las condiciones experimentales mencionadas en la Tabla 7, se obtuvo la señal de azul de metileno mostrada en la Figura 15b. y se puede corroborar con las señales presentadas en las Figuras 15a. y 16a. presentadas por (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977).

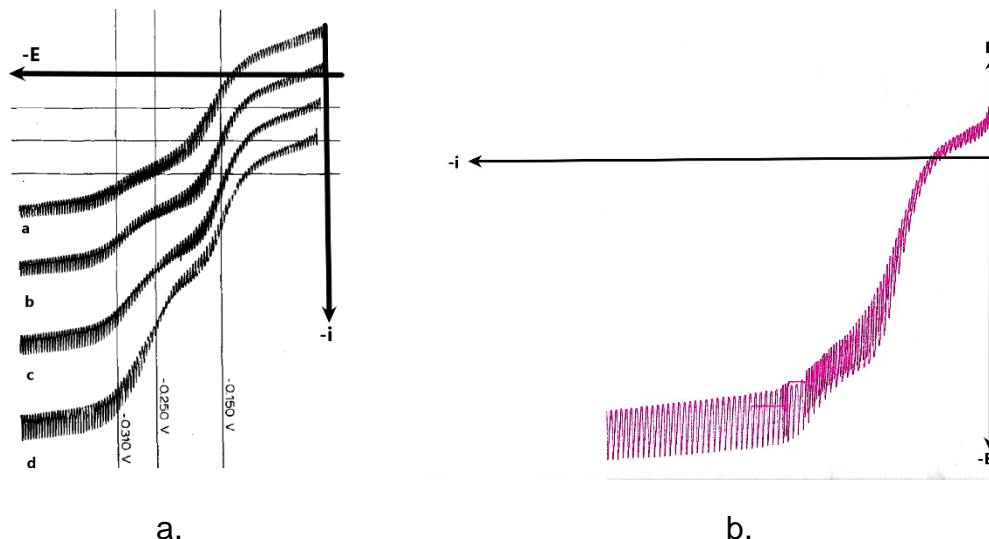


Figura 15. Polarogramas del azul de metileno.^{2,3}

En la Figura 16 se muestran el polarograma del azul de metileno que se ocupó para realizar la curva de calibración y un polarograma de (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977), donde se observan las similitudes de las señales obtenidas para el azul de metileno.

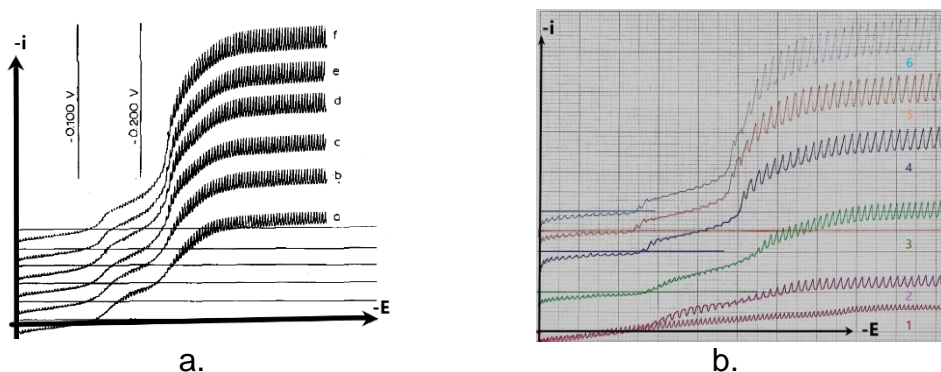


Figura 16. Polarogramas de la curva de calibración de azul de metileno.^{4,5}

En esta técnica electroquímica se puede relacionar la intensidad de corriente en función de la concentración, a través de la ecuación de Ilkovic. En la Figura 17 se muestra la curva de calibración en la cual se observa una línea recta de pendiente

² Figura 15 a. Señales de azul de metileno en polarografía clásica 7×10^{-5} M (a), 8×10^{-5} M (b), 1×10^{-4} M (c), 1.3×10^{-4} M (d) (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977)

³ Figura 15 b. Señal de azul de metileno 1.2×10^{-4} M en polarografía clásica

⁴ Figura 16 a. Señales de azul de metileno en polarografía clásica; 1.6×10^{-4} M (a), 1.9×10^{-4} M (b), 2.2×10^{-4} M (c), 2.5×10^{-4} M (d), 2.8×10^{-4} M (e), 3.1×10^{-4} M (f) (Piccardi, Pergola, & Foresti, 1977)

⁵ Figura 16 b. Señales de azul de metileno en polarografía clásica; residual (1), 2.3×10^{-4} M (2), 4.6×10^{-4} M (3), 6.8×10^{-4} M (4), 9.09×10^{-4} M (5), 1.1×10^{-3} M (6)

positiva con un coeficiente de determinación lineal igual a 0.9846, lo que confirma que en un intervalo de 1.4×10^{-6} a 2.5×10^{-5} M se tiene linealidad entre la intensidad de corriente y la concentración de azul de metileno.

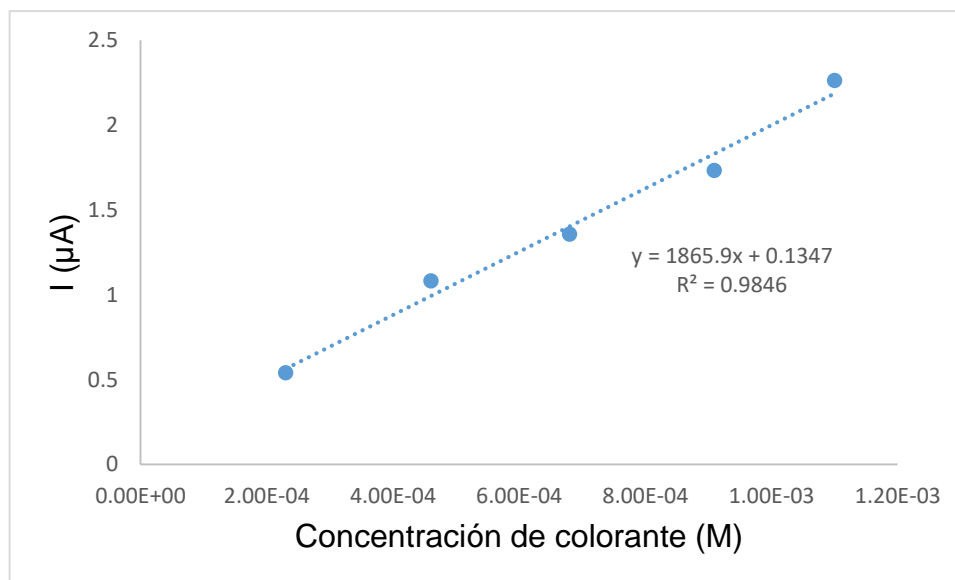


Figura 17. Curva de calibración del azul de metileno mediante Polarografía.

El colorante presenta fenómenos de adsorción sobre las gotas de mercurio (Heyrovsky, Vavricka, & Heyrovska, 1973; Wopschall & Shain, 1967), por ello las señales obtenidas no son completamente limpias y repetibles, también posee propiedades surfactantes que afectan la tensión superficial del mercurio, por lo que, dificulta la cuantificación del azul de metileno.

IV.3.2 Determinación cuantitativa por espectroscopía UV-VIS

Se puede obtener el espectro de absorción de cualquier muestra, que absorba en la zona del UV-VIS, si se hace un barrido de longitud de onda y se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda. En la Figura 18 se puede observar el máximo de absorción para el azul de metileno a una longitud de onda de 670 nm, el cual es muy similar al reportado (665 – 668 nm) por algunos autores (Whang, Huang, Hsieh, & Chen, 2009; Kassale, Barouni, Bazzaoui, & Albourine, 2015; Hasnat, et al., 2015).

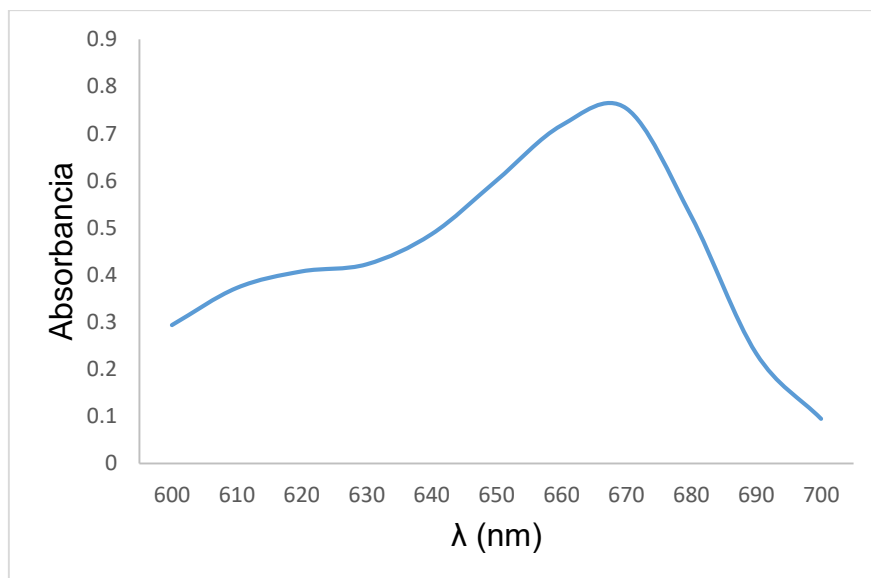


Figura 18. Espectro de absorción de azul de metileno.

En algunas ocasiones el máximo de absorción puede tener fenómenos batocrómicos o hipsocrómicos, que pueden ser ocasionados por las condiciones del entorno en el que se encuentra la sustancia, por ejemplo, cambios en la polaridad del disolvente o cambios en el pH. Por lo tanto, se realizó un barrido de longitud de onda vs absorbancia a diferentes valores de pH para verificar que el azul de metileno no presente algún efecto significativo.

En la Figura 19 se muestra el espectro de absorción del azul de metileno a diferentes valores de pH. Al tomar como referencia el espectro de absorción a pH 7, se pueden observar ligeros cambios en los demás espectros, por ejemplo, a pH básico, el máximo de absorción sufrió un efecto hipsocrómico (desplazamiento al azul) y la absorbancia disminuyó ligeramente; y a un pH ácido, el máximo de absorción se desplazó hacia longitudes de onda mayores, es decir, tuvo un efecto batocrómico.

Sin embargo, estos efectos que se registraron a diferentes valores de pH no son significativos, por lo tanto, se puede realizar esta técnica de análisis para la cuantificación del azul de metileno en un intervalo de pH 4 a 10.

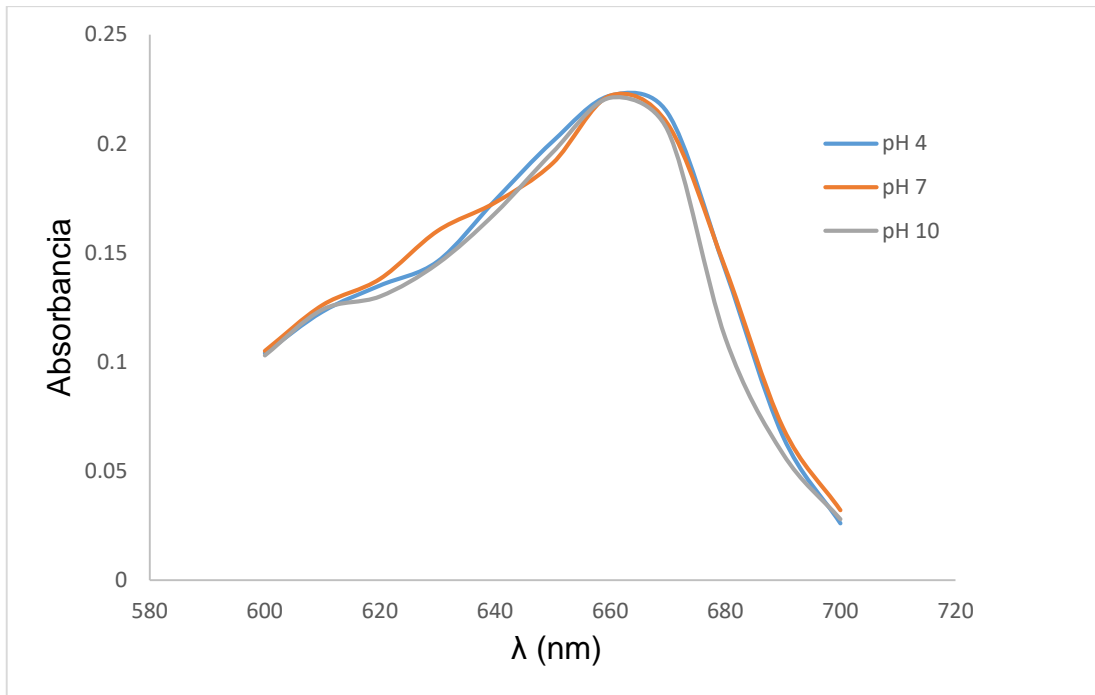


Figura 19. Espectro de absorción del azul de metileno en función del pH.

La última prueba que se realizó al azul de metileno fue la de estabilidad en función del tiempo, y al observar el gráfico de la Figura 20 queda demostrado que el azul de metileno no se degrada con el tiempo bajo condiciones ambientales de temperatura y presión.

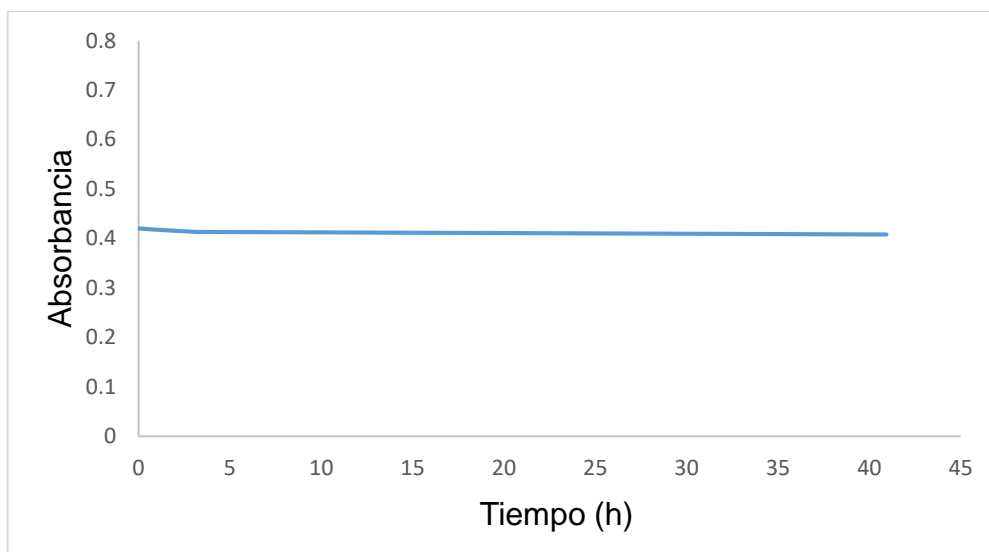


Figura 20. Gráfico de la absorbancia de azul de metileno en función del tiempo.

Con base en la ley de Lambert & Beer se puede relacionar la absorbancia y la concentración, por lo tanto, al graficar la absorbancia en función de la concentración, se obtiene la curva de la Figura 21, en la cual se observa una línea recta con pendiente positiva, con un coeficiente de determinación lineal de 0.9971, lo que confirma que en un intervalo de 1.4×10^{-6} a 2.5×10^{-5} M se tiene linealidad entre la absorbancia y la concentración de azul de metileno.

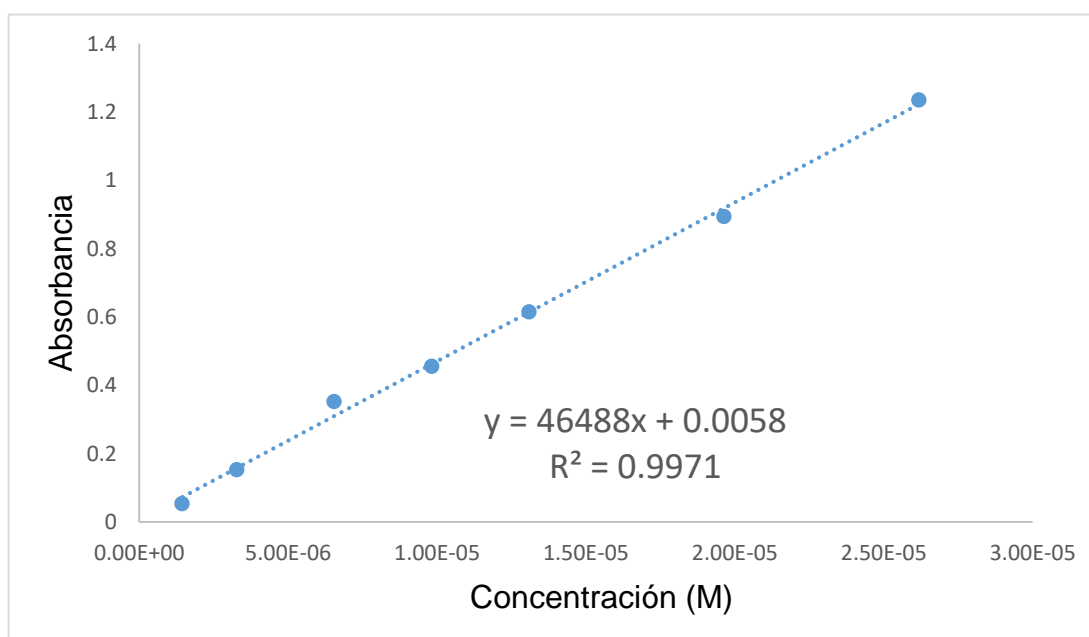


Figura 21. Curva de calibración del azul de metileno mediante espectroscopía UV-VIS.

IV.4 Resultados de la preparación de muestra para espectroscopía UV-VIS

Debido a que la escoria influye de manera considerable en los análisis de UV-VIS es necesario eliminarla de las disoluciones de adsorción para poder cuantificar el colorante remanente.

En la Tabla 13 se observa los resultados obtenidos del experimento sobre la influencia de la presencia de la escoria en las celdas de UV-VIS.

Tabla 13. Resultados de la influencia de la presencia de la escoria en las celdas de UV-VIS.

Escoria	% Error
Sedimentada	8 %
Sin sedimentar	90 %

Escoria en agua destilada, absorbancia = 0

Después de realizar los experimentos para estudiar el efecto de la presencia de la escoria en las celdas de UV-VIS, se observó que la escoria bloquea el paso de la radiación electromagnética emitida por la fuente del espectrofotómetro, ya que se obtuvieron valores de absorbancia con un error por exceso desde 8 hasta 90 %, dependiendo de la cantidad de escoria suspendida en la celda, por lo tanto, se demostró que la escoria en las celdas de borosilicato afecta considerablemente en las lecturas de absorbancia.

IV.4.1 Eliminación de escoria mediante filtración

La filtración es uno de los métodos más empleados para separar sistemas sólido-líquido, así que se realizó un estudio para ver qué tanto colorante se quedaba retenido en el material de filtración. En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para cada material.

Lamentablemente se observó que cada material retenía más del 50 % de colorante de disoluciones del orden de 1×10^{-5} M, incluso en algunas ocasiones los materiales llegaron a retener más del 80 %, la retención variaba con la velocidad en que se vaciaban las disoluciones al material de filtrado y la manera de filtrar, es decir, si se distribuía la muestra por todo el material de manera homogénea o sólo en una zona, por lo tanto, la filtración quedaba completamente descartada como método de separación.

Tabla 14. Resultados de retención de azul de metileno por filtración.

Material	Experimento 1	Experimento 2
Papel filtro	74 – 82 %	62 – 74 %
Fibra de vidrio	55 – 66 %	74 – 84 %
Embudo tipo Hirsch	84 – 97 %	87 – 92 %

Experimento 1: se agregaron diferentes concentraciones de colorante a cada material (2.5×10^{-6} – 2×10^{-5} M).

Experimento 2: se agregaron alícuotas de 5 mL de una concentración 2×10^{-5} M de colorante.

IV.4.2 Preparación de muestra por centrifugación

Después de obtener resultados desfavorables en los estudios de filtración, se optó por centrifugar las muestras. La primera prueba de centrifugación se realizó en agua destilada y los resultados se muestran en la Tabla 15.

Se puede ver que los resultados fueron favorables, ya que las absorbancias para algunos casos eran casi insignificantes, sin embargo, se observó que después de centrifugar, las muestras debían manipularse con cuidado para no agitarlas por algún movimiento brusco.

Tabla 15. Resultados de la centrifugación de la escoria en agua destilada.

Escoria (mg)	Absorbancia
9	0.001
21	0.009
47	0.002
81	0.001
155	0.018
308	0.008

Condiciones de trabajo: 5 000 rpm durante 10 min.

En la Tabla 16 se muestran los resultados de la última prueba de centrifugación que se realizó, los cuales fueron bastante aceptables en comparación con la sedimentación de la escoria, ya que se lograba reducir el error hasta un 0.7 %.

Tabla 16. Resultados de la centrifugación de la escoria en azul de metileno.

Escoria (mg)	Abs₀	Abs₁	% de Error
154	0.144	0.145	0.7 %
56	0.155	0.158	1.9 %

Abs₀ = Absorbancia de colorante antes de centrifugar; Abs₁ = Absorbancia del colorante después de centrifugar

Condiciones de trabajo: 5 000 rpm durante 10 min.

IV.5 Resultados de las pruebas de adsorción de azul de metileno con escoria

Una vez que se determinó la centrifugación como la manera de preparar las muestras, se comenzó con las pruebas de adsorción de azul de metileno con escoria.

IV.5.1 Influencia del pH

La primera prueba de adsorción se realizó a diferentes valores de pH, ya que la carga superficial se ve modificada conforme aumenta o disminuye el pH.

En la Figura 22 se graficó el porcentaje removido de colorante en función del pH, en la cual se muestra que los rendimientos de adsorción aumentan conforme incrementa el pH, sin embargo, al llegar a valores más básicos, alrededor de pH 10, los rendimientos de adsorción descendieron.

Es importante recordar que la estructura del azul de metileno tiene carga positiva, por lo tanto, una manera de poder explicar la tendencia de los rendimientos de adsorción es debido a las interacciones electrostáticas que ocurren en la superficie del material, ya que a valores de pH más ácidos hay una mayor concentración de H^+ , ocasionando que las cargas a nivel superficial sean positivas o no tan negativas, pero conforme se va aumentando el pH la concentración de H^+ va disminuyendo y los OH^- empiezan a predominar en el sistema, produciendo una mayor interacción de cargas negativas en la superficie, logrando una mejor atracción electrostática con las moléculas de colorante, sin embargo, para los valores de pH más básicos decrece la capacidad de adsorción, esto puede deberse a que a esos valores de pH el colorante a nivel molecular sufre modificaciones en su estructura, ocasionado una menor interacción con la escoria (Mills, Hazafy, Parkinson, Tutte, & Hutchings, 2011).

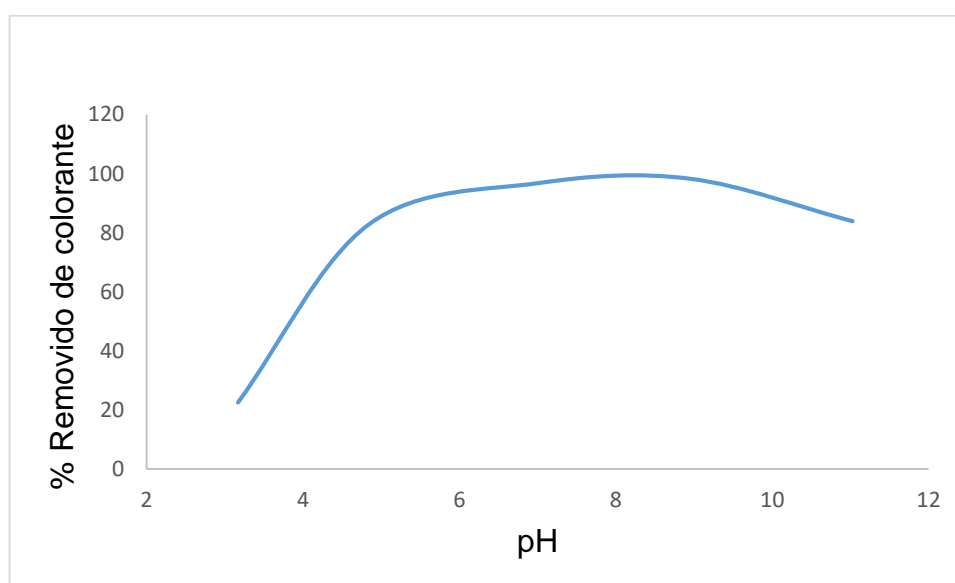


Figura 22. Gráfico de la influencia de pH en las pruebas de adsorción.

En la Figura 23 se puede observar la comparación de la carga superficial de la escoria activada con y sin colorante, en este gráfico se puede observar que la carga superficial es menos negativa después de estar en contacto con el colorante y que la diferencia de potencial entre cada escoria aumenta conforme el pH es más básico.

La disminución de la carga negativa en la superficie puede deberse al colorante, ya que al adsorberse en la superficie logra neutralizar algunas cargas negativas, ocasionando que el potencial sea menos negativo.

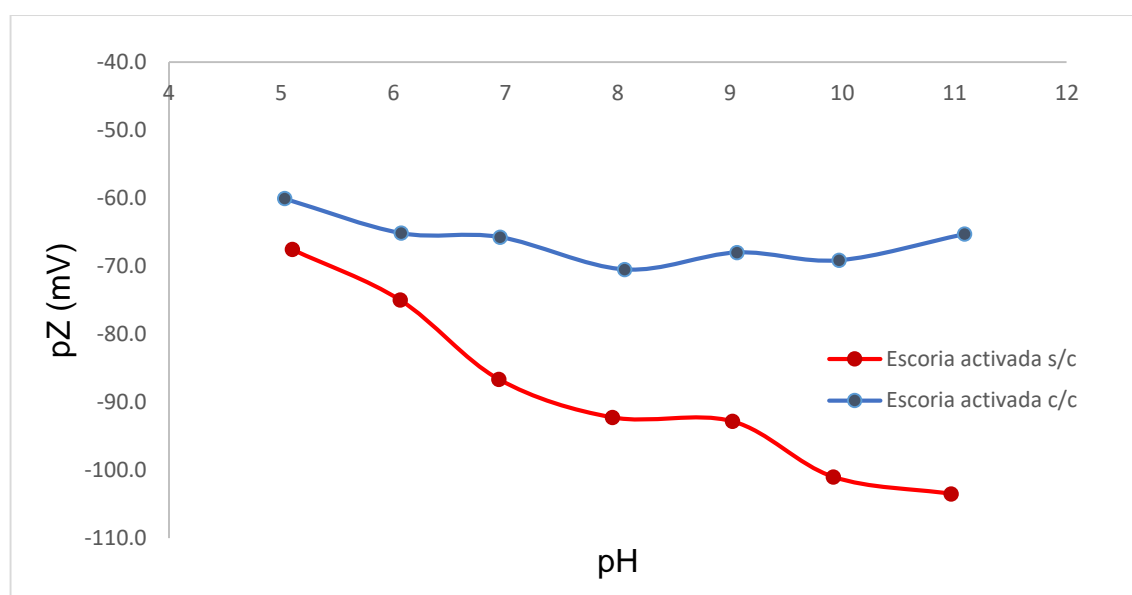


Figura 23. Gráfico de potencial zeta de la escoria activada con y sin colorante en función del pH.

IV.5.2 Estudio del tiempo de adsorción de azul de metileno con escoria

Después de identificar la zona de pH donde se obtienen los mejores rendimientos de adsorción, se realizó un estudio del tiempo de adsorción con el fin de conocer el tiempo mínimo necesario para llegar al equilibrio. En la Figura 24 se muestra el gráfico del porcentaje removido de colorante en función del tiempo, donde se puede observar que después de 1 hora el porcentaje removido se mantiene alrededor de 98 %, por lo tanto, el tiempo mínimo de contacto con el colorante es de 1 hora.

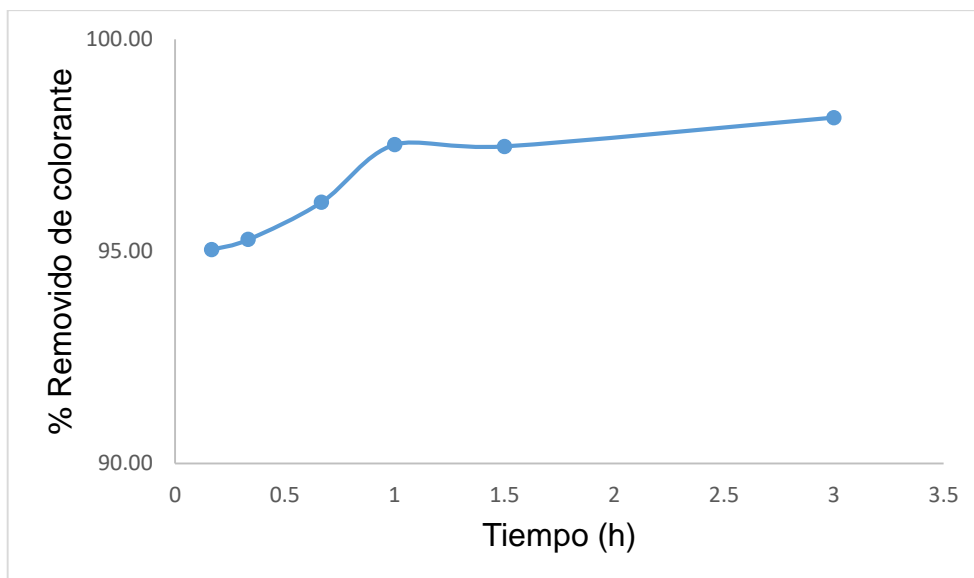


Figura 24. Gráfico de adsorción de azul de metileno con escoria en función del tiempo.

IV.5.3 Influencia de la concentración de azul de metileno

Después de conocer el pH óptimo de remoción y el tiempo mínimo requerido para llegar al equilibrio, se realizó un estudio de la influencia de la concentración de azul de metileno.

En la Figura 25 se presenta el porcentaje removido de colorante en función de la concentración de colorante inicial, en la cual se puede observar la tendencia del porcentaje removido conforme aumenta la concentración de azul de metileno, es evidente que vaya disminuyendo ya que la única variable es la concentración de azul de metileno, por lo tanto, se puede ver que los 25 mg de escoria ya no remueven más del 90 % a partir de concentraciones superiores a 3×10^{-4} M.

Sin embargo, se puede ver que para la concentración de 9×10^{-4} M el porcentaje removido aumentó en lugar de seguir disminuyendo, esto puede deberse a que la escoria no es un material muy homogéneo, por lo tanto, en esta muestra la escoria pudo haber presentado una mayor cantidad de sitios activos, lo cual generó una mejor remoción comparada con las demás muestras.

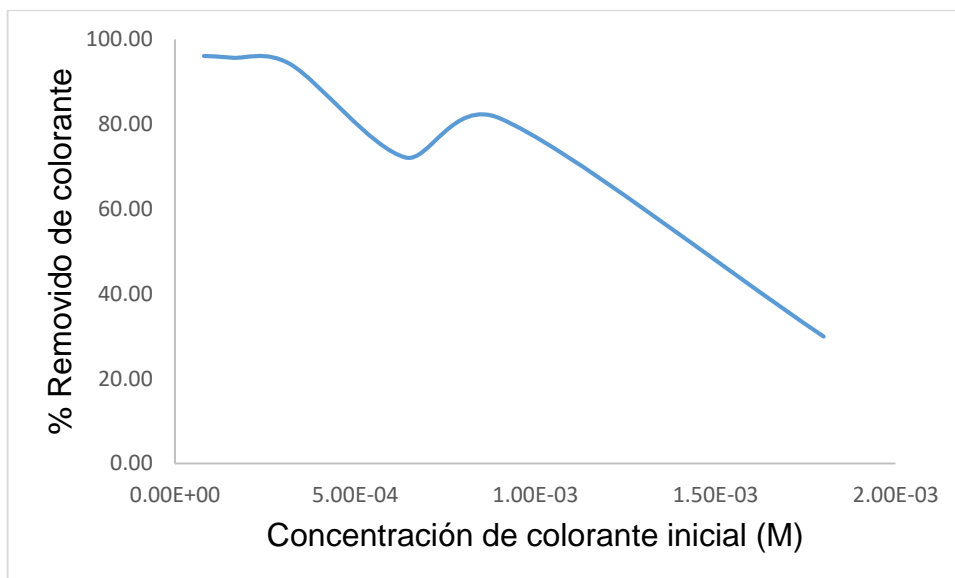


Figura 25. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la concentración de azul de metileno.

En la Figura 26 se muestra el gráfico de los mEq adsorbidos de colorante por mg de escoria en función de la concentración de colorante, del cual se puede obtener que la capacidad máxima de adsorción es alrededor de 3×10^{-7} mEq de azul de metileno por mg de escoria.

Se eliminó la muestra que dio un máximo de remoción diferente a la tendencia para la corrida naranja, logrando evidenciar la saturación de la escoria, ya que, por más colorante que se agregue al sistema ya no podrá ser adsorbido por la escoria, ya que los sitios activos ya fueron ocupados por moléculas de azul de metileno.

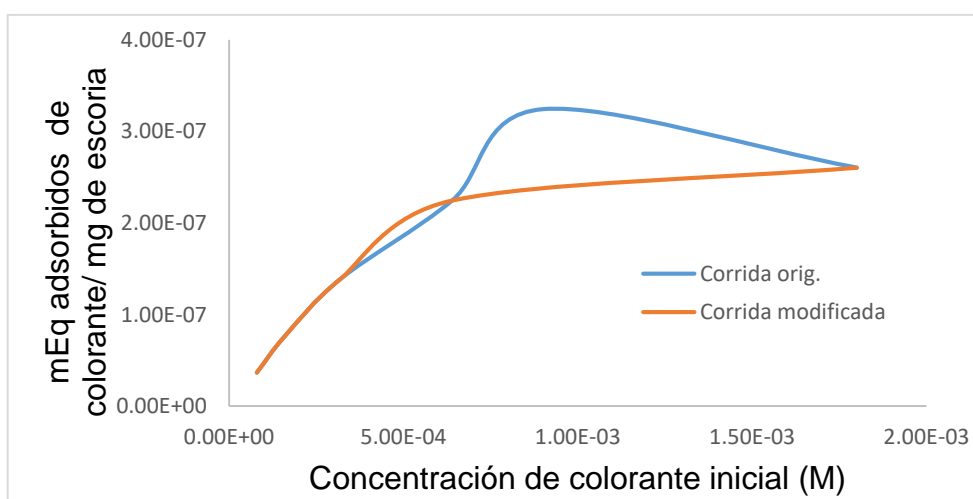


Figura 26. Gráfico de la eficiencia de la escoria en función de la concentración de colorante.

Se midió el potencial zeta de cada muestra después de estar en contacto con el colorante, al observar el gráfico de la Figura 27, no se identifica alguna tendencia lineal como se creía, ya que al estar en contacto con mayor cantidad de colorante se pretendía que el potencial fuera menos negativo, incluso se pensaba que podía llegar a presentar cargas superficiales casi neutras o incluso positivas, por lo tanto, es probable que en el mecanismo de adsorción del colorante también esté involucrado el intercambio iónico y no sólo una interacción electrostática (Gupta & Suhas, 2009).



Figura 27. Carga superficial de la escoria a diferentes concentraciones de colorante.

En la Tabla 17 se muestran los valores de pH obtenidos antes y después de realizar las pruebas de adsorción en función de la concentración de colorante.

Se observa que los valores de pH final respecto al inicial no varían más allá de 7 décimas de pH, sin importar si se remueve más del 90 % o menos del 70 %, lo que implica que el pH no sigue una tendencia en función de la concentración de colorante removido. La diferencia de los valores de pH puede deberse a procesos de adsorción químicos que involucran a los grupos hidroxilo.

Tabla 17. Valores de pH antes y después de las pruebas de adsorción en función de la concentración de colorante.

Colorante (M)	% Removido	pH inicial	pH final	Diferencia pH
8.00E-05	96.09	8.80	8.15	0.65
1.60E-04	95.66	8.60	7.90	0.70
3.20E-04	94.14	8.20	7.80	0.40
6.40E-04	72.16	9.00	8.30	0.70
9.00E-04	81.44	8.90	8.50	0.40
1.80E-03	29.99	9.50	8.85	0.65

IV.5.4 Isoterma de adsorción

Con base en los resultados obtenidos sobre la influencia de la concentración de colorante en las pruebas de adsorción, se pueden calcular los mg de colorante adsorbidos por g de escoria (q_E) y la concentración de colorante que queda al equilibrio (C_e). En la Tabla 18 se muestran los datos necesarios para realizar los ajustes de los modelos de isotermas presentados en las Figuras 28 y 29.

Tabla 18. Datos para los modelos de isotermas de adsorción.

Escoria (mg)	Colorante (M)	% Removido	mg Adsorbidos	log q_E	$1/q_E$ (g/mg)	log C_e	$1/C_e$ (L/mg)
26 3	8.00E-05	96.09	3.07E-01	1.07	8.56E-02	7.7E-04	9.98E-01
25 1	1.60E-04	95.66	6.12E-01	1.39	4.10E-02	3.5E-01	4.50E-01
27 1	3.20E-04	94.14	1.20E+00	1.65	2.25E-02	7.8E-01	1.67E-01
25 7	6.40E-04	72.16	1.85E+00	1.86	1.39E-02	1.8E+00	1.75E-02
26 6	9.00E-04	81.44	2.93E+00	2.04	9.08E-03	1.8E+00	1.87E-02
25 9	1.80E-03	29.99	2.16E+00	1.92	1.20E-02	1.8E+00	2.48E-03

Por lo tanto, al graficar el inverso de q_E en función del inverso de C_e , se obtiene una línea recta con pendiente positiva y coeficiente de determinación lineal de 0.9955, lo que implica un modelo de adsorción de tipo Langmuir, donde las moléculas de colorante forman monocapas sobre la superficie del material, además de considerar que los sitios están distribuidos de manera homogénea.

A partir de la pendiente y ordenada al origen obtenida del modelo de Langmuir, se puede obtener que la capacidad máxima de adsorción es 93.46 mg/g y la constante de Langmuir 0.15.

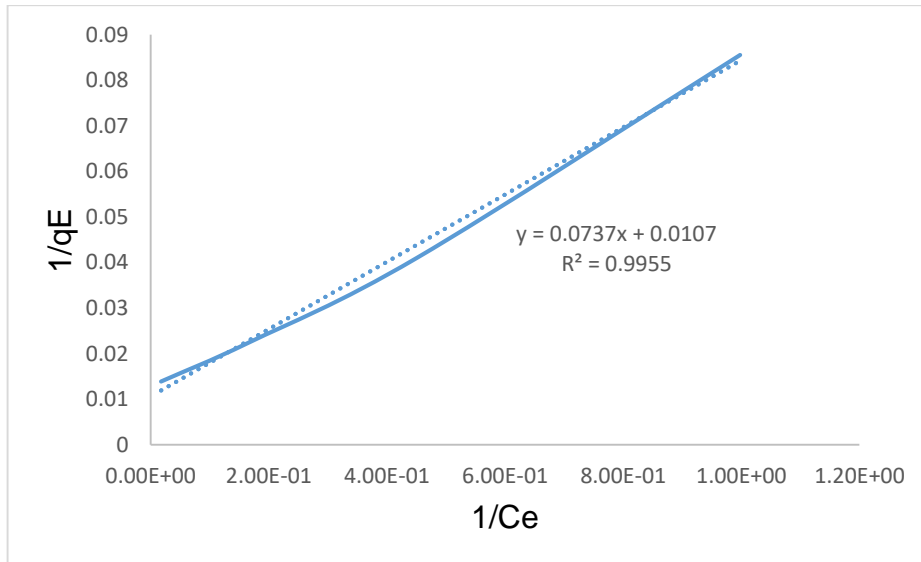


Figura 28. Gráfico de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.

Si se ocupa la ecuación 8 para ajustar al modelo de Freundlich, podemos observar que no tiene una tendencia de línea recta como cuando se ajusta al modelo de Langmuir, ya que el coeficiente de determinación lineal es 0.8854, mucho menor al de la Figura 28.

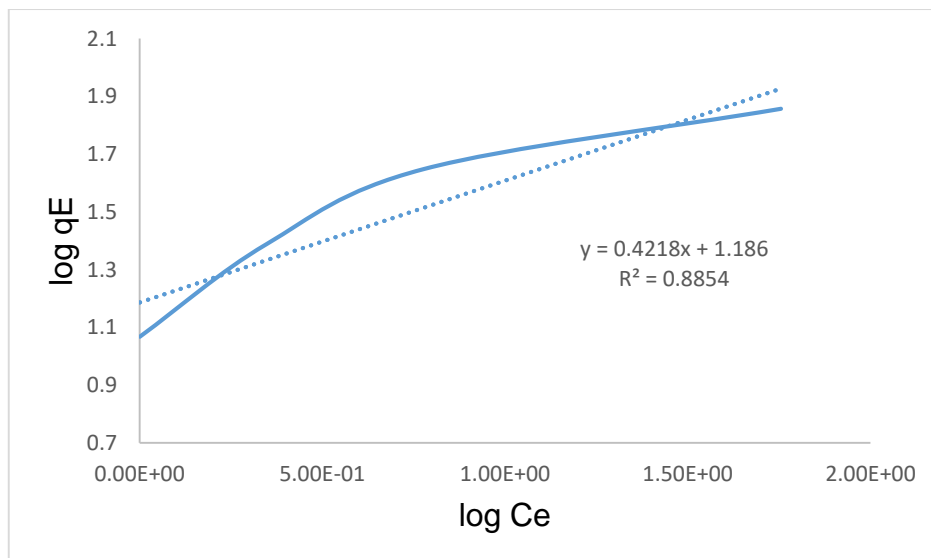


Figura 29. Gráfico de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich.

IV.5.5 Influencia de la cantidad de escoria

Posteriormente de observar la influencia de la cantidad de colorante en las pruebas de adsorción, se decidió estudiar el comportamiento al variar la cantidad de escoria en el sistema, para ello se colocaron diferentes cantidades de escoria en un volumen de 12.5 mL con azul de metileno 1×10^{-3} M a pH cercano a 9.

El efecto de la dosis de adsorbente en el proceso de adsorción se describe ampliamente en la literatura, el porcentaje de eliminación del contaminante aumenta al haber una mayor dosis de adsorbente debido al aumento de sitios disponibles para la adsorción de los contaminantes en la superficie del adsorbente, lo que implica una alta eficiencia de eliminación.

Al observar la Figura 30 se puede identificar que 50 mg es la cantidad de escoria requerida para eliminar 1×10^{-3} M de azul de metileno, ya que al agregar cantidades mayores de escoria se desperdiciaría material.

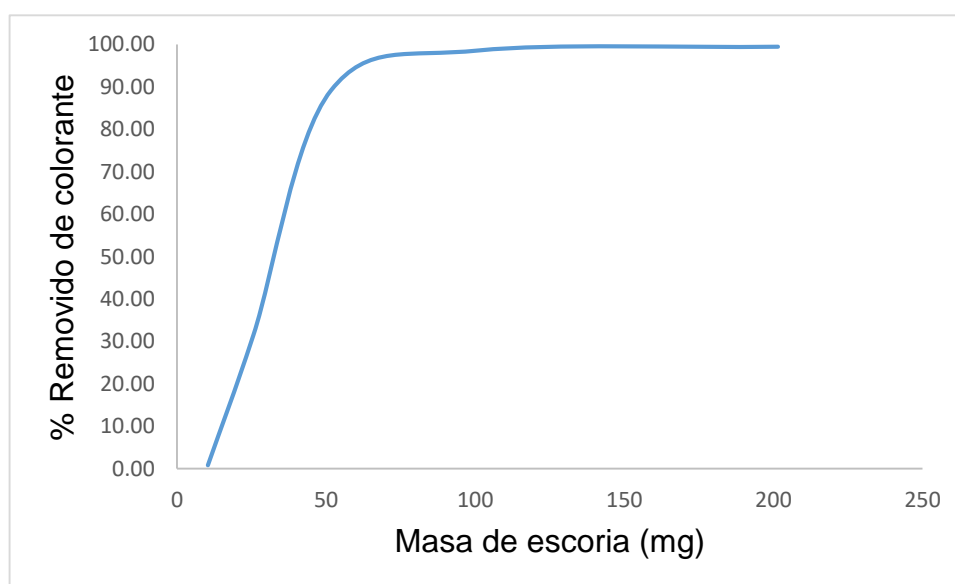


Figura 30. Gráfico de porcentaje de remoción de colorante en función de la cantidad de escoria.

A continuación, se muestra en la Figura 31 los mEq adsorbidos de colorante por mg de escoria en función de la cantidad de escoria, donde se puede identificar que la capacidad máxima de la escoria es aproximadamente 2×10^{-7} mEq de azul de metileno por mg de escoria.

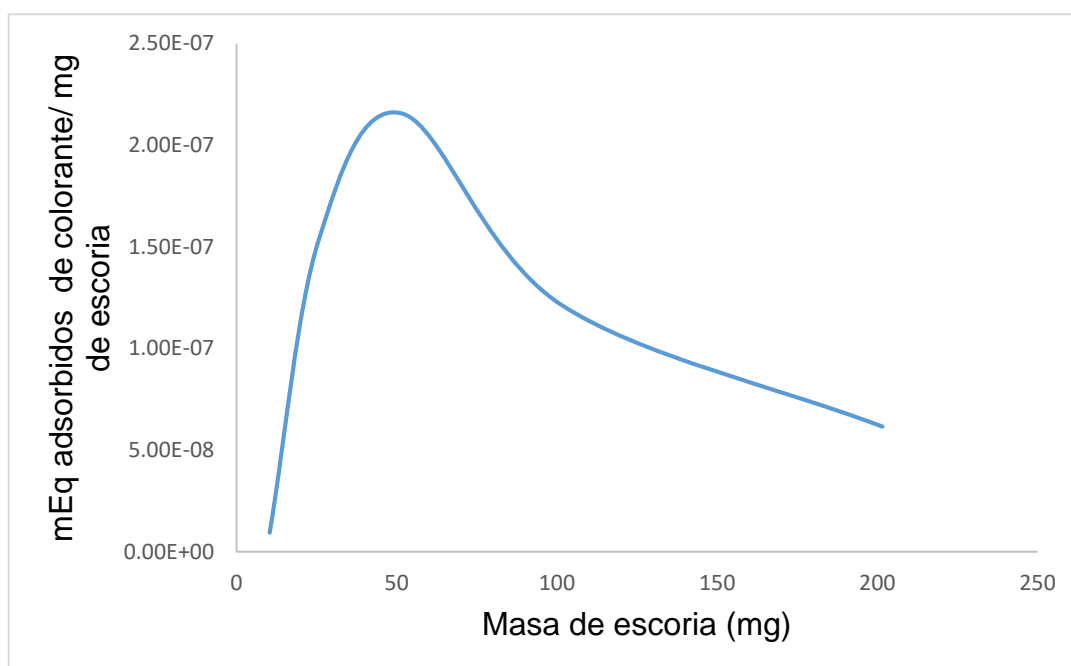


Figura 31. Gráfico de la eficiencia de la escoria en función de la cantidad de ésta.

IV.5.6 Influencia de la temperatura

Por último, se estudiaron las variables temperatura y velocidad de agitación, con este fin se modificó la cantidad de colorante, escogiendo una concentración (1×10^{-3} M de azul de metileno), para la cual se había obtenido, en otros experimentos, un porcentaje de remoción menor al 90 %, para poder observar si existía una mejora en los rendimientos de remoción de colorante, por lo tanto, al tener un volumen de 12.5 mL con una concentración de 1×10^{-3} M de colorante y 25 mg de escoria, es posible observar si hay mejoras en los rendimientos de remoción del azul de metileno al modificar la temperatura o la velocidad de agitación.

En la Figura 32 se muestra el gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la temperatura, donde se observa que el porcentaje removido es más alto a temperaturas mayores, ya que el incrementar la temperatura provoca un aumento en la cinética de adsorción y las moléculas se mueven con mayor velocidad, como si aumentara la velocidad de agitación, ocasionando mayor interacción entre las moléculas de colorante y los sitios activos.

Por otro lado, al disminuir la temperatura, a pesar de que la velocidad de las moléculas baja, los porcentajes de remoción con respecto a la temperatura

ambiente no varían mucho, ya que la agitación de la muestra al parecer es lo suficientemente favorable para que las moléculas lleguen a los sitios activos de la escoria.

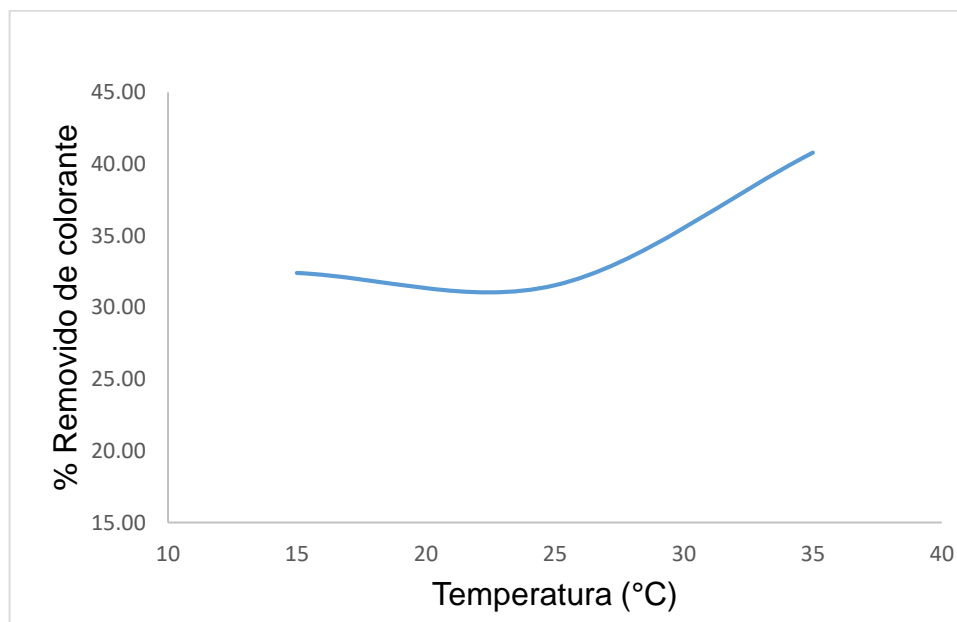


Figura 32. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la temperatura.

IV.5.7 Influencia de la velocidad de agitación

En el gráfico de la Figura 33 se muestra el porcentaje removido de colorante en función de la velocidad de agitación, donde ocurre algo similar al aumentar la temperatura, porque al incrementar la velocidad de agitación hay un mayor contacto entre las moléculas del colorante y los sitios activos de la escoria, generando un mayor grado de remoción.

Sin embargo, al reducir la velocidad de agitación, el porcentaje de remoción disminuye significativamente, esto es debido a que, la agitación es tan débil que las moléculas que llegan a los sitios activos son transportadas por difusión, lo que implica una menor probabilidad de contacto, ocasionando porcentajes bajos de remoción.

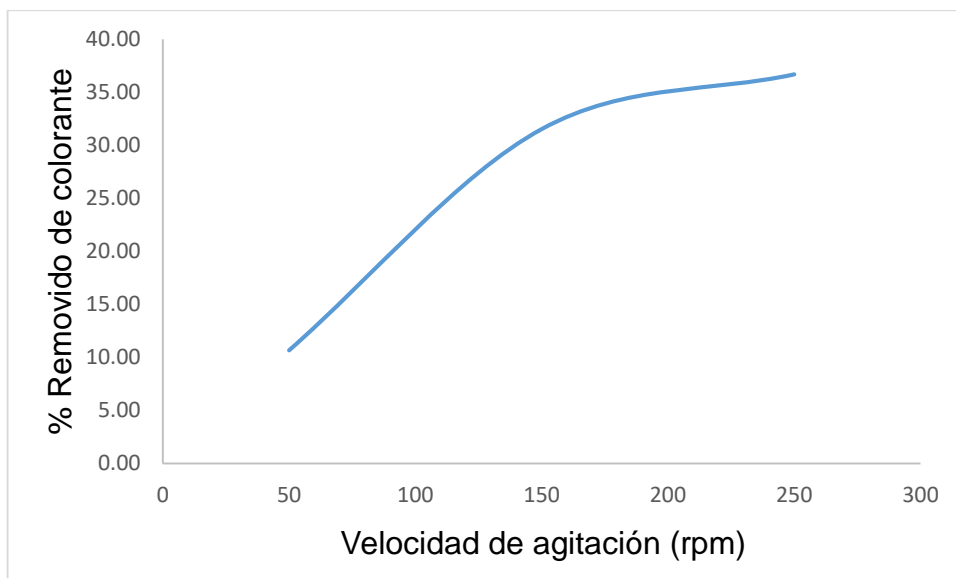


Figura 33. Gráfico de porcentaje removido de colorante en función de la velocidad de agitación.

Capítulo V

Conclusiones

La escoria proveniente de la fabricación de hierro y acero en alto horno de la industria Nardo está compuesta en su mayoría por CaO, Fe₂O₃, FeO, MgO, Al₂O₃. También posee una carga superficial negativa, que disminuye (se hace más negativa) conforme aumenta el pH.

Después de realizar una activación química a la escoria, la carga superficial se volvió (en promedio) 3 veces más negativa respecto a su forma natural.

Para cuantificar la cantidad de azul de metileno removida durante las pruebas de adsorción, se empleó la técnica espectroscópica UV-VIS, que presentó ventajas experimentales respecto a la técnica de polarografía que se tenía considerada inicialmente.

Las condiciones óptimas para la eliminación de azul de metileno en agua son las siguientes:

- ❖ Los valores de pH a los que se obtienen los mejores rendimientos de adsorción del colorante son entre 7 y 9 a 150 rpm con escoria activada y volumen de adsorbato 1:500.
- ❖ Una hora es el tiempo mínimo de contacto necesario para lograr la máxima fijación de azul de metileno con 25 mg de escoria activada en 12.5 mL de adsorbato a 150 rpm.
- ❖ A mayor cantidad de adsorbato, el porcentaje de adsorción también aumenta, logrando eliminar hasta un 94 % de colorante en una disolución $\leq 3 \times 10^{-4}$ M a 150 rpm durante 1 hora con 25 mg de escoria activada en una relación 1:500 sorbente/volumen de adsorbato.
- ❖ De una disolución 1×10^{-3} M se logró remover hasta un 90 % de colorante con 50 mg de escoria activada en un volumen de 12.5 mL a 150 rpm durante 1 hora.
- ❖ Se obtuvieron buenos rendimientos de adsorción a temperatura ambiente, pero se observó que al aumentar la temperatura a 35 °C la capacidad de adsorción era mayor, mientras que, a temperaturas menores a 25 °C, los rendimientos eran similares a los obtenidos a temperatura ambiente.

- ❖ Se observaron porcentajes de remoción altos realizando los experimentos a 150 rpm, aunque, posteriormente se observó que al aumentar la velocidad de agitación se incrementa la capacidad de adsorción, mientras que al disminuirla, la capacidad de adsorción también disminuía.

Las isothermas obtenidas mostraron que la adsorción del azul de metileno sigue el modelo de Langmuir, donde se forma una monocapa de colorante sobre la superficie de la escoria activada. Uno de los mecanismos mediante el cual se lleva a cabo la adsorción en dicha monocapa es mediante la interacción electrostática, ya que la carga superficial de la escoria activada aumenta después de la adsorción del colorante, pero también se pueden estar llevando mecanismos químicos involucrando OH^- del medio para enlazar el colorante sobre la escoria.

Bibliografía

- Amuda, O., Giwa, A., & Bello, I. (2007). Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174 - 181.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara, N., & Suman, D. (2005). Decolourization of industrial effluents - Available Methods and Emerging Technologies- A Review. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4(4), 245 - 273.
- Attallah, M., Ahmed, I., & Hamed, M. (2013). Treatment of industrial wastewater containing Congo red and naphthol green B using low-cost adsorbent. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(2), 1106 - 1116.
- Ballester, A., Sancho, J., & Verdeja, L. (2003). *Metalurgia extractiva: Procesos de obtención* (Vol. 2). España: Síntesis.
- Benkhaya, S., Harfi, S., & Harfi, A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *J. Envir. Eng. Sci.*, 3(3), 311 - 320.
- Berneth, H. (2008). Azine Dyes. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Bhattacharyya, K., & Sarma, A. (2003). Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes Pigments*, 57(3), 211 - 222.
- Brown, M., & De Vito, S. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23(3), 249 - 324.
- Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 - 319.
- Cai, J., Cui, L., Wang, Y., & Liu, C. (2009). Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *J. Environ. Sci.*, 21(4), 534 - 538.
- CANACERO. (2006). Cámara Nacional de la Industria de Hierro y el Acero en México. México: SEMARNAT.
- Carrot, P., Ribeiro, M., & Roberts, R. (1991). Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and Surfaces*, 58(4), 385 - 400.
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica* (2a ed.). México: Addison Wesley Longman.
- Chen, Y., Jiang, W., Jiang, L., & Ji, X. (2012). Treatment of dyeing wastewater by activated carbons derived from municipal sewage sludge. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 31(4), 585 - 590.
- Cheng, M., Ma, W., Li, J., Huang, Y., & Zhao, J. (2004). Visible-Light-Assisted Degradation of Dye Pollutants over Fe (III)-Loaded Resin in the Presence of H₂O₂ at Neutral pH values. *Environ. Sci. Technol.*, 38(5), 1569 - 1575.
- Chiou, C., Chang, C., Chang, C., Shie, J., & Chen, Y. (2006). Mineralization of reactive black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 62(5), 788 - 795.

- Chung, K., & Cerniglia, C. (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research*, 277(3), 201 - 220.
- Comisión Nacional del Agua. (2011). *Estadísticas del agua en México* (Vol. Marzo). México: SEMARNAT.
- Comisión Nacional del Agua. (2012). Agua. En *Informe de la situación del medio ambiente en México*. México: SEMARNAT.
- Comisión Nacional del Agua. (2012). *Atlas del agua en México*. México: SEMARNAT.
- Corp., B. M. (2015). *US Patente n° 6.595.036*.
- De Moraes, S. G., Freire, R. S., & Duran, N. (2000). Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40(4), 369 - 373.
- Devi, P., & Saroha, A. (2017). Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. *Science of the Total Environment*, 578, 16 - 33.
- Dogan, D., & Turkdemir, H. (2005). Electrochemical oxidation of textile dye indigo. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 916 - 923.
- Dönbak, L., Rencuzogullari, E., Topaktas, M., & Sahin, G. (2006). A Biomonitoring Study on the Workers from Textile Dyeing Plants. *Genetika.*, 42, 613 - 618.
- Drumond, F., Rodrigues, G., Anastácio, E., Carvalho, J., Boldrin, M., & Palma, D. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing* (pp. 151 - 176).
- Duester, L., Brinkmann, C., Ternes, T., & Heininger, P. (2016). Commentary (Comment on Copper metallurgical slags - Current knowledge and Fate). *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 434 - 437.
- FAO-Aquastat. (2012). *Sistema de Información sobre el Uso del Agua en la Agricultura y el Medio Rural de la FAO*. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Recuperado el 25 de Noviembre de 2018, de <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html>
- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal.*, 156, 2 - 10.
- Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2000). Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Qual. Res. J. Can.*, 35(1), 95 - 111.
- Golder, A. K., Samanta, A. N., & Ray, S. (2006). Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent-sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation. *Chem. Eng. J.*, 122, 107 - 115.
- Gupta, V. K., Ali, I., Suhas, & Mohan, D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 257 - 264.

- Gupta, V., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313 - 2342.
- Gupta, V., Srivastava, S., & Mohan, D. (1997). Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Optimization, and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Activated Carbon and Activated Slag. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(6), 2207 - 2218.
- Habashi, F. (1989). *Principles of extractive metallurgy: pirometalurgy* (Vol. 3). Coudad, Inglaterra: Gordon and Breach Science Publisher.
- Hai, F., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 37(4), 315 - 377.
- Hasnat, M., Safwan, J., Islam, M., Rahman, Z., Karim, M., Pirzada, T., . . . Rahman, M. (2015). Electrochemical decolorization of Methylene blue at Pt electrode in KCl solution for environmental remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 787 - 791.
- Heyrovsky, M., Vavricka, S., & Heyrovska, R. (1973). Adsorption in polarographic reversible electrode reactions. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 46, 391 - 398.
- Higgins, R. (1967). Metalurgía Física Aplicada. En *Ingeniería Metalúrgica* (Tercera ed., Vol. 1). D. F.: Continental.
- Holkar, C., Jadhav, A., Pinjari, D., Mahamuni, N., & Pandit, A. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351 - 366.
- Huanosta Guitierrez, T. (2009). *Tesis de maestría*. Aprovechamiento de escorias como adsorbentes y catalizadores para remover fenol. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hubbe, M., Beck, K., O' Neal, W., & Sharma, Y. (2012). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems a review. 2. Dyes. Dye biosorption. *BioResources*, 7(2), 2592 - 2687.
- Husain, Q. (2006). Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: a review. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 26(4), 201 - 221.
- INEGI. (2014). *La industria textil y del vestido en México 2014*. México: INEGI.
- INEGI. (2015). *Sector Industrial Textil*. México: INEGI.
- ISO 9277. (2010). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method. *International Organization for Standardization*, 1 - 30.
- Kace, J., & Linford, H. (1975). Reduced cost flocculation of a textile dyeing wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 1971.

- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.*, 4, 22 - 26.
- Kassale, A., Barouni, K., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Kinetics and Modeling of the adsorption of methylene blue by the grafted cotton. *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A*, 5(2), 1205 - 1216.
- Kim, T., Park, C., Yang, J., & Kim, S. (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 112(1 - 2), 95 - 103.
- Kuhad, R. C., Sood, N., Tripathi, K. K., Singh, A., & Ward, O. P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185 - 213.
- Lee, J., Choi, S., Thiruvenkatachari, R., Shim, W., & Moon, H. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196 - 203.
- Lee, J., Kim, J., Chang, Y., & Chang, Y. (2009). Steel dust catalysis for fenton-like oxidation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 222 - 230.
- Li, Y. (1999). The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *Waste Management*, 19((7-8)), 495 - 502.
- Liang, T., & Wang, L. (2015). An environmentally safe and nondestructive process for bleaching birch veneer with peracetic acid. *J. Clean. Prod.*, 92, 37 - 43.
- Liu, C., Wu, J., Chiu, H., Suen, S., & Chu, K. (2007). Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. *Water Research*, 41, 1491 - 1500.
- López, V., & Crespi, M. (2015). *Gestión de los efluentes de la industria textil*. Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de la Universidad Politécnica de Cataluña, Proyecto de mejora de las economías regionales y desarrollo local. Argentina: Instituto Nacional de Tecnología Industrial.
- Mathur, N., Krishnatrey, R., Sharma, S., & Sharma, K. (2003). Toxic effects of textile printing industry effluents on liver and testes of albino rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 71, 453 - 457.
- Mercado Borrayo, B. (2013). *Tesis de doctorado*. Remoción de boro y arsénico presentes en altas concentraciones en agua mediante escorias metalúrgicas. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mercado, B. M., Schouwenaars, R., Litter, M. I., Montoya, C. V., & Ramírez, R. M. (2014). Metallurgical Slag as an Efficient and Economical Adsorbent of Arsenic. En S. Ahuja (Ed.), *Water Reclamation and Sustainability* (págs. 95 - 114). Elsevier.
- Mercado, B., González, J., Ramírez, R., & Schouwenaars, R. (2018). Valorization of Metallurgical Slag for the Treatment of Water Pollution: An Emerging

- Technology for Resource Conservation and Re-utilization. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), 50 - 67.
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2012). Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead and zinc from aqueous solutions. *Clean Techn. Environ. Policy*, 14(5), 845 - 855.
- Mills, A., Hazafy, D., Parkinson, J., Tutte, T., & Hutchings, M. (2011). Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes and Pigments*, 88(2), 149 - 155.
- Mishra, A., & Bajpai, M. (2006). The flocculation performance of Tamarindus mucilage in relation to removal of vat and direct dyes. *Bioresour. Technol.*, 97, 1055 - 1059.
- Mishra, A., Bajpai, M., & Pandey, S. (2006). Removal of dyes by biodegradable flocculants: a lab scale investigation. *Sep. Sci. Technol.*, 41, 598 - 593.
- Mongay, C., & Cerda, V. (1974). VI/ A Britton-Robinson Buffer of Known Ionic Strength. *Annali di Chimica*, 64, 409 - 412.
- Moore, S., & Ausley, L. (2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, 12, 585 - 601.
- Morrall, F. R., Jimeno, E., & Molera, P. (1982). *Metalurgia General*. España: Reverté.
- Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2004). Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes Pigments*, 63(3), 315 - 321.
- Nassar, M., & Geundi, M. (1991). Comparative Cost of Colour Removal from Textile Effluents Using Natural Adosrbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 50, 257 - 264.
- NTP. (2008). Toxicology and carcinogenesis studies of methyelen blue trihydrate in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). *Natl Toxicol Program Tech Rep Ser*, 540, 1 - 224.
- O' Neil, M. J., Heckelman, P. E., Koch, C., & Roman, K. J. (2006). *The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. Whitehouse Station (NJ): Merck & Co., Inc.
- Ogugbue, C., & Sawidis, T. (2011). Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by Aeromonas hydrophila Isolated from Industrial Effluent . *Biotechnology Research International*, 1 - 11.
- Oz , M., Lorke , D., Hasan, M., & Petroianu , G. (2011). Cellular and molecular actions of Methyelen Blue in the nervous system. *Med Res Rev*, 31, 93 - 117.
- Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation test. *Chemosphere*, 15(4), 479 - 491.

- Paul, S., Chavan, S., & Khambe, S. (2012). Studies on characterization of textile industrial wastewater in solapur city. *In. J. Chem. Sci.*, 10(2), 635 - 642.
- Pavan, F., Mazzocato, A., & Gushikem, Y. (2008). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, 99, 3162 - 3165.
- Piatak, N. M. (2018). Environmental Characteristics and Utilization Potential of Metallurgical Slag. En *Environmental Geochemistry* (2a ed., págs. 487 - 519). Elsevier.
- Piccardi, G., Pergola, F., & Foresti, M. (1977). A detailed analysis of the polarographic behaviour of methylene blue in phosphate buffer on mercury. *J. Electroanal. Chem.*, 84, 235 - 253.
- Quiñones, L. (24 de julio de 2018). Los bosques se pasean por las pasarelas de la moda. *Noticias ONU*. Recuperado el Diciembre de 2018, de <https://news.un.org/es/story/2018/07/1438312>
- Ramsay, J., & Nguyen, T. (2002). Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. *Biotechnol. Lett.*, 24, 1757 - 1761.
- Roa, S. (2006). Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. En *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Amsterdam: Elsevier.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247 - 255.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77(3), 247 - 255.
- Rozada, F., Otero, M., Morán, A., & García, A. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresour. Technol.*, 99(14), 6332 - 6338.
- Sabnis, R., Ross, E., Köthe, J., Naumann, R., Fischer, W., Mayer, W., . . . Wilson, C. (2009). Indicator reagents. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 9 - 53). Weinheim, Germany: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Salony, Mishra, S., & Bisaria, V. (2006). Production and characterization of laccase from *Cyathus bulleri* and its use in decolourization of recalcitrant textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 71(5), 646 - 653.
- Schirmer, R., Adler, H., Pickhardt, M., & Mandelkow, E. (2011). Lest we forget you - methylene blue... *Neurobiol Aging*, 32(12), 2325.e7 - 2325.e16.
- Thirumurugan, A., Harshini, E., Deepika Marakathanandhini, B., Rajesh Kannan, S., & Muthukumar, P. (2017). Catalytic Degradation of Reactive Red 120 by Copper Oxide Nanoparticles Synthesized by *Azadirachta indica*. En M.

- Prashanthi, R. Sundaram, A. Jeyaseelan, & T. Kaliannan, *Bioremediation and Sustainable Technologies for Cleaner Environment* (págs. 95 -102). Springer.
- Tsai, T., Kao, C., & Hong, A. (2009). Treatment of tetrachloroethylene-contaminated groundwater by surfactant-enhanced persulfate/BOF slag oxidation-A laboratory feasibility study. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 571 - 576.
- U.S. EPA. (1997). Method 6010C, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Environmental Protection Agency*, 2(1), 1 - 19.
- U.S. EPA. (2007). Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. *United States Environmental Protection Agency, Revision 1*(February), 1- 30.
- Vadivelan, V., & Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interf. Sci.*, 279, 90 - 100.
- Van Oss, H. G. (2018). Iron and steel slag. *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2018*, 42,86.
- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. *Advances in Treating Textile Effluent*, 91 - 116.
- Whang, T. J., Huang, H. Y., Hsieh, M. T., & Chen, J. (2009). Laser-Induced Silver Nanoparticles on Titanium Oxide for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Int. J. Mol. Sci.*, 10, 4707 - 4718.
- Wopschall, R., & Shain, I. (1967). Adsorption Characteristics of the Methylene blue System Using Stationary Electrode Polarography. *Analytical Chemistry*, 39(13), 1527 -1534.
- Wopschall, R., & Shain, I. (1967). Adsorption Characteristics of the Methylene Blue System Using Stationary Electrode Polarography. *Analytical Chemistry*, 39(13), 1527 - 1534.
- Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., & Luo, S. (2010). Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge. *J. Environ. Sci.*, 22, 675 - 680.
- Yue, Q., Gao, B., Wang, Y., Zhang, H., Sun , X., Wang, S., & Gu, R. (2008). Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 152, 221 - 227.
- Zhang, F., Knapp, J., & Tapley, K. (1999). Decolourisation of cotton bleaching effluent with wood rotting fungus. *Water Res.*, 33(4), 919 - 928.
- Zhao, X., & Hardin, I. (2007). HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*. *Dyes and Pigments*, 322 - 325.